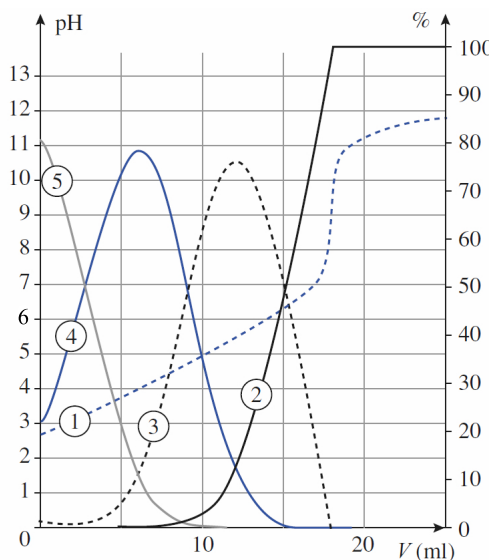


CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

TD n° 2 : Dosages acido-basiques

Exercice 1 : Titrage de l'acide citrique dans la limonade



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 dans 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, titrer 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 mL d'acide citrique H_3A par de la soude décimolaire est représentée ci-dessus. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A , H_2A^- , HA^{2-} , A^{3-}) y sont également représentés. La concentration en acide citrique vaut $C(H_3A) = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

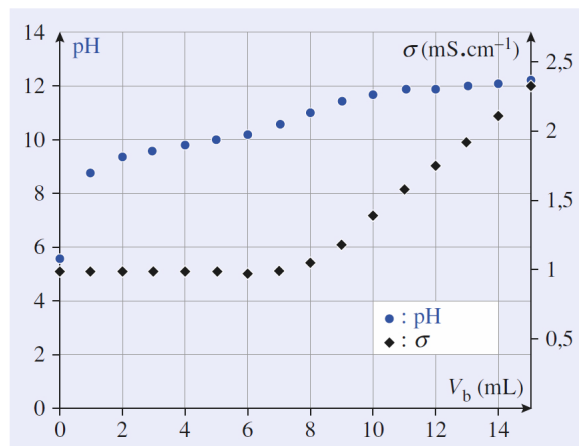
Identifier les courbes 1 à 5.

4. Déterminer graphiquement les pK_a des différents couples.

5. Donner la (les) réaction(s) de titrage.

6. Expliquer pourquoi un seul saut de pH est observé.

7. Lors du dosage des 50,0 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent égal à $V_E = 12,0 \text{ mL}$. Écrire la condition réalisée à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

Exercice 2 : Titrage conductimétrique d'un engrais ammoniacal

Les ammonitrates sont des engrais ; ils sont obtenus par fixation du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 sur un support inerte et se présentent sous forme de granulats existant à différentes teneurs de l'ordre de 20 à 34,5% en élément azote. Pour doser un engrais commercial, on prépare un litre d'une solution, notée A, contenant 6,35 g d'ammonirate commercial. Le dosage des ions ammonium de la solution A par une solution titrée d'hydroxyde de sodium (solution B) de concentration exacte égale à $C_b = 0,096 \text{ mol.L}^{-1}$ est suivi par pH-métrie et conductimétrie.

1. Quelles électrodes sont nécessaires à la mesure du pH d'une solution aqueuse ?
2. Faire un schéma clair d'une cellule conductimétrique. Préciser la grandeur mesurée.
En quoi consiste l'étalonnage d'un conductimètre. Est-il utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un titrage conductimétrique ?
3. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
4. Dans un bécher, sont placés : les électrodes du pH-mètre, la cellule de conductimétrie, 10 mL de solution A et 90 mL d'eau distillée. Un volume V_b de la solution B de soude est versé avec une burette graduée et la mesure simultanée de la valeur du pH et de la valeur de la conductivité (en mS.cm^{-1}) de la solution est effectuée pour chaque ajout de soude. Les résultats obtenus ont été reportés sur le graphe ci-dessus.
 - a. Pourquoi un grand volume d'eau distillée est-il initialement ajouté dans le bécher ? Quelles autres méthodes pourrait-on utiliser ?
 - b. Justifier l'allure de la courbe de conductimétrie et exprimer les coefficients directeurs des segments de droite en fonction des conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ° .
 - c. À partir des courbes, déterminer le volume équivalent de la solution B. Quelle méthode vous semble la plus judicieuse ? Justifier votre réponse.
 - d. Donner la concentration des ions ammonium de la solution A en mol.L^{-1} et justifier la valeur du pH initial $\text{pH}_i = 5,6$ pour $V_b = 0 \text{ mL}$.
 - e. Donner le pourcentage du produit commercial en ions ammonium, en nitrate d'ammonium, puis en élément azote ou azote total.

