

## EXERCICES – SÉRIE I

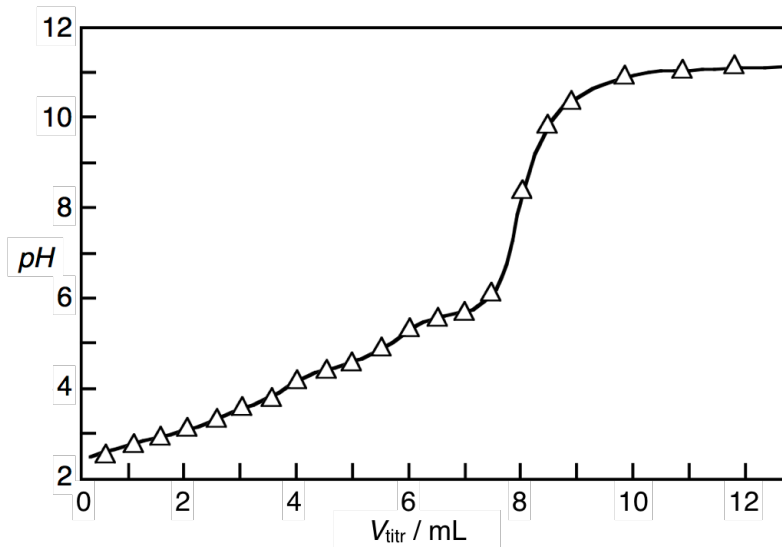
### *Equilibres acide-base – Titrages*

- 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.
- Calculer la concentration analytique  $c_0$  d'ammoniaque dans la solution initiale.
  - Déterminer le  $pH$  de la solution initiale ( $V_{titr} = 0$ ), celui de la solution au point d'équivalence ( $V_{titr} = V_\xi$ ), celui de la solution après ajout de  $V_{titr} = \frac{1}{2} V_\xi = 9,15$  mL de solution titrante et, finalement, le  $pH$  de la solution après ajout de  $V_{titr} = 2 \cdot V_\xi = 36,6$  mL de la solution de  $HCl$ .
  - Tracer graphiquement la courbe représentant le  $pH$  de la solution d'ammoniaque en fonction du volume  $V_{titr}$  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 " $T^{2-}$ ".
- Ecrire les équilibres acide-base propres à cet acide en solution aqueuse.
  - 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  $V_{titr}$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $NaOH$  de concentration  $c_b = 0,5$  mol  $\cdot L^{-1}$ . Calculer le  $pH$  de la solution pour  $V_{titr} = 0$  mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL et 40 mL.
  - Représenter graphiquement la courbe de titrage  $pH = f(V_{titr})$ . 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  $pK_{b2} = 4,3$ .
- Ecrire les deux équations d'équilibre acide-base correspondantes.
  - 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 ?
  - 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  $pH$  ?
  - 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.

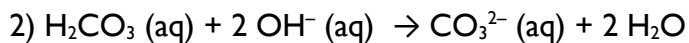
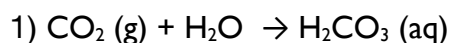
b) Que peut-on conclure de la température  $T_2$  à laquelle le titrage a été effectué ?



Questions d'examen

I.6. Examen 2017

Un récipient d'un litre d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH pur de concentration initiale  $c_0 = 10^{-1} \text{ M}$  est laissé ouvert pendant plusieurs jours. En contact avec l'air à une pression  $P = 1 \text{ atm}$ , la solution absorbe du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  présent dans l'atmosphère selon les réactions :



Données :  $\text{H}_2\text{CO}_3$  :  $pK_{a1} = 6,37$  ;  $pK_{a2} = 10,25$ .  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  $P = 1,0 \text{ atm}$ .

- Enumérer toutes les espèces présentes dans la solution de NaOH ainsi polluée par le  $\text{CO}_2$  et écrire le système d'équations dont la résolution permettrait de calculer exactement le  $pH$  de la solution obtenue. On désignera par  $c_c$  la concentration analytique totale des espèces contenant du carbone.
- On titre un échantillon de 20,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium polluée avec de l'acide chlorhydrique aqueux HCl de concentration 1,00 M. Le résultat du titrage permet de conclure que 26,8 % de l'hydroxyde de sodium de la solution initiale a réagi avec le dioxyde de carbone de l'air. Calculer la concentration analytique  $c_c$  et le volume de  $\text{CO}_2$  pur absorbé dans un litre de solution initiale.

- c) Ecrire dans l'ordre les réactions de neutralisation se produisant à mesure de l'avancement du titrage par HCl.
- d) Calculer le volume de solution titrante de HCl (aq) nécessaire à chacune des étapes de neutralisation écrites ci-dessus.

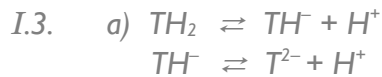
### Réponses

I.1.  $pH = 5,00$ .

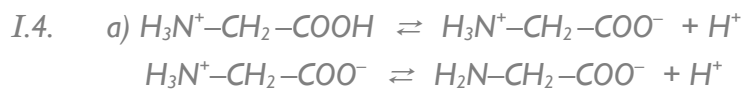
I.2. a)  $c_0(NH_4OH) = 3,66 \times 10^{-2} M$  ;

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

*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  $V_{\text{itr}} = 2 V_{\xi}$  doit tenir compte du volume de solution titrante ajouté :  $V = V_0 + V_{\text{itr}}$ .*



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



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

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

I.6. a)  $Na^+$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3$ ; b) 0,328 L; c) ordre de la base la plus forte à la base la plus faible; d) étape 1: 1,46 mL, étape 2: 0,27 mL, étape 3: 0,27 mL.