

Correction du TD d'entraînement

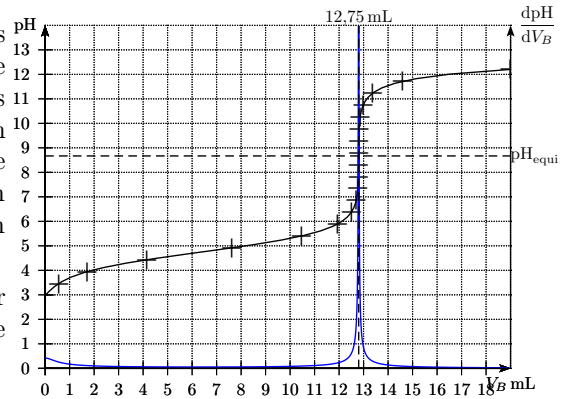
I Titrage de l'acide acétique d'un vinaigre

Le vinaigre est obtenu par fermentation acétique, soit d'une solution aqueuse d'éthanol (vinaigre d'alcool), soit d'un vin (vinaigre de vin). La fermentation est effectuée par des bactéries, qui oxydent l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, aussi appelé acide acétique.

La base conjuguée de l'acide éthanóïque est l'ion éthanóate CH_3CO_2^- , de $\text{p}K_A = 4,75$. On étudie un vinaigre d'alcool du commerce, dont le pH vaut 2,6. Afin de doser l'acidité de ce vinaigre, on prépare tout d'abord une solution aqueuse contenant 10,0 mL du vinaigre dans 200,0 mL d'eau.

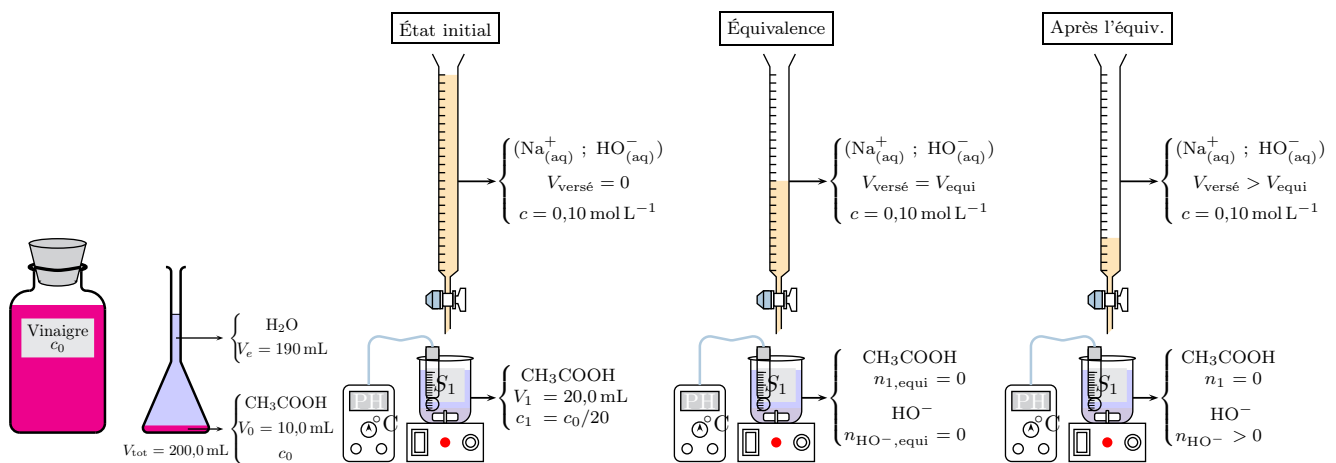
Un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de cette solution diluée est placée dans un bécher, dans lequel on place deux électrodes pour la mesure du pH. De l'eau est ajoutée pour obtenir l'immersion dans les électrodes. Une solution aqueuse de soude NaOH de concentration $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est placée dans une burette. Le dosage consiste à verser progressivement cette solution dans le bécher, tout en suivant l'évolution du pH. La figure ci-contre montre le pH en fonction du volume V de solution de NaOH versé.

L'équivalence est repérée par le saut de pH, qui se produit pour un volume versé $V_{\text{eq}} = 12,75 \text{ mL}$ (volume pour lequel la dérivée du pH en fonction de V est maximale).



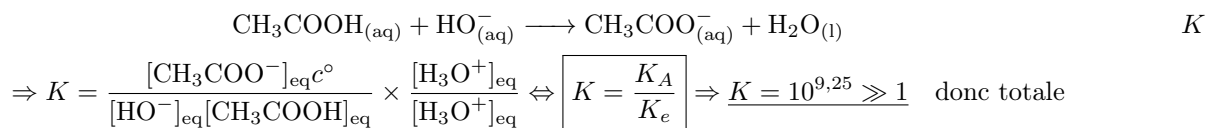
- 1) Faire des schémas des différentes étapes en notant les quantités et concentrations importantes.

