

TD 5 : Chimie des solutions

1 Indicateur coloré

Le rouge de méthyle est un indicateur coloré intervenant dans un couple de pK_A égal à 5,2, de couleur rouge en milieu acide et jaune en milieu basique. Pour quel type de titrage acido-basique est-il adapté ?

2 Dissociation d'un acide faible

L'acide formique de formule HCO_2H (noté AH) est un monoacide faible de pK_A égal à 3,8.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.

2. Calculer le taux de dissociation α de l'acide d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Quelle est la valeur du pH lue sur un pHmètre trempé dans la solution précédente ?

3 État d'équilibre d'un ampholyte

La glycine est un acide aminé de formule $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, noté AH. Il participe à deux couples acido-basiques : AH_2^+/AH de $pK_{A1} = 2,3$ et AH/A^- de $pK_{A2} = 9,6$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.

2. Déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse dans laquelle la glycine est introduite à la concentration initiale $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante

Dans un litre d'eau à 298 K, on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl, 0,10 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH_3COONa , noté de manière abrégée AcONa. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique. Données à 298 K : $pK_{A1} = pK_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$; $pK_{A2} = pK_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$; $pK_{A3} = pK_A(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) = 4,8$.

5 Vitamine C

La vitamine C, dont le nom est acide ascorbique, est un diacide noté AscH_2 .

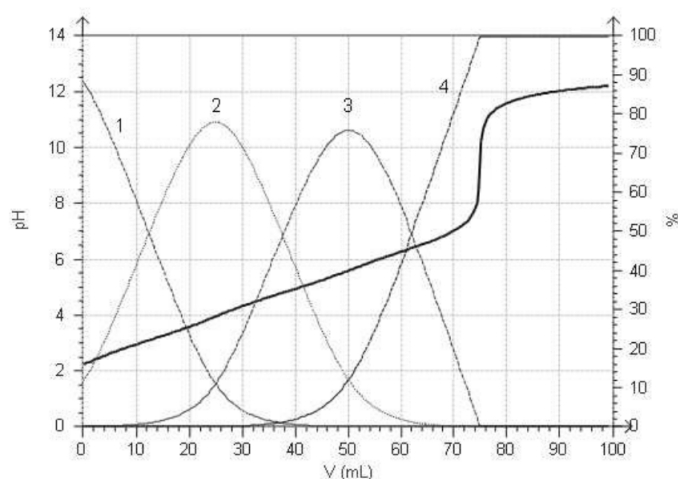
1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de l'acide ascorbique en fonction du pH de la solution.
2. On dissout dans l'eau un comprimé contenant 500 mg d'acide ascorbique dans une fiole jaugée de volume $V = 200$ mL. Déterminer l'état d'équilibre de la solution obtenue.
3. La vitamine C existe aussi en comprimé tamponné, réalisée en mélangeant l'acide ascorbique AscH_2 et de l'ascorbate de sodium AscHNa . Un comprimé de vitamine C tamponnée de masse m en principe actif (c'est-à-dire en acide ascorbique, sous ses deux formes : diacide et monoacide) est dissous dans $V_0 = 100$ mL d'eau distillée. La solution obtenue à un pH égal à 4,4. Déterminer la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce cachet. On prendra $m = 500$ mg pour les applications numériques.

Données à 298 K : $\text{p}K_{A1}(\text{AscH}_2/\text{AscH}^-) = 4,2$; $\text{p}K_{A2}(\text{AscH}^-/\text{Asc}^{2-}) = 11,6$; masses molaires de l'acide ascorbique : $M(\text{AscH}_2) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de l'ascorbate de sodium : $M(\text{AscHNa}) = 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6 Titrage de l'acide citrique

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E 330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme H_3A . Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : à l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50,0 mL de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par de la soude décimolaire.

