Une astuce culinaire

Bac S 2010 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

L'acide éthanoïque (acide du couple CH_3COOH/CH_3COO^-) réagit avec l'ion hydroxyde (base du couple H_2O/HO^-) :

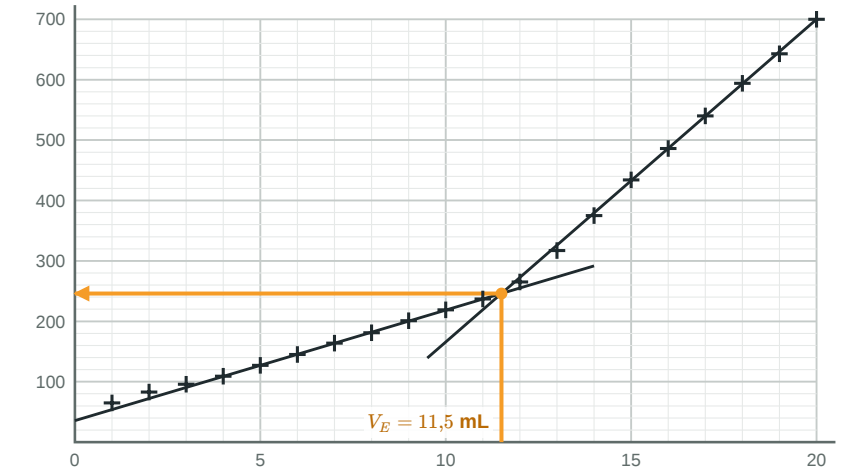
$$CH_3COOH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage doit être totale, rapide et unique : on l'écrit avec une flèche simple. L'ion Na^+ est spectateur, il n'apparaît pas dans l'équation.

1.2 Déterminer graphiquement le volume V_E de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

Les points s'alignent sur deux portions de droite de pentes différentes. On trace ces deux droites : l'abscisse de leur point d'intersection est le volume à l'équivalence.

$$V_E = 11{,}5\ \text{mL}$$



1.2 · Figure 2 du sujet : les deux droites se coupent à l'équivalence

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, Na^+ et CH_3COO^- s'accumulent : σ augmente lentement. Après, HO^-, très conducteur, n'est plus consommé : la pente est plus forte.

MÉTHODE
Tracer chaque droite avec les points éloignés de la rupture de pente : les premiers points et ceux tout proches de l'équivalence s'écartent un peu de l'alignement. Une lecture entre 11,5 et 12 mL est acceptable.

1.3 Définir l'équivalence. En déduire la concentration molaire C_1 en acide éthanoïque dans la solution S_1.

Données utiles $V_1 = 10{,}0$ mL ; $C_b = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 11{,}5$ mL (1.2)

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage : ils sont tous deux entièrement consommés.

Ici, une mole d'acide réagit avec une mole d'ions hydroxyde : $n(CH_3COOH)_{\text{initial}} = n(HO^-)_{\text{versé à l'éq.}}$, soit $C_1V_1 = C_bV_E$.

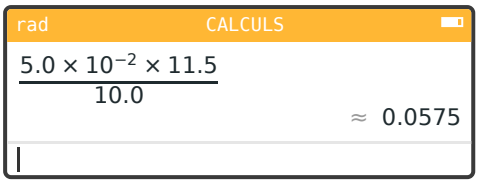
$$C_1 = \frac{C_b\,V_E}{V_1} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 11{,}5}{10{,}0}$$

$$C_1 = 5{,}8 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Définir l'équivalence par « le pH vaut 7 » ou « les concentrations sont égales ». La définition porte sur les quantités de matière et la stœchiométrie.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_b, la donnée la moins précise. Les deux volumes sont dans la même unité : leur rapport ne demande aucune conversion.

À LA CALCULATRICE



1.4 En déduire la concentration molaire C_0 en acide éthanoïque dans la solution commerciale S_0.

Données utiles S_0 diluée 20 fois ; C_1 (1.3)

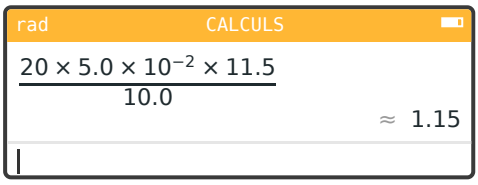
La solution commerciale a été diluée 20 fois : $C_0 = 20\,C_1$.

$C_0 = 20 \times 5{,}75 \times 10^{-2} = 1{,}15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\boxed{C_0 \approx 1{,}2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

MÉTHODE
On reprend la valeur non arrondie de C_1 pour le calcul, puis on arrondit seulement le résultat final.