Réponse



- 2) Écrire la réaction de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec HO^- . Calculer sa constante d'équilibre et commenter.

Réponse



- 3) Calculer le nombre de moles d'acide éthanóïque dans la solution diluée dosée, puis la concentration en acide éthanóïque dans le vinaigre non dilué.

Réponse

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Initial	$\xi = 0$	$c_1 V_1$	0	0	excès
Interm.	ξ	$c_1 V_1 - \xi$	$cV - \xi$	ξ	excès
Équivalence	$\xi = \xi_{\text{eqv}}$	$c_1 V_1 - \xi_{\text{eqv}}$	$cV_{\text{eqv}} - \xi_{\text{eqv}}$	ξ_{eqv}	excès

À l'équivalence, on a introduit $n_{\text{HO}^-, \text{eqv}} = cV_{\text{eqv}} = 1,275 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'hydroxyde, et on a consommé en totalité les deux produits, soit ici

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{eqv}} = n_{\text{HO}^-, \text{eqv}} \Leftrightarrow c_1 = \frac{n_{\text{eq}}}{V_1} \Rightarrow c_1 = 6,375 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

De plus,

$$c_0 = 20c_1 \Rightarrow c_0 = 1,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



- 4) Calculer la masse d'acide éthanóique pour 100 g de vinaigre. On donne les masses molaires :

$$M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réponse

En supposant que le vinaigre a une densité de 1,

$$m = Mn_1 = CV_1M \quad \text{avec} \quad \begin{cases} CV_1 = 1,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

A.N. : $m = 7,7 \text{ g} = 77\%$



- 5) Calculer les concentrations de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de CH_3CO_2^- dans le vinaigre.

Réponse

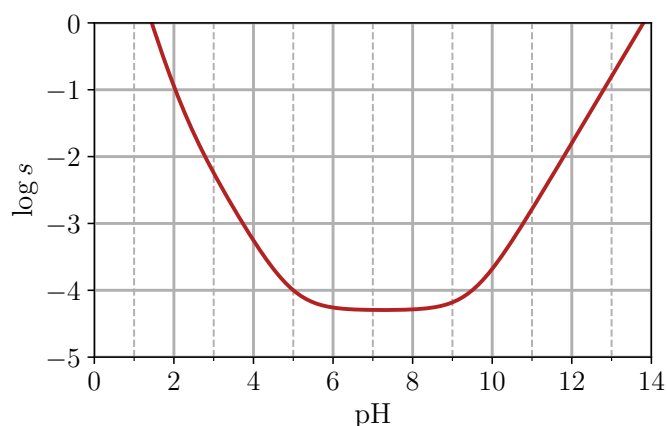
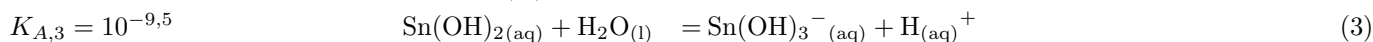
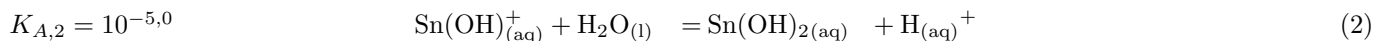
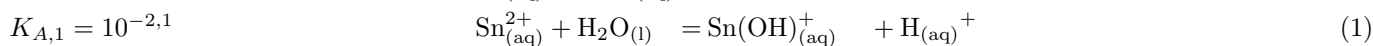
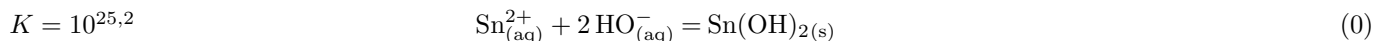
On connaît le pH à l'équilibre, donc avec la relation d'HENDERSON :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



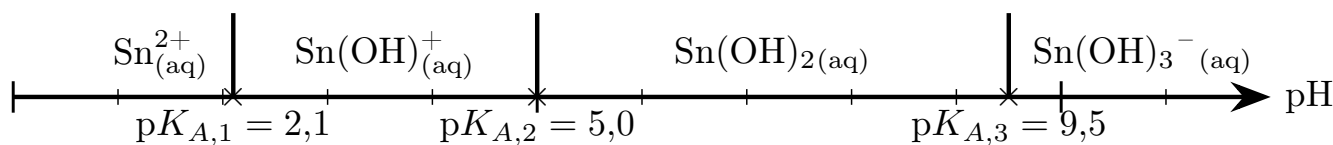
II Hydroxyde d'étain

La solubilité s de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ varie avec le pH (voir Figure), en raison des équilibres suivants :

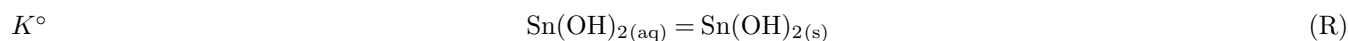


- 1) Indiquer sur une échelle de pH les domaines de prédominance des différentes formes solubles de l'étain considérées ici.

Réponse



- 2) Déterminer la solubilité de l'étain en ne considérant que l'équilibre :



Réponse

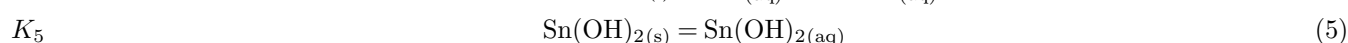
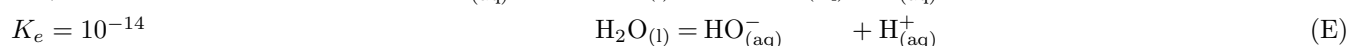
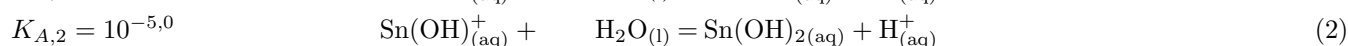
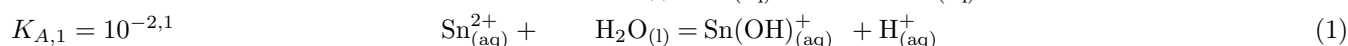
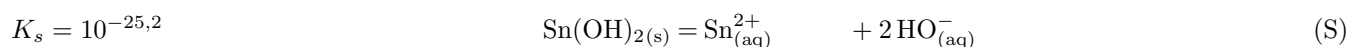
La réaction d'intérêt pour calculer la solubilité est celle de la **solubilisation**, donc dans le sens :

Équation		Sn(OH) _{2(s)} = Sn(OH) _{2(aq)}	
Initial	$\xi = 0$	n	0
Final	$\xi_f = \xi_{eq}$	$n - \xi_{eq}$	ξ_{eq}

(5)

On trouve donc $s_5 = \frac{\xi_{eq}}{V}$ et $[\text{Sn(OH)}_2]_{eq} = \frac{\xi_{eq}}{V} = s_5$ et $K_5 = \frac{[\text{Sn(OH)}_2]_{eq}}{c^\circ} = \frac{s_5}{c^\circ}$

On doit donc trouver la valeur de K_5 . Pour cela, on écrit toutes les réactions intéressantes en faisant attention à la définition de K_s :



Remarque

On peut écrire les équations avec des $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ de part et d'autre pour faire apparaître des $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$ à la place des protons.

Ainsi,

$$\begin{aligned} (5) &= (\text{S}) + (1) + (2) - 2(\text{E}) \\ \Leftrightarrow K_5 &= K_s \cdot K_{A,1} \cdot K_{A,2} / K_e^2 \\ \Leftrightarrow s_5 &= 10^{-4,3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$



Attention

La définition de K_s est celle de la **solubilité** !



- 3) Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde d'étain pour tout pH, en considérant cette fois tous les équilibres. Retrouver alors la pente de la courbe pour $\text{pH} > 10,5$.

Réponse

Par conservation de la matière, la solubilité s n'est **pas uniquement** la concentration en Sn^{2+} mais est plus élevée, puisque la réaction de dissolution forme ce composé mais celui-ci intervient dans les autres réactions : on aura donc

$$s = [\text{Sn}^{2+}]_{eq} + [\text{Sn(OH)}^+]_{eq} + [\text{Sn(OH)}_2]_{eq} + [\text{Sn(OH)}_3^-]_{eq}$$

Nous avons déjà calculé la solubilité propre $s_5 = [\text{Sn}(\text{OH})_2]$: on s'en sert de référence pour exprimer les concentrations des autres éléments à partir des définitions des constantes de réaction.