Données : Masses molaires en g.mol^{-1} : H : 1,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0. Conductivités molaires ioniques limites à 25°C en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$: HO^- : 19,9 ; Na^+ : 5,0 ; NH_4^+ : 7,3 ; NO_3^- : 7,1.

Exercice 3 : Indicateurs colorés (2)*Extrait d'agrégation de physique-chimie option physique 2013*

1. Rappeler la définition d'un indicateur coloré acido-basique et des conditions expérimentales de son utilisation lors d'un titrage volumétrique.

Lors d'une séance de TP, les élèves effectuent le dosage d'un vinaigre blanc, de masse volumique égale à $1,02 \text{ g.mL}^{-1}$. Le vinaigre blanc, en fait incolore, est de l'acide éthanóïque qu'on souhaite doser par une solution d'hydroxyde de sodium. On utilise un vinaigre dont l'étiquette porte l'indication « 8 degrés » ; le degré d'un vinaigre correspond à la masse en grammes d'acide éthanóïque contenue dans 100 g de vinaigre. Pour doser ce vinaigre, on le dilue dix fois et on obtient 100 mL d'une solution notée S. On dose en suite un volume V de la solution S égal à 10,0 mL par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré. On trouve un volume à l'équivalence V_{eq} égal à 13,3 mL.

2. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

3. Calculer la concentration molaire du vinaigre en acide éthanóïque. Calculer le degré de ce vinaigre et comparer avec l'indication portée sur la bouteille.

4. Calculer le pH à l'équivalence. Expliquer les calculs et les approximations en utilisant les courbes de distribution tracées à la question 3.

5. Quel indicateur coloré peut-on choisir parmi ceux du tableau suivant pour effectuer ce dosage ? Expliquer le choix proposé.

Indicateur	Teinte	Zone de virage, en pH	Teinte
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 – 6,2	Jaune
Phénolphthaléine	Incolore	8,2 – 10	Rose

6. Préciser les observations visuelles attendues lors de ce dosage.

Données : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7$; $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Glycine (2)*Extrait d'agrégation de physique-chimie option physique 2012*

On se propose de déterminer avec précision la concentration molaire d'une solution (S) de glycine GH^\pm dans l'eau. Pour cela, plusieurs méthodes sont successivement étudiées.

Dans un premier temps, une prise d'essai $E = 25,0 \text{ mL}$ de solution (S), de concentration molaire $C \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, diluée exactement à $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ par de l'eau distillée, est titrée par une solution étalonnée d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_T = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie et par conductimétrie.

1. Rappeler quel matériel et quelles électrodes doivent être utilisés pour suivre un titrage par pH-métrie.

2. Rappeler le principe d'une mesure conductimétrique. Indiquer notamment quels sont les ordres de grandeur des paramètres physiques mis en jeu lors de la mesure (tension, fréquence), en donnant les raisons de ces choix.

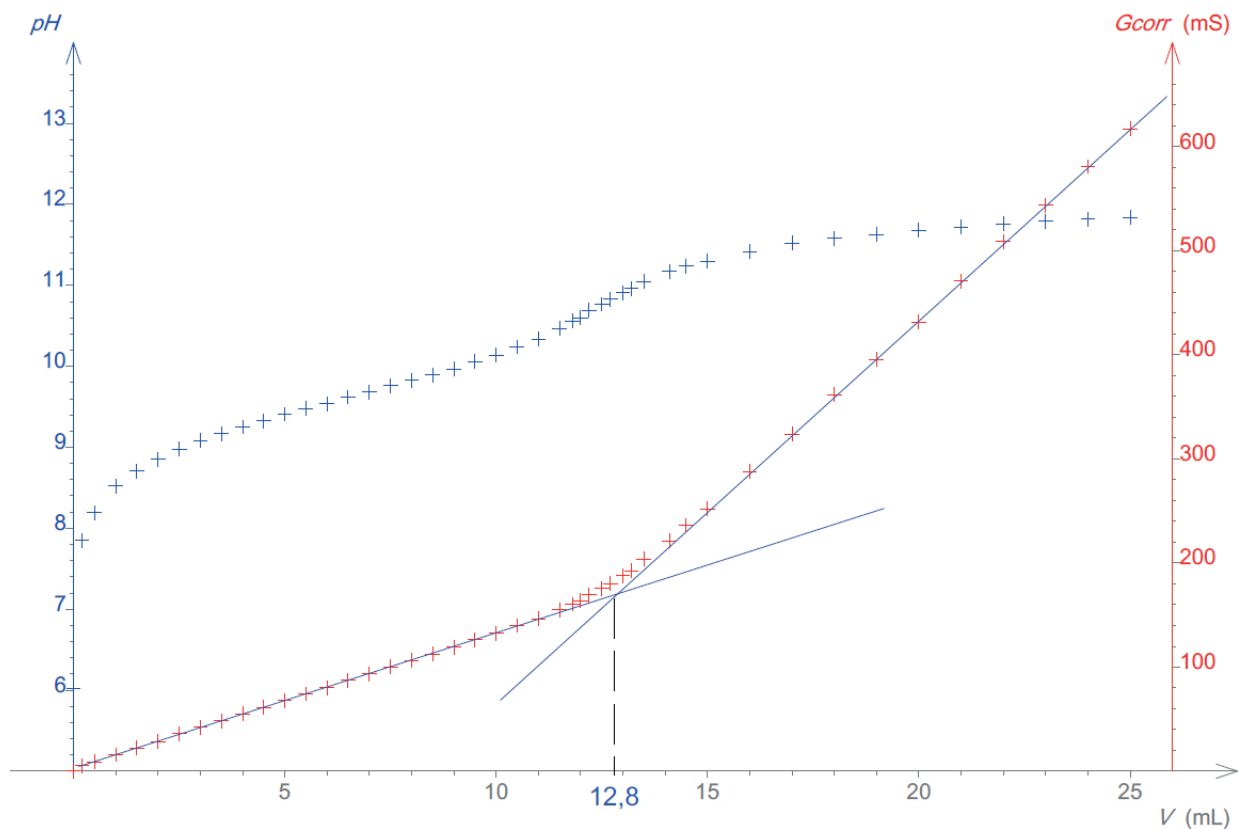


FIGURE 1 – Courbes de titrage d'un solution de glycine

Les courbes de titrage $pH = f(V/mL)$ et $G_{corr}/mS = f(V/mL)$ sont tracées sur la FIGURE 1. On rappelle que la conductance corrigée G_{corr} est définie à partir de la conductance G par la relation $G_{corr} = G \frac{V_0 + V}{V_0}$, V étant le volume de titrant ajouté.

3. Écrire l'équation de titrage et calculer la valeur de sa constante d'équilibre, notée K_{RD} .
4. L'allure de la courbe pH-métrique permet-elle de déterminer la valeur du volume à l'équivalence ? Justifier la réponse.
5. Expliquer pourquoi la transformation peut néanmoins être considérée comme totale si l'on se trouve suffisamment loin de l'équivalence, tant avant qu'après. Un calcul d'ordre de grandeur sera apprécié.
6. Expliquer qualitativement la forme de la courbe donnant la variation de la conductance corrigée avec le volume de titrant ajouté.
7. Justifier alors pourquoi la courbe conductimétrique permet de déterminer le volume équivalent V_e . En donner une valeur numérique.

La courbe pH-métrique peut quand même être utilisée pour la détermination du volume équivalent, à l'aide de la méthode de GRAN. On rappelle que celle-ci consiste à linéariser la courbe de titrage dans la (les) zone(s) où la transformation est totale et, plus précisément, à exprimer, avant (ou après) l'équivalence, la grandeur $V_e - V$ en fonction du volume V de titrant ajouté et de la grandeur expérimentale mesurée, ici le pH de la solution.

8. Déterminer cette expression et montrer que le tracé de la courbe $Gran(V/mL) = (V/mL) \cdot 10^{-pH}$ permet d'obtenir à la fois la valeur du volume équivalent et celle de la constante d'acidité d'un couple acido-basique de la glycine. On pourra noter h le rapport de la concentration molaire $[H^+_{(aq)}]$ des ions hydrogène à la concentration standard C° .

9. La courbe correspondante est tracée FIGURE 2, échelle verticale à droite. La fonction de GRAN, dans la zone où elle est pratiquement affine, est approchée par la droite d'équation $z(V/mL) = -2,5 \cdot 10^{-10} \cdot (V/mL) + 3,2 \cdot 10^{-9}$. En déduire la valeur du volume équivalent, celle de la concentration molaire de la solution de glycine et celle de la constante d'acidité du couple de la glycine mis en jeu dans le titrage.

10. Comparer les deux méthodes de détermination du volume à l'équivalence. Laquelle vous semble la plus précise ? Discuter.

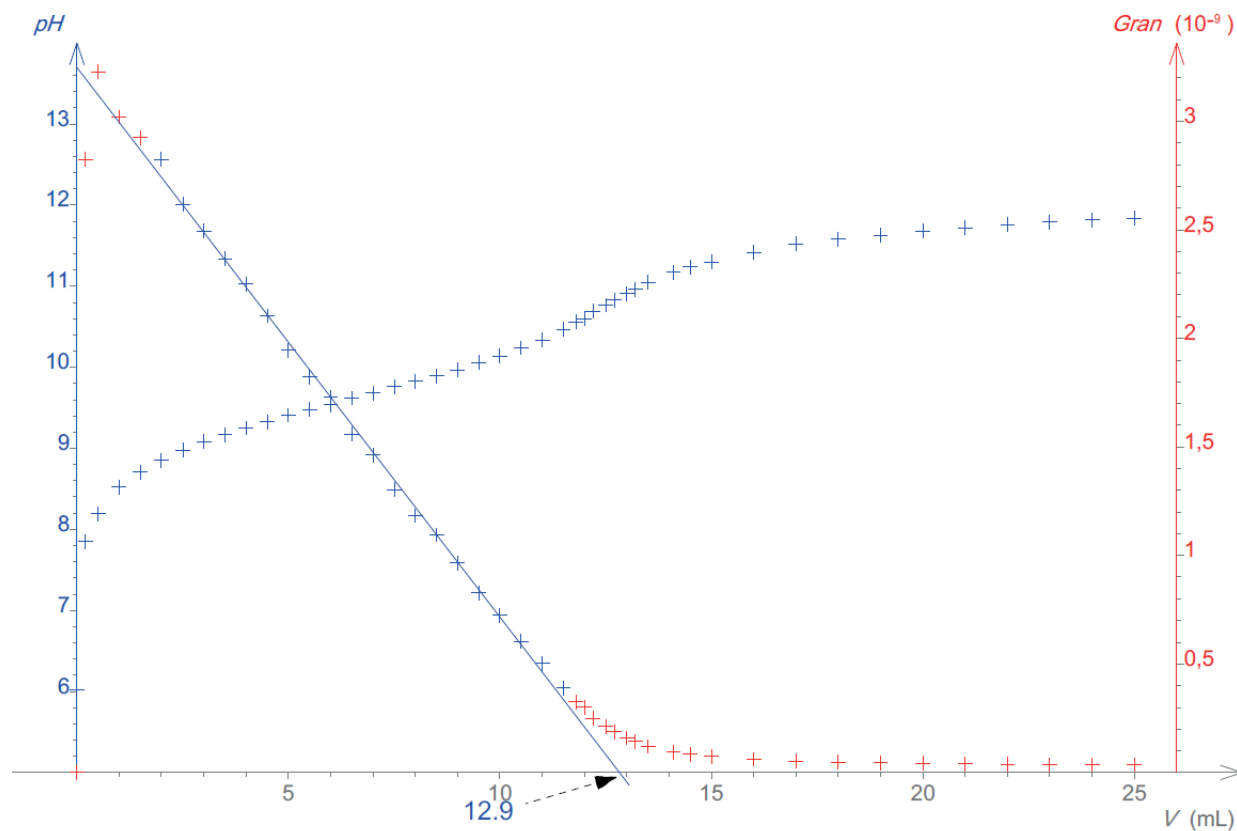
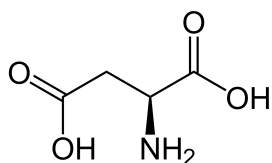


FIGURE 2 – Courbe de GRAN pour le titrage d'une solution de glycine

Données : La glycine, H_2CNH_2COOH , notée GH , est engagée dans deux couples acidobasiques dont les pK_a sont : 2,4 et 9,6.

Exercice 5 : Titrage d'un polyacide

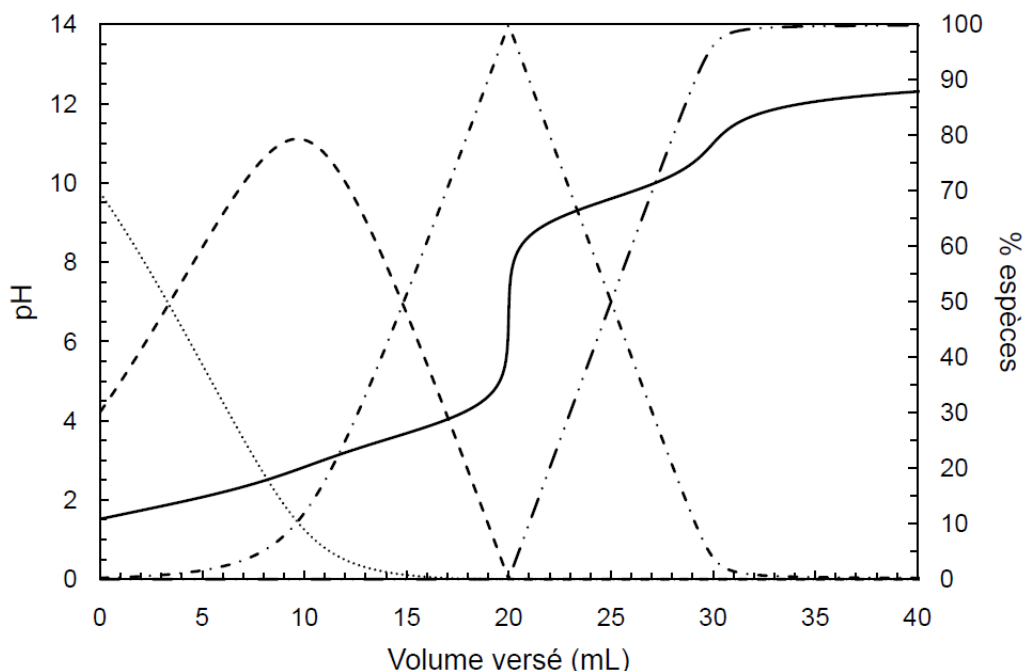
Extrait du concours d'entrée à l'ENS Lyon, session 2010, filière PC



Les trois constantes d'acidité associées à l'acide aspartique sont notées : K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} , numérotées par force décroissante de l'acide du couple. Pour déterminer ces constantes d'acidité, on réalise le titrage d'une solution d'acide aspartique sous sa forme la plus acide ($C_4H_8NO_4^+$, Cl^-) par la soude.

1. Écrire les équations bilan des réactions définissant K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} .
2. Pourquoi doit-on réaliser fraîchement la solution titrante de soude ?
3. Dans le cas où on ne dispose que de bouteilles de soude déjà préparées depuis longtemps, il est nécessaire de déterminer avec précision le titre de la solution. Pourquoi un titrage par l'acide chlorhydrique n'est-il pas la méthode la plus adaptée ? On réalise en pratique un titrage par une solution d'acide oxalique (acide éthanedioïque) de pK_a 1,27 et 4,28. Proposer une méthode simple pour repérer l'équivalence.
4. Quelle(s) est (sont) la (les) électrode(s) nécessaire(s) au fonctionnement d'un pH-mètre ?
5. Est-il nécessaire d'étalonner le pH-mètre ? Comment procéder le cas échéant ?

Lors du titrage de 10 mL de solution d'acide aspartique de concentration c_a par une solution de soude de concentration $c_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient les courbes suