Spécialité : Titre alcalimétrique d'une eau minérale

Bac S 2004 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 À l'aide du diagramme de l'annexe, donner le pH de l'eau minérale.

Avant tout ajout d'acide ($V_a = 0$ mL), la courbe $\mathrm{pH} = f(V_a)$ part de l'ordonnée 7,0.

$\mathrm{pH} = 7{,}0$ pour l'eau minérale.

PIÈGE
L'annexe porte deux courbes. Le pH se lit sur celle qui décroît régulièrement, avec l'axe de gauche ; l'autre, graduée à droite, est la dérivée.

1.2 Établir le diagramme de prédominance des espèces carbonatées. En déduire la forme prédominante dans cette eau minérale.

Données utiles $\mathrm{p}K_{a3} = 6{,}3$ pour $\mathrm{CO_2, H_2O}$ / $\mathrm{HCO_3^-}$; $\mathrm{p}K_{a4} = 10{,}3$ pour $\mathrm{HCO_3^-}$ / $\mathrm{CO_3^{2-}}$; $\mathrm{pH} = 7{,}0$ (1.1)

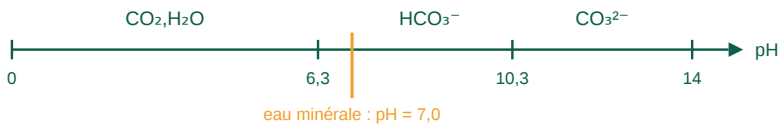
Pour un couple acide/base, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$: l'acide prédomine si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, la base si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$.

On en déduit trois domaines : $\mathrm{CO_2, H_2O}$ pour $\mathrm{pH} < 6{,}3$; $\mathrm{HCO_3^-}$ pour $6{,}3 < \mathrm{pH} < 10{,}3$; $\mathrm{CO_3^{2-}}$ pour $\mathrm{pH} > 10{,}3$.

Ici $6{,}3 < 7{,}0 < 10{,}3$.

L'espèce prédominante dans l'eau minérale est l'ion hydrogénocarbonate $\mathrm{HCO_3^-}$.

COMPRENDRE
L'ion $\mathrm{HCO_3^-}$ est une espèce amphotère : base du premier couple, acide du second. Son domaine est donc encadré par les deux $\mathrm{p}K_a$.



1.2 · Diagramme de prédominance des espèces carbonatées

1.3 Quelle teinte prend la phénolphtaléine dans cette eau ?

Données utiles phénolphtaléine : incolore si $\mathrm{pH} < 8$, rose pâle entre 8 et 10, fuchsia au-delà ; $\mathrm{pH} = 7{,}0$ (1.1)

Le pH de l'eau, 7,0, est inférieur à 8 : il se situe dans le domaine de la forme acide de l'indicateur.

La phénolphtaléine est incolore dans cette eau.

1.4 Par ajout d'acide chlorhydrique, la phénolphtaléine changera-t-elle de couleur ? Peut-on déterminer par l'observation un volume équivalent ?

Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ apportés par l'acide font diminuer le pH, qui part de 7,0. Il reste donc toujours inférieur à 8 et l'indicateur garde sa forme incolore.

La phénolphtaléine ne change pas de couleur : aucun volume équivalent ne peut être repéré par l'observation.

COMPRENDRE
Un indicateur ne signale une équivalence que si le pH traverse sa zone de virage pendant le titrage. Ici il faudrait franchir l'intervalle 8 – 10, alors que le pH s'en éloigne.

1.5 Justifier la valeur nulle du TA de cette eau minérale.

Le TA est le volume d'acide à verser pour titrer les ions CO_3^{2-}, repéré par la décoloration de la phénolphtaléine. Celle-ci est incolore dès le départ : le volume versé jusqu'au virage est nul.

À $\text{pH} = 7{,}0$, très en dessous de $\text{p}K_{a4} = 10{,}3$, les ions CO_3^{2-} sont en quantité négligeable : il n'y a rien à titrer.

$\text{TA} = 0$: cette eau ne contient pratiquement pas d'ions carbonate.

2.1 Écrire l'équation de la réaction utilisée pour le titrage.