$$K_{A,3} = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})_3^-]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}(\text{OH})_2]_{\text{eq}}c^\circ} \Leftrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_3^-]_{\text{eq}} = s_5 K_{A,3} \frac{c^\circ}{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}$$

$$K_{A,2} = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})_2]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}(\text{OH})^+]_{\text{eq}}c^\circ} \Leftrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})^+]_{\text{eq}} = \frac{s_5}{K_{A,2}} \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}$$

$$K_{A,1} = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})^+]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}}c^\circ} \Leftrightarrow [\text{Sn}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})^+]_{\text{eq}}}{K_{A,1}} \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} = \frac{s_2}{K_{A,1}K_{A,2}} \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} \right)^2$$

$$\text{Or, } \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow \boxed{s = s_5 \left(\frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{A,1}K_{A,2}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{A,2}} + 1 + K_{A,3}10^{\text{pH}} \right)}$$

On retrouve, selon le diagramme de prédominance en pH, une succession de segments de droite (arrondis aux frontières) : notamment, entre 6 et 8,5, quand $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ est majoritaire, on lit bien $\log s = -4,3$.

Pour $\text{pH} > 10,5$, le terme dominant est celui de $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$, soit en 10^{pH} , soit

$$\begin{aligned} \log s &= \log s_5 + \log K_{A,3} + \text{pH} \\ \Leftrightarrow \boxed{\log s &= -\text{p}K_5 - \text{p}K_{A,3} + \text{pH}} = -13,8 + \text{pH} \end{aligned}$$

D'où la pente de 1 en pH!



III Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré.

À partir du spectre d'absorption de la forme acide notée HIn du bleu de bromothymol (BBT), on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$. On détermine de même la longueur d'onde du maximum d'absorption de la forme basique In^- $\lambda_2 = 620 \text{ nm}$.

- 1) Quelle est la couleur d'une solution contenant uniquement HIn ? uniquement In^- ?

Réponse

La couleur d'une substance est la couleur **complémentaire** de celle qu'elle absorbe le plus. Pour HIn, la longueur d'onde du maximum d'absorption est associée au violet, donc une solution contenant uniquement HIn est jaune. Réciproquement, la longueur d'onde la plus absorbée par In^- est rouge, si bien qu'une solution ne contenant que la forme basique apparaît bleue.

- 2) Quelle est la couleur d'une solution de BBT dans sa zone de virage ?

Réponse

Dans la zone de virage, les deux formes acide et basique sont présentes en quantités macroscopiques et la couleur de la solution est donnée par les règles de la **synthèse soustractive** (chaque forme absorbe une partie du rayonnement) : elle apparaît verte.

- 3) Rappeler la loi de BEER-LAMBERT en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?

Réponse

L'absorbance d'une solution contenant N espèces colorées est donnée par

$$A = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n(\lambda) \ell c_n$$

avec ℓ la longueur de la cuve de spectrophotométrie, $\varepsilon_n(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'espèce n à la longueur d'onde de travail λ , et c_n la concentration molaire de l'espèce en question. Cette loi est valable dans que les solutions sont **suffisamment diluées**.

On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde λ_1 de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale c :

◇ En milieu fortement acide, on mesure $A_1 = 0,196$;

◇ En milieu fortement basique, on mesure $A_2 = 0,076$;

◇ Pour une solution S à $\text{pH} = 7,1$, on mesure $A_S = 0,140$.

4) Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution S peut s'écrire

$$\frac{[\text{HIn}]_S}{[\text{In}^-]_S} = \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}$$

Réponse

Soit ε_a et ε_b les coefficients d'absorption molaire des formes acide et basique à la longueur d'onde λ_1 , respectivement. Par définition, $c = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$.

◇ En milieu fortement acide, la forme acide est très majoritaire donc $[\text{HIn}] \approx c$, soit

$$A_1 = \varepsilon_a \ell c$$

◇ En milieu fortement basique, c'est cette fois la forme basique qui est très majoritaire, soit

$$A_2 = \varepsilon_b \ell c$$

◇ Pour le pH intermédiaire, les deux formes contribuent à l'absorbance, soit

$$\begin{aligned} A_S &= \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S \\ \Rightarrow A_1 - A_S &= \varepsilon_a \ell (c - [\text{HIn}]_S) - \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S \quad \text{et} \quad A_S - A_2 = \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell ([\text{In}^-]_S - c) \\ &\Leftrightarrow A_1 - A_S = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \ell [\text{In}^-]_S \quad \text{et} \quad A_S - A_2 = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \ell [\text{HIn}]_S \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} A_S &= \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S \\ \Rightarrow A_1 - A_S &= \varepsilon_a \ell (c - [\text{HIn}]_S) - \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S \end{aligned}} \right\} c = [\text{HIn}]_S + [\text{In}^-]_S$$

$$\Leftrightarrow \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2} = \frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S} \quad \blacksquare$$



5) En déduire la valeur de $\text{p}K_A(\text{HIn}/\text{In}^-)$.