À LA CALCULATRICE



2.1 Déterminer, à l'équilibre, la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ à 25 °C. En déduire $[\text{HO}^-]_{\text{éq}}$ et la quantité de matière $n(\text{HO}^-)_{\text{éq}}$ dans la solution.

Données utiles $\text{pH} = 10{,}9$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $V = 50$ mL

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10{,}9} = 1{,}3 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$, donc

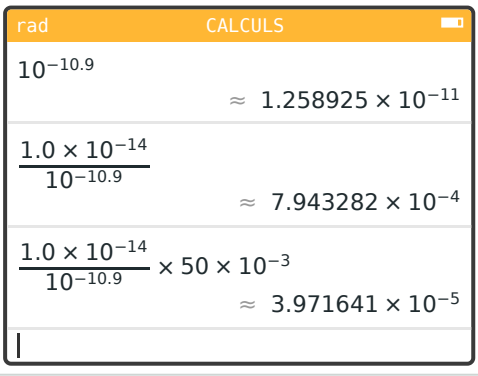
$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-10{,}9}} = 7{,}9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} \times V = 7{,}94 \times 10^{-4} \times 50 \times 10^{-3}$

$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1{,}3 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ; } [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 7{,}9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ; } n(\text{HO}^-)_{\text{éq}} = 4{,}0 \times 10^{-5} \text{ mol}}$

PIÈGE
Laisser le volume en millilitres : $V = 50 \times 10^{-3}$ L.
Autre erreur fréquente : diviser par la valeur arrondie $1{,}3 \times 10^{-11}$, ce qui fausse le deuxième chiffre du résultat.

À LA CALCULATRICE



2.2 Calculer la quantité de matière n_0 apportée en triméthylamine.

Données utiles $C = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 50$ mL

$n_0 = C \times V = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3}$

$\boxed{n_0 = 5{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol}}$

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3}$

$\approx 5 \times 10^{-4}$

2.3 Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système donné sur la figure 3 de l'annexe.

Données utiles $n_0 = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol (2.2)

L'eau est le solvant : elle est en excès. Initialement, on néglige les ions hydroxyde déjà présents dans l'eau. Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : la triméthylamine perd x, chaque produit gagne x.

Tableau complété ci-dessous : à l'état final, $n((CH_3)_3N) = n_0 - x_f$ et $n((CH_3)_3NH^+) = n(HO^-) = x_f$.

Équation de la réaction		$(CH_3)_3N$ (aq) +	H_2O (ℓ) =	$(CH_3)_3NH^+$ (aq) +	HO^- (aq)
État initial	0	$n_0 = 5{,}0 \times 10^{-4}$	excès	0	0
Au cours de la transformation	x	$n_0 - x$	excès	x	x
État final	x_f	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f
État final si la transformation est totale	x_{max}	$n_0 - x_{max} = 0$	excès	x_{max}	x_{max}

2.3 · Figure 3 de l'annexe complétée (quantités de matière en mol)

2.4 En déduire l'avancement final x_f et l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

Données utiles $n(HO^-)_{éq} = 4{,}0 \times 10^{-5}$ mol (2.1) ; $n_0 = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol (2.2)

D'après la dernière colonne du tableau, à l'état final : $x_f = n(HO^-)_{éq}$.

Si la transformation était totale, la triméthylamine (seul réactif limitant possible, l'eau étant en excès) serait entièrement consommée : $n_0 - x_{max} = 0$.

$x_f = 4{,}0 \times 10^{-5}$ mol ; $x_{max} = n_0 = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol

COMPRENDRE

x_f vient d'une mesure (le pH), x_{max} d'une hypothèse (réaction totale). Ce sont deux grandeurs différentes : les comparer est l'objet de la question suivante.

2.5 Calculer le taux d'avancement final τ de la réaction. La transformation est-elle totale ?

Données utiles x_f et x_{max} (2.4)

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{3{,}97 \times 10^{-5}}{5{,}0 \times 10^{-4}} = 7{,}9 \times 10^{-2}$$

$\tau = 7{,}9\,\%$: $\tau < 1$, la transformation n'est pas totale, elle est limitée.

COMPRENDRE

Seuls 8 % environ des molécules de triméthylamine ont réagi avec l'eau : c'est une base faible. L'essentiel reste sous la forme $(CH_3)_3N$, celle qui sent mauvais.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{3.97 \times 10^{-5}}{5.0 \times 10^{-4}}$

≈ 0.0794

2.6 Montrer que le rapport $\frac{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}{[(CH_3)_3N]_{éq}}$ est égal à $\frac{x_f}{n_0 - x_f}$ et le calculer.

Données utiles x_f (2.4) ; $n_0 = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol (2.2)

D'après le tableau, à l'état final, dans le même volume V de solution :

$[(CH_3)_3NH^+]_{éq} = \frac{x_f}{V}$ et $[(CH_3)_3N]_{éq} = \frac{n_0 - x_f}{V}$.

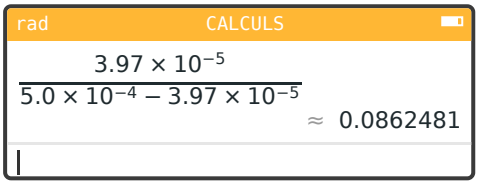
En faisant le quotient, V se simplifie :

$$\frac{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}{[(CH_3)_3N]_{éq}} = \frac{x_f}{n_0 - x_f} = \frac{3{,}97 \times 10^{-5}}{5{,}0 \times 10^{-4} - 3{,}97 \times 10^{-5}}$$

$$\boxed{\frac{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}{[(CH_3)_3N]_{éq}} = \frac{x_f}{n_0 - x_f} = 8{,}6 \times 10^{-2}}$$

COMPRENDRE
Avec la valeur arrondie $x_f = 4{,}0 \times 10^{-5}$ mol, on trouve $8{,}7 \times 10^{-2}$: les deux résultats sont acceptés. Le rapport est inférieur à 1 : la triméthylamine prédomine, ce qui est cohérent avec $\text{pH} > \text{p}K_{a2}$.

À LA CALCULATRICE



3.1 Donner l'expression littérale de la constante d'acidité K_{a2} du couple $(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$. En déduire l'expression du rapport $\frac{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}{[(CH_3)_3N]_{éq}}$ en fonction de $\text{p}K_{a2}$ et de pH.

K_{a2} est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple avec l'eau, $(CH_3)_3NH^+\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons (CH_3)_3N\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$:

$$K_{a2} = \frac{[(CH_3)_3N]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}$$

On isole le rapport demandé : $\frac{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}{[(CH_3)_3N]_{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{éq}}{K_{a2}}$.

Or $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-\text{pH}}$ et $K_{a2} = 10^{-\text{p}K_{a2}}$, donc :

$$\boxed{\frac{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}{[(CH_3)_3N]_{éq}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_{a2}}} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{pH}}}$$

PIÈGE
Inverser le rapport : dans K_a, la base est au numérateur avec H_3O^+, l'acide au dénominateur. Ici on demande acide sur base, d'où l'exposant $\text{p}K_{a2} - \text{pH}$ et non l'inverse.

MÉTHODE
On peut aussi partir de $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$, mais passer par les puissances de dix évite toute manipulation de logarithmes.

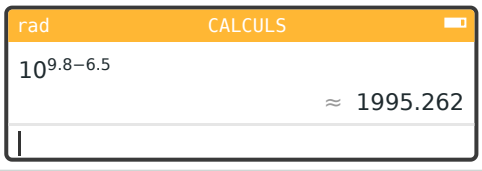
3.2 Calculer la valeur de ce rapport.

Données utiles $\text{pH} = 6{,}5$; $\text{p}K_{a2} = 9{,}8$

$$\frac{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}{[(CH_3)_3N]_{éq}} = 10^{9{,}8 - 6{,}5} = 10^{3{,}3}$$

$$\boxed{\frac{[(CH_3)_3NH^+]_{éq}}{[(CH_3)_3N]_{éq}} = 2{,}0 \times 10^3}$$

À LA CALCULATRICE



3.3 Quel intérêt présente l'ajout de vinaigre à l'eau de cuisson d'un poisson ?

Le vinaigre apporte de l'acide éthanoïque, qui abaisse le pH à 6,5, valeur très inférieure à $\text{p}K_{a2} = 9{,}8$. L'ion triméthylammonium est alors environ 2000 fois plus concentré que la triméthylamine : l'espèce malodorante $(CH_3)_3N$ est devenue ultra-minoritaire.

Le vinaigre transforme presque toute la triméthylamine en ion triméthylammonium : l'odeur de poisson est fortement atténuée.

COMPRENDRE
Sans vinaigre (2.6), le rapport valait $8{,}6 \times 10^{-2}$: la triméthylamine prédominait. Il est multiplié par plus de 20 000. L'ion formé reste dissous dans l'eau au lieu de s'évaporer vers le nez.