

EXERCICES – SÉRIE I

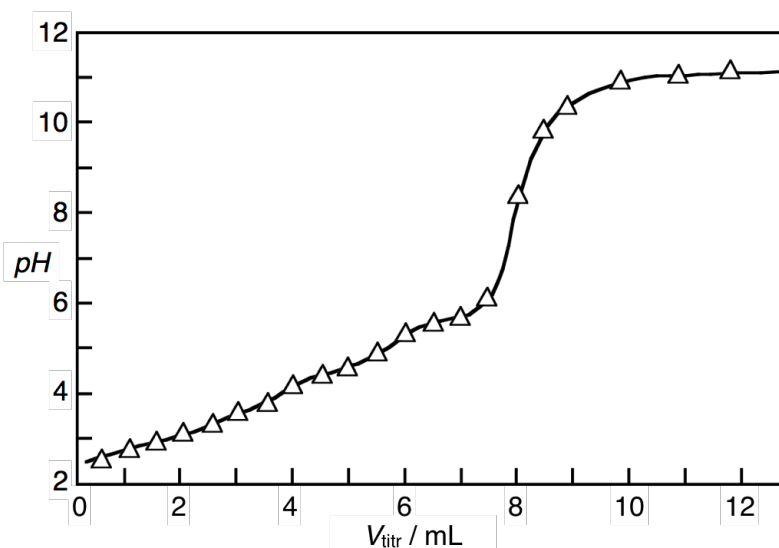
Equilibres acide-base – Titrages

- I.1.** Calculer le pH auquel on assiste au virage d'un indicateur coloré ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-5}$) dont la concentration analytique est $c_a = 1,0 \times 10^{-3}$ M.
- I.2.** On titre 25 ml d'ammoniaque NH_4OH ($pK_b = 4,85$) à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,05 M. Le point d'équivalence correspond à un volume $V_\xi = 18,3$ ml de solution titrante.
- a) Calculer la concentration analytique c_0 d'ammoniaque dans la solution initiale.
- b) Déterminer le pH de la solution initiale ($V_{itr} = 0$), celui de la solution au point d'équivalence ($V_{itr} = V_\xi$), celui de la solution après ajout de $V_{itr} = \frac{1}{2} V_\xi = 9,15$ mL de solution titrante et, finalement, le pH de la solution après ajout de $V_{itr} = 2 \cdot V_\xi = 36,6$ mL de la solution de HCl .
- c) Tracer graphiquement la courbe représentant le pH de la solution d'ammoniaque en fonction du volume V_{itr} de solution titrante ajouté. Mettre en évidence les points remarquables calculés au point (b) et entourer la zone de la courbe où un effet tampon est attendu.
- I.3.** L'acide tartrique $HOOC-(CHOH)_2-COOH$, noté " TH_2 ", est le principal acide du vin, auquel il impose un pH compris entre 3,5 et 4,0. C'est un diacide dont les deux pK_a ont pour valeurs 3,13 et 4,31. Par commodité, on notera l'anion hydrogénéo-tartrate $HOOC-(CHOH)_2-COO^-$ par " TH^- " et le dianion tartrate $^-OOC-(CHOH)_2-COO^-$ par " T^{2-} ".
- a) Ecrire les équilibres acide-base propres à cet acide en solution aqueuse.
- b) On titre une solution aqueuse d'acide tartrique de concentration analytique $c_0 = 0,1$ mol L^{-1} , et de volume $V_0 = 100$ mL par ajout de volumes croissants V_{itr} d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $NaOH$ de concentration $c_b = 0,5$ mol L^{-1} . Calculer le pH de la solution pour $V_{itr} = 0$ mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL et 40 mL.
- c) Représenter graphiquement la courbe de titrage $pH = f(V_{itr})$. Mettre en évidence les points remarquables calculés au point (b) et entourer la ou les zone(s) de la courbe où un effet tampon est attendu.
- I.4.** La glycine est un acide aminé qui a pour formule H_2N-CH_2-COOH . En solution aqueuse, elle comporte deux fonctions susceptibles d'échanger un proton avec les molécules d'eau. La constante d'acidité de la fonction carboxylique $-COOH$ est $pK_{a1} = 2,4$, alors que la constante de basicité du groupe amine $-NH_2$ est $pK_{b2} = 4,3$.
- a) Écrire les deux équations d'équilibre acide-base correspondantes.
- b) On met en solution dans l'eau de la glycine sous sa forme diacide à raison d'une concentration analytique $c_a = 10^{-1}$ M. Quel est la valeur du pH de la solution ?
- c) On met en solution dans l'eau de la glycine sous forme de glycinate de sodium à raison d'une concentration analytique $c_a = 10^{-1}$ M. Quel est la valeur du pH ?
- d) On considère une solution aqueuse de glycine neutre, suffisamment concentrée pour que l'on puisse négliger la concentration des ions H^+ et OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau. Quel est le pH de cette solution ?

I.5. Un échantillon de 50,0 mL d'une solution aqueuse d'acide citrique est titré à une température T_2 par une solution de NaOH 0,10 M. La courbe de titrage expérimentale est représentée ci-dessous. Les trois pK_a de l'acide citrique à $T_1 = 20^\circ\text{C}$ sont 3,13, 4,76 et 6,40.

a) Mettre en évidence sur la courbe les trois points d'équivalence et déterminer la concentration analytique c_a de l'acide.

b) Que peut-on conclure de la température T_2 à laquelle le titrage a été effectué ?



Réponses

I.1. $\text{pH} = 5,00$.

I.2. a) $c_0(\text{NH}_4\text{OH}) = 3,66 \times 10^{-2} \text{ M}$;

b) $\text{pH}(V_{\text{titr}} = 0) = 10,86$; $\text{pH}(V_{\text{titr}} = V_\xi) = 5,41$; $\text{pH}(V_{\text{titr}} = 0,5 \cdot V_\xi) = 9,15$;
 $\text{pH}(V_{\text{titr}} = 2 V_\xi) = 1,83$.

Dans ce dernier cas, le volume de la solution ne peut pas être considéré comme constant au cours du titrage. Le volume total V de la solution au point d'équivalence et pour $V_{\text{titr}} = 2 V_\xi$ doit tenir compte du volume de solution titrante ajouté : $V = V_0 + V_{\text{titr}}$.

I.3. a) $\text{TH}_2 \rightleftharpoons \text{TH}^- + \text{H}^+$
 $\text{TH}^- \rightleftharpoons \text{T}^{2-} + \text{H}^+$

b) $\text{pH}(V_{\text{titr}} = 0) = 2,1$; $\text{pH}(V_{\text{titr}} = 10 \text{ mL}) = 3,1$; $\text{pH}(V_{\text{titr}} = 20 \text{ mL}) = 3,7$;
 $\text{pH}(V_{\text{titr}} = 30 \text{ mL}) = 4,3$; $\text{pH}(V_{\text{titr}} = 40 \text{ mL}) = 8,6$.

I.4. a) $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{H}^+$
 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{H}^+$

b) $\text{pH} = 1,7$; c) $\text{pH} = 11,35$; d) $\text{pH} = 6,05$.

I.5. a) $c_a = 5,3 \times 10^{-3} \text{ M}$; b) $T_2 > 20^\circ\text{C}$.