

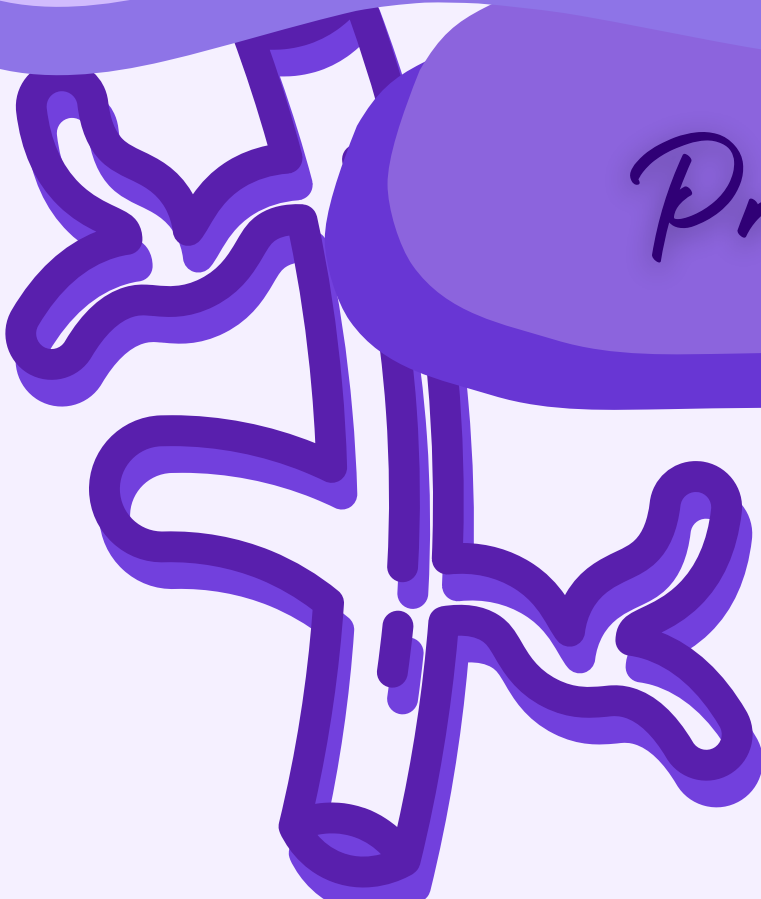


UE 4

COURBES DE TITRATIONS

Annales

Pr. Boudier



Tutorat Santé Lorraine
Année 2025-2026

Soit un dosage de 20 mL d'acide nitrique, HNO_3 par NaOH 0,01 mol/L. Le volume d'équivalence est mesuré à 10 mL grâce à un indicateur coloré. On travaille en solution aqueuse à 25°C , $K_e = 10^7$. Retrouvez la proposition exacte :

- A. Après avoir versé 5 mL de NaOH , le pH de la solution donne la valeur du pK_a du couple $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$.
- B. Après avoir versé 11 mL de NaOH , on trouve dans la solution aqueuse uniquement NaNO_3 .
- C. Après avoir versé 17 mL de NaOH , le pH de la solution donne la valeur du pK_a du couple NaOH/OH^- .
- D. Le pH au point d'équivalence est égal à 7,0.
- E. La courbe dérivée première $\text{dpH} / \text{dV} = f(\text{V})$ présente deux maxima un à 5 mL et un à 10 mL.

Considérons les solutions aqueuses des sels suivants à 25°C , on donne le pK_a du couple acide méthanoïque/méthanoate ($\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$) = 3,8 ; $K_e = 1.10^{-14}$. Retrouvez celles qui seront caractérisées par un pH acide :

- A. Une solution de sérum physiologique contenant du NaCl à 0,9 % m/v (Masse molaire = 58 g/mol).
- B. Une solution d'acide méthanoïque à 10^{-3} mol/L diluée dans l'eau purifiée au 1/10 000.
- C. 50 mL d'une solution d'acide méthanoïque à 10^{-3} mol/L additionnés de 25 mL de NaOH à 10^{-3} mol/L.
- D. 50 mL d'une solution de méthanoate de sodium à 10^{-3} mol/L additionnés de 25 mL de HCl à 10^{-2} mol/L.
- E. 50 mL d'une solution de méthanoate de sodium à 10^{-3} mol/L additionnés de 25 mL de NaOH à 10^{-2} mol/L.

Soit le dosage de NH_4Cl (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, pK_a à déterminer) par NaOH à 25°C . La courbe $\text{pH} = f(\text{volume de NaOH versé})$ et sa dérivée première (Figure 1) reprend les données expérimentales :

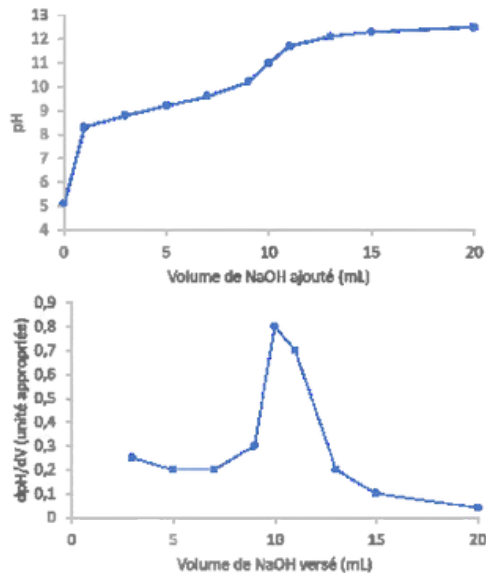


Figure 1. Représentation graphique du titrage réalisé (haut) et dérivée première du titrage (bas).
Retrouvez la proposition exacte, à l'aide de l'exploitation des graphiques :

- A. L'équivalence est obtenue après 5 mL de NaOH versés.
- B. La valeur de pK_a pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est compris entre 9.0 et 9.5.
- C. A l'équivalence, l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau domine.
- D. Après 13 mL de NaOH versés, le pH est calculé uniquement en se basant sur la base NH_3 .
- E. Le pK_a de NaOH est égal à 12.0.

2020 - 2021

On mélange 200 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L à un volume d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L. On donne $\text{Log}(0,033) = -1,48$; $\text{Log}(0,05) = [-1,3]$; $\text{Log}(0,011) = -1,96$. Retrouvez la proposition exacte :

- A. Le pH de la solution d'acide chlorhydrique initiale est égal à 2.
- B. Le pH de la solution d'hydroxyde de sodium initial est égal à 11.
- C. Pour 100 mL d'hydroxyde de sodium ajouté, le pH du mélange obtenu est égal à 1,3.
- D. Pour 200 mL d'hydroxyde de sodium ajouté, le pH du mélange obtenu est égal à 6.
- E. Pour 250 mL d'hydroxyde de sodium ajouté, le pH du mélange obtenu est égal à 12.



Correction : 2022 - 2023

D est vraie

A. Faux : Ici, nous sommes dans le cas d'un acide forts donc le pK_a tend vers 0 car il n'est pas à l'équilibre.

B. Faux: L'équation de la réaction étant $\text{NaOH (aq)} + \text{HNO}_3 \text{ (aq)} \rightarrow \text{NaNO}_3 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O}$; à 11mL de NaOH l'équivalence est dépassée donc on est plus à l'équilibre, ainsi on retrouve du Na^+ et OH^- en excès.

C. Faux : Après avoir versé 17 mL de NaOH, on est largement au-delà de l'équivalence, ainsi le pH de la solution correspond au pK_a de la base forte NaOH : $\text{Na}^+/\text{NaOH} \approx 14$.

D. Vrai : HNO_3 est un acide fort et NaOH est une base forte. Lorsqu'on dose un acide fort par une base forte, à l'équivalence le $\text{pH} = 7$.

E. Faux : Les maximas sur la courbe dérivée première $d\text{pH} / dV = f(V)$ correspondent aux équivalences. Ici, 10mL correspond à l'équivalence alors que 5mL correspond à la demi-équivalence. Donc il n'y a qu'un seul maximum sur cette courbe.



B, C et D sont vraies

A. Faux : NaCl est un solide ionique, c'est-à-dire qu'il est électriquement neutre (Na^+ ; Cl^-). Il ne libère donc pas d'ion H^+ et par conséquent n'a aucune influence sur le pH. La solution est donc neutre.

B. Vrai : En considérant les couples suivants : $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, on pose l'équation suivante : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. On sait que HCOOH est un acide faible (la liste des principaux acides forts est à connaître, il n'y en a que 6). On applique donc l'équation de Henderson-Hasselbach : $\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]$ $\text{pH} = 3,8 + \log[\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}]$. Comme la solution est diluée au 1/10 000, la concentration de HCOO^- résultante est négligeable. En conclusion le pH est proche de 3,8. Ce pH étant inférieur à 7, la solution est acide.

C. Vrai : Solution complète : On calcule la quantité de matière de chaque élément de la solution : $n(\text{HCOOH}) = V(\text{HCOOH}) \times C(\text{HCOOH})$

$$n(\text{HCOOH}) = 50 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \quad n(\text{NaOH}) = 25 \times 10^{-3} \times 10^{-3}$$

$$n(\text{NaOH}) = V(\text{NaOH}) \times C(\text{NaOH})$$

$$n(\text{HCOOH}) = 50 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad n(\text{NaOH}) = 25 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

En considérant les couples suivants : $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ et $\text{Na}^+ / \text{NaOH}$ on obtient l'équation bilan suivante : $\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{Na}^+$ Les coefficients stoechiométriques sont de 1 pour 1. Il restera donc : $n(\text{HCOOH})_{\text{final}} = n(\text{HCOO}^-) - n(\text{NaOH})$ $n(\text{HCOOH})_{\text{final}} = 50 \times 10^{-6} - 25 \times 10^{-6}$ $n(\text{HCOOH})_{\text{final}} = 25 \times 10^{-6} \text{ mol}$ Et 0 mol de NaOH. Calculons maintenant le pH de la solution finale grâce à l'équation de Henderson-Hasselbach :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}] ; \text{pH} = 3,6 + \log[\text{HCOO}^-] / [\text{HCOOH}] \rightarrow \text{Comme les coefficients stoechiométriques sont de 1 pour 1 : } 2 \times [\text{HCOO}^-] = [\text{HCOOH}] \Leftrightarrow [\text{HCOO}^-] = \frac{1}{2} [\text{HCOOH}] \times \text{pH} = 3,6 + \log(1/2 [\text{HCOOH}][\text{HCOOH}])$$

$\text{pH} = 3,6 + \log(12)$ (on fait comme approximation que $\log(12) = 0$) $\text{pH} \approx 3,6$
En conclusion, le pH est de 3,6. La solution est donc acide. Solution rapide : la concentration en acide est plus forte que celle de base. On peut en déduire que le pH est acide.

D. Vrai : Ici on va passer directement à la solution rapide. On a du méthanoate de sodium (base) et du HCl (acide fort, important à savoir). On ne s'embête pas à poser les équations et on voit que l'acide fort est apporté en excès (de l'ordre 10^{-2} mol/L vs 10^{-3} mol/L pour la base). Par conséquent, le pH sera forcément acide.

E. Faux : Dans cette solution, on ajoute deux solutés, méthanoate de sodium (base) et NaOH (base forte). Ces deux composés ne vont par conséquent pas réagir entre eux et le pH sera plutôt élevé.



Correction : 2021 - 2022

B est vraie

A. Faux : Pour répondre à cet item, il suffit de faire une lecture graphique soit par la méthode des tangentes pour le graphique du haut ou alors de simplement lire le maximum de la courbe du bas qui correspond à la courbe dérivée (elle détermine le point d'inflexion de la courbe du premier graphique). Ainsi, peu importe la méthode, on se rend compte que la valeur donnée en abscisse pour le volume de NaOH à l'équilibre est de 10mL.

B. Vrai : Ici aussi la réponse se trouve par lecture graphique. On prend la courbe du haut et comme il s'agit d'une courbe du titrage d'un acide faible par une base forte (NaOH), il faut lire la valeur du $\text{pH}=\text{pK}_a$ de l'acide faible à $\frac{1}{2}$ de V_e . De ce fait avec l'item A on a dit que $V_e = 10\text{mL}$ donc ici $\frac{1}{2}$ de $V_e = 5\text{ mL}$. On lit l'ordonnée qui correspond à 5 mL et on trouve une valeur un tout petit peu plus élevée que 9. Donc la réponse est bien entre 9 et 9,5 pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

C. Faux : A l'équivalence, c'est-à-dire lorsque l'équilibre est atteint ($x = 1$), tout l'acide est neutralisé par le NaOH, base forte. On retrouve seulement la présence des ions H_3O^+ provenant de l'auto-ionisation de l'eau ou phénomène d'autoprotolyse de l'eau.

Attention tout de même, ce n'est pas le cas ici mais la prof insiste sur le fait que à cette étape de la courbe, la relation d'égalité entre le nombre de mole de chaque élément du titrage est vrai si et seulement si les coefficients stoechiométriques sont égaux à 1. La formule n'est donc plus valable en cas de dibase ou diacide.

D. Faux : Cet item est assez ambigu car normalement il faut toujours prendre en compte le pK_a de l'acide. Mais, après 13 mL on a dépassé l'équivalence on a donc NH_3 en excès et on pourrait considérer que l'acide est tellement en faible quantité qu'il est donc négligeable. A voir si la prof a émis des précisions à ce sujet cette année ou si c'est toujours aussi vague...

E. Faux : Cette réponse s'obtient en lecture du premier graphique. En effet la base forte qui sert au titrage est largement en excès à la fin, il suffit donc de lire le dernier point de la courbe pour avoir la valeur du pK_a . Ainsi, $\text{pH} = \text{pK}_a$ pour le NaOH, ici supérieur à 12.



Correction : 2020 - 2021

E est vraie

A. Faux : L'acide chlorhydrique (HCl) est un acide fort: $\text{pH} = -\log[\text{HCl}]$, avec ici $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol/L}$. Soit $\text{pH} = -\log[10^{-1}] \Rightarrow \text{pH} = 1$

B. Faux : NaOH étant une base forte, le $\text{pH} = 14 + \log[\text{NaOH}]$ avec $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol/L}$. Soit $\text{pH} = 14 + \log[10^{-1}] = 14 + (-1) = 14^{-1} = 13$

C. Faux : On est dans le cas d'un titrage d'un acide fort par une base forte, avant l'équivalence : $V(\text{NaOH}) < V(\text{HCl})$. Soit: Ainsi, $[\text{H}_3\text{O}^+] = ((10^{-1} \times 2 \cdot 10^{-1}) - (10^{-1} \times 10^{-1})) / (2 \cdot 10^{-1} + 10^{-1}) = (1 \cdot 10^{-2}) / (3 \cdot 10^{-1}) = \frac{1}{3} \cdot 10^{-1}$
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,033) = 1,48$ et non 1,3

D. Faux : On sait que $n\text{HCl} = n\text{NaOH}$, soit $c\text{HCl} \times v\text{HCl} = c\text{NaOH} \times v\text{NaOH}$ On est au point d'équivalence: ici $(10^{-1} \times 2 \cdot 10^{-1}) = (10^{-1} \times 2 \cdot 10^{-1})$ Tout HCl a donc été neutralisé par NaOH, le pH est alors neutre: $\text{pH} = 7 > 6$

E. Vrai : On est après l'équivalence, NaOH est en excès. Soit $\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$ Donc $\text{pH} = 14 + \log(0,011) = 14 - 1,96 = \text{environ } 12$