L'espèce titrée est la base HCO_3^-, prédominante dans l'eau (1.2) ; le réactif titrant est l'acide H_3O^+.

$$HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow CO_2, H_2O\,(aq) + H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Ne pas faire réagir HCO_3^- comme un acide. Face à H_3O^+, il capte un proton et donne CO_2, H_2O, pas CO_3^{2-}.

2.2 Calculer la quantité n_a d'ions H_3O^+ introduite lorsque $V_a = 14{,}0$ mL. Évaluer la quantité n'_a d'ions H_3O^+ restant dans le mélange. Justifier l'utilisation de cette réaction pour un dosage.

Données utiles $C_a = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 50{,}0$ mL ; à $V_a = 14{,}0$ mL, on lit $\text{pH} \approx 5{,}0$ sur l'annexe

Quantité introduite : $n_a = C_a \times V_a = 2{,}0 \times 10^{-2} \times 14{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}8 \times 10^{-4}$ mol.

Quantité restante : $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$ et le volume du mélange est $V_1 + V_a = 64{,}0$ mL, donc

$$n'_a = 10^{-\text{pH}} \times (V_1 + V_a) = 10^{-5{,}0} \times 64{,}0 \times 10^{-3} = 6{,}4 \times 10^{-7}\ \text{mol}$$

$\dfrac{n'_a}{n_a} \approx 0{,}2\ \%$: presque tous les ions H_3O^+ versés ont été consommés.

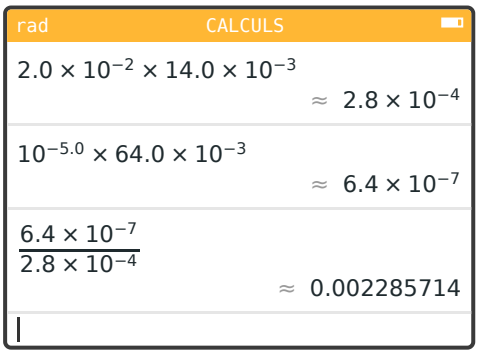
La réaction est donc quasi totale ; elle est aussi rapide et unique.

$n_a = 2{,}8 \times 10^{-4}$ mol ; $n'_a \approx 6{,}4 \times 10^{-7}\ \text{mol} \ll n_a$: la réaction, quasi totale, convient pour un titrage.

PIÈGE
Utiliser V_a seul pour calculer n'_a. Les ions restants sont dispersés dans tout le mélange, soit $V_1 + V_a$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_a. La valeur de n'_a dépend fortement du pH lu (la courbe est très pentue ici) : seul son ordre de grandeur compte, il reste des centaines de fois inférieur à n_a.

À LA CALCULATRICE



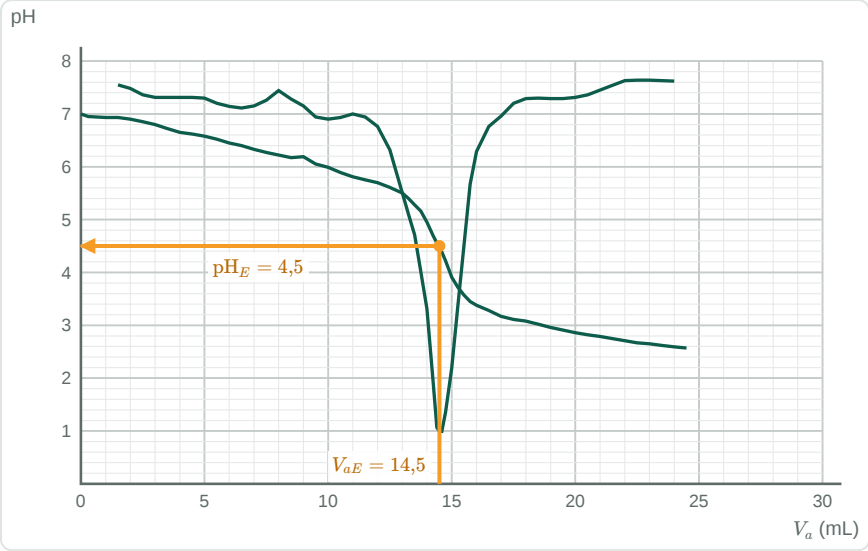
2.3 Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.

L'équivalence correspond au saut de pH, là où la pente de la courbe est la plus forte : c'est l'extremum de la courbe dérivée $\dfrac{\text{d pH}}{\text{d}V_a}$ (ici un minimum, car le pH diminue).

Le creux de la dérivée a pour abscisse $V_{aE} = 14{,}5$ mL. On reporte cette abscisse sur la courbe $\text{pH} = f(V_a)$: $\text{pH}_E = 4{,}5$.

Point d'équivalence : $E\,(V_{aE} = 14{,}5\ \text{mL}\ ;\ \text{pH}_E = 4{,}5)$

COMPRENDRE
Le tracé de l'annexe est peu précis : une lecture de V_{aE} entre 14 et 15 mL est acceptable, à condition de garder la même valeur dans les questions suivantes.



2.3 · Annexe complétée : courbe $\mathrm{pH} = f(V_a)$ et courbe dérivée (celle qui présente un creux, graduée à droite dans le sujet) ; en orange, le point d'équivalence E

MÉTHODE
Méthode de la dérivée : 1) repérer l'abscisse de l'extremum de la dérivée ; 2) tracer la verticale ; 3) lire le pH à son intersection avec la courbe de titrage, pas avec la dérivée.

2.4 Justifier le choix du vert de bromocrésol comme indicateur coloré.

Données utiles zone de virage du vert de bromocrésol : 3,8 – 5,4 ; $\mathrm{pH}_E = 4{,}5$ (2.3)

Un indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Or $3{,}8 < 4{,}5 < 5{,}4$.

Le vert de bromocrésol convient : il vire (du bleu au jaune, en passant par le vert) au moment de l'équivalence.

2.5 Déterminer la concentration molaire C des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.

Données utiles $C_a = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_1 = 50{,}0$ mL ; $V_{aE} = 14{,}5$ mL (2.3)

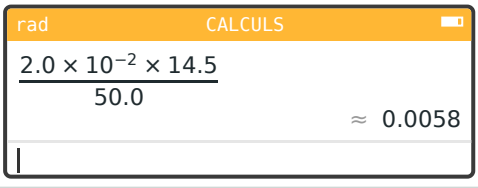
À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (une mole pour une mole) : $n(\mathrm{HCO_3^-})_{\text{initial}} = n(\mathrm{H_3O^+})_{\text{versé}}$, soit $C \times V_1 = C_a \times V_{aE}$.

$$C = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_1} = \frac{2{,}0 \times 10^{-2} \times 14{,}5}{50{,}0}$$

$C = 5{,}8 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

COMPRENDRE
Les deux volumes peuvent rester en mL, car seul leur rapport intervient. Avec une lecture $V_{aE} = 14$ mL, on obtiendrait $5{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

À LA CALCULATRICE



2.6 Déterminer la concentration massique T des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.

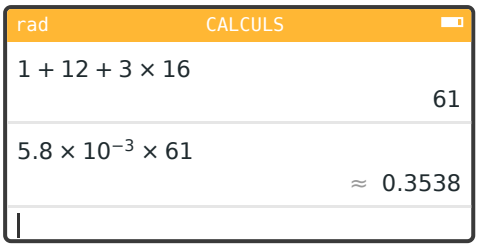
Données utiles $M(\mathrm{H}) = 1$, $M(\mathrm{C}) = 12$, $M(\mathrm{O}) = 16\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $C = 5{,}8 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.5)

$M(\mathrm{HCO_3^-}) = 1 + 12 + 3 \times 16 = 61\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$T = C \times M(\mathrm{HCO_3^-}) = 5{,}8 \times 10^{-3} \times 61$

$T = 0{,}35\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$

À LA CALCULATRICE



2.7 Déterminer le TAC de cette eau minérale.

Données utiles $V_1 = 50{,}0$ mL ; $V_{aE} = 14{,}5$ mL (2.3)

Le TAC est le volume d'acide, en mL, nécessaire pour doser 100 mL d'eau avec le même acide. Le volume à l'équivalence est proportionnel au volume d'eau titré ; 100 mL, c'est deux fois V_1 :

$$\text{TAC} = V_{aE} \times \frac{100}{V_1} = 14{,}5 \times \frac{100}{50{,}0}$$

$\text{TAC} = 29$ (il faudrait 29 mL d'acide pour 100 mL d'eau)

PIÈGE
Donner $\text{TAC} = 14{,}5$: le titrage a porté sur 50,0 mL d'eau seulement, alors que la définition se rapporte à 100 mL.

À LA CALCULATRICE