Réponse

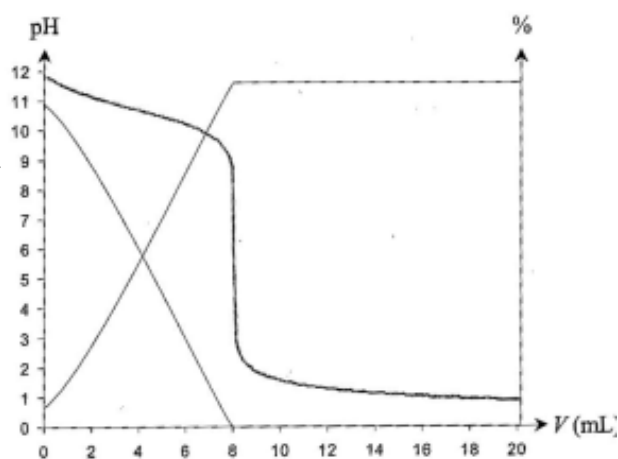
Comme le pH de la solution S est connu, le $\text{p}K_A$ s'en déduit directement avec la relation de HENDERSON :

$$\text{pH}_S = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{p}K_A = \text{pH}_S - \log \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}} \Rightarrow \underline{\text{p}K_A = 7,2}$$



IV Titration d'une amine

On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$. Pour cela, on dissout une masse $m = 0,146 \text{ g}$ dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique (H^+, Cl^-) de concentration molaire $c_A = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne ci-contre la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$, à laquelle sont superposées en traits fins deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ et $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$ en solution en fonction du volume V de solution titrante versée.



Données

◇ $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

◇ Zones de virage d'indicateurs colorés :

▷ Phénolphthaléine 8,2 ; 10,0

▷ BBT 6,0 ; 7,6

▷ Vert malachite 0,2 ; 1,8

- 1) Attribuer les courbes de pourcentages aux deux espèces $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ et déterminer le pK_A du couple.

Réponse

La forme basique de l'amine est prédominante à pH élevé, alors que la forme basique prédomine à pH faible. Avec la relation de HENDERSON, on a

$$pH = pK_A + \log \frac{C_nH_{2n+1}NH_2}{C_nH_{2n+1}NH_3^+} \Rightarrow pH = pK_A$$

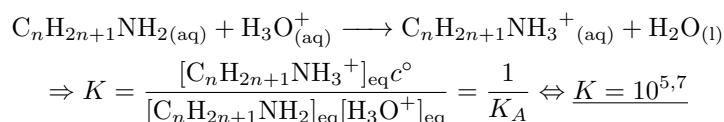
quand les concentrations sont égales. On lit alors $pK_A = 5,7$.



- 2) Écrire l'équation de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre et justifier qu'elle peut servir de support de titrage.

Réponse

Une réaction de titrage doit être quantitative. Or, ici la réaction s'écrit



Ce qui est bien quantitatif : elle peut *a priori* servir de titrage (il faudrait qu'on s'assure qu'elle soit rapide).



- 3) Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH, et en particulier l'existence du saut.

Réponse

Initialement, seule la forme basique de l'amine est présente en solution : il est donc normal que le pH soit élevé. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique qui consomme de la base et forme de l'acide, donc le pH diminue, et après qu'un large excès d'acide chlorhydrique ait été versé, le pH est faible.

Il y a un saut dans la courbe $pH = f(V)$ au **voisinage de l'équivalence**, puisqu'alors les espèces dominantes changent.



- 4) Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence.

Réponse

Le meilleur indicateur coloré pour repérer l'équivalence est celui dont la zone de virage est située le plus au milieu possible du saut de pH, car c'est lui qui donnera le changement de couleur le plus net : ici, c'est le **bleu de bromothymol**.



- 5) Déterminer la formule de l'amine.

Réponse

Compte tenu de la stœchiométrie

Lorsque l'équivalence est atteinte, la quantité de matière versée en H_3O^+ est égale à la quantité de matière initiale en amine n_0 , soit

$$c_A V_{eq} = n_0 = \frac{m}{M} \Leftrightarrow M = \frac{m}{c_A V_{eq}}$$

Or, la masse molaire d'une molécule se calcule en sommant les masses molaires de ses atomes constitutifs :

$$M = nM_C + (2n + 3)M_H + M_N = (M_C + 2M_H)n + 3M_H + M_N$$

$$\Rightarrow n = \frac{1}{M_C + 2M_H} \left(\frac{m}{c_A V_{eq}} - 3M_H - M_N \right) \Rightarrow \underline{n = 4}$$

Ainsi elle s'écrit