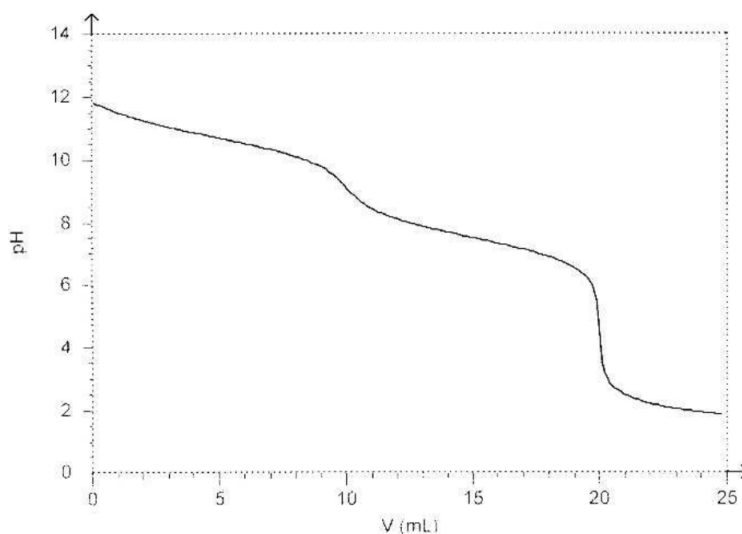
1. À quoi sert le dégazage ?
2. Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50,0 mL de limonade ?
3. La simulation du dosage de 50,0 mL d'acide citrique H_3A par de la soude décimolaire est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A , H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-}) y sont également représentés. On donne la concentration de l'acide citrique : $c_{\text{H}_3\text{A}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Identifier les courbes 1 à 4.
4. Déterminer graphiquement les $\text{p}K_A$ des différents couples.
5. Donner la (les) réaction(s) de dosage.
6. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.
7. Lors du dosage des 50,0 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent $v_e = 12,0$ mL. Écrire la condition réalisée à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.



7 Titrage de l'éthylènediamine

L'éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ est une dibase. On titre un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'éthylènediamine de concentration c_0 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note v le volume d'acide chlorhydrique versé. On suit la réaction de dosage par pHmétrie et on obtient la courbe de dosage ci-dessous.

1. Justifier l'existence de deux sauts de pH. Lequel convient-il d'exploiter ?
2. Écrire les équations des réactions de dosage caractérisant chaque partie de la courbe.
3. Déterminer la concentration c_0 en éthylènediamine de la solution à doser.
4. Comment peut-on retrouver les valeurs des $\text{p}K_A$ des couples acide-base qui interviennent dans ce titrage ?



8 Titrage de l'acide sulfurique et du mélange acide sulfurique/acide sulfureux

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont la première acidité est forte.

1. L'acide commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98 % en masse de H_2SO_4 , de masse volumique $1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.

2. Un volume $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_B = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie.

2.a. Quels sont les acides présents, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ? Justifier avec soin votre réponse.

2.b. Une simulation de ce titrage est donnée figure page suivante. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes : $\text{pH} = f(V)$, $[\text{HSO}_4^-] = g(V)$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = h(V)$.

3. En déduire la ou les réactions prépondérantes qui ont lieu avant l'équivalence. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre à 25°C .

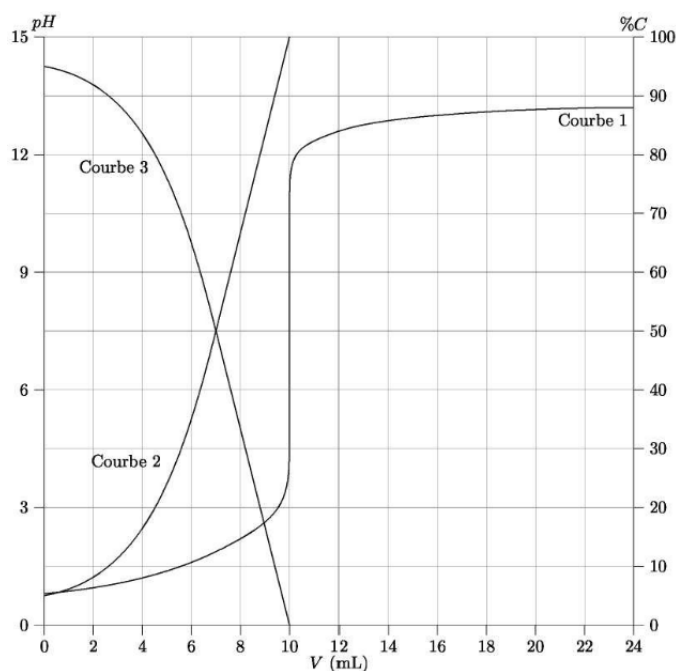
4. Quelle est la concentration molaire c_A de l'acide sulfurique titré ? Le titrage pHmétrique met-il en évidence les deux acidités ? Justifier.

On réalise maintenant le titrage de $V_0 = 40,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire c_1 et du dioxyde de soufre dissous ($(\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O})$ encore noté H_2SO_3) à la concentration molaire c_2 par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $c_B = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On réalise deux titrages. Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes de rouge de métacrésol. Le changement de couleur a alors lieu pour $V_{E1} = 20,0 \text{ mL}$. Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour $V_{E2} = 32,0 \text{ mL}$.

5. Quelles espèces ont été titrées lors de l'équivalence observée en présence de rouge de métacrésol ? En déduire les réactions prépondérantes qui ont eu lieu et déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.

6. Répondre à la même question lors de l'équivalence observée en présence de rouge de crésol.

7. En déduire les valeurs des concentrations c_1 et c_2 des deux acides titrés.



Données à 298 K :

Indicateur	Couleur forme acide	Couleur forme basique	pK_A
Rouge de metacrésol	Rouge	Jaune	1,7
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	8,2

- Acide sulfurique : première acidité forte et $pK_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$;
 $pK_A(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 2,0$; $pK_A(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,6$;
- Masse molaire de H_2SO_4 : $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

10 9 Précipitation du chromate de plomb(II)

Le jaune de chrome est obtenu par action de l'ion chromate CrO_4^{2-} sur un sel de plomb(II) Pb^{2+} . Par précipitation dans l'eau, on obtient le chromate de plomb(II) $\text{PbCrO}_4(\text{s})$. L'ion chromate a un caractère basique dans le couple acido-basique $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$.

1. À quel pH opérer pour que l'ion chromate CrO_4^{2-} soit la forme du chrome prépondérante ?
2. Après précipitation et filtration, $\text{PbCrO}_4(\text{s})$ est lavé. Quelle est la teneur en plomb(II) de cette eau de lavage ($\text{pH} = 7$) ? Cette eau dépasse-t-elle la norme légale de $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ en plomb ?
3. Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose, ce qui donne une couleur chair (très utile pour peindre les visages). Pourquoi ?

Données à $T = 298 \text{ K}$:

- Produits de solubilité : $\text{PbCrO}_4(\text{s}) : K_{S1} = 10^{-13}$; $\text{MnS}(\text{s}) : K_{S2} = 10^{-9,6}$; $\text{PbS}(\text{s}) : K_{S3} = 10^{-27,8}$;

- Constante d'acidité : $K_A(\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-6,4}$;
- Masse molaire atomique du plomb : $M = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

11 10 Précipitation sélective des hydroxydes

On souhaite préparer les ions cobalt(II) Co^{2+} et magnésium Mg^{2+} en réalisant une précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

1. Lorsqu'on dissout dans l'eau de l'hydroxyde de magnésium(II) $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à 10,5. Montrer que le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium(II) est égal à $K_{S2} = 10^{-10,8}$.

On dispose d'une solution contenant initialement des ions cobalt(II) Co^{2+} à la concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions magnésium(II) Mg^{2+} à la même concentration c_0 . On souhaite précipiter plus de 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du magnésium.

2. Calculer la concentration en ions cobalt(II) restant en solution si 99 % du cobalt précipite sous forme d'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$. En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- et le pH de la solution pour que 99 % du cobalt précipite.

3. Calculer la concentration en ions magnésium(II) restant en solution si 1 % du magnésium précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$. En déduire la concentration en ions hydroxyde HO^- et le pH de la solution pour que 1 % du magnésium précipite.

4. Montrer qu'il existe une zone de pH que l'on précisera, où il est possible de précipiter plus de 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du magnésium.

Données à $T = 298 \text{ K}$: $K_{S1}(\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-14,8}$ (produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt(II)) ; $K_e = 10^{-14}$ (produit ionique de l'eau).

12 11 Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre(II)

On réalise le titrage pHmétrique de $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$), acide fort, et de nitrate de cuivre(II) ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$) par de la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) à la concentration $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe de titrage est visualisée ci-après

1. En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage et calculer leur constante d'équilibre.

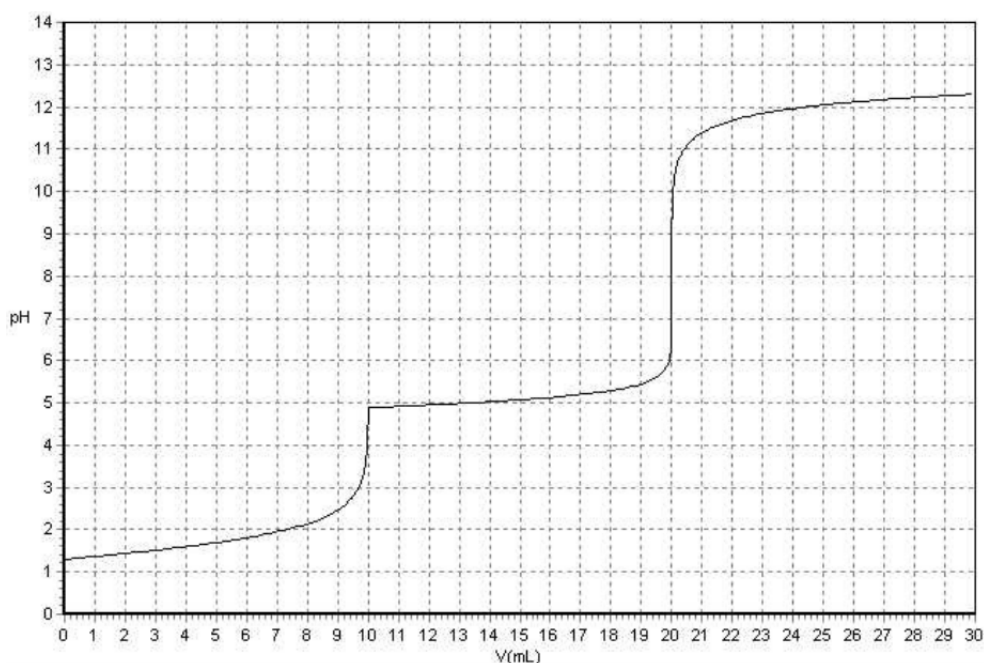
2. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.

3. À partir d'une lecture graphique des volumes équivalents, calculer la concentration c_1 de la solution initiale en acide nitrique et calculer la concentration c_2 de la solution initiale en ions cuivre(II).

4. Retrouver par le choix d'un point judicieux de la courbe, la valeur du produit de solubilité

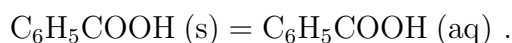
de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Données à $T = 298 \text{ K}$: $K_S(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-20}$; $K_e = 10^{-14}$.



13 12 Solubilité de l'acide benzoïque

La réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau s'écrit :



Sa constante d'équilibre thermodynamique est notée $K_S = 10^{-1,5}$ à 298 K. On donne aussi $\text{p}K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 5$ et le cologarithme du produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14$.

1. Calculer la solubilité s de l'acide benzoïque en négligeant sa réaction sur l'eau.
2. Calculer la solubilité s_0 de l'acide benzoïque en tenant compte de ses propriétés acido-basiques. Comparer s et s_0 .
3. Déterminer le pH d'une solution aqueuse saturée d'acide benzoïque à 298 K.

Le benzoate de sodium est un sel ionique soluble dans l'eau. On dispose d'un volume $V_0 = 1 \text{ L}$ d'une solution de ce sel à la concentration $c_0 = 3,52 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Déterminer le pH de précipitation de l'acide benzoïque lors de l'addition d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique à la solution précédente. L'acide chlorhydrique introduit étant fortement concentré, on pourra négliger la variation du volume de la solution.
5. Quelle est la quantité d'acide benzoïque précipité lorsque le pH de la solution vaut 1,0 ?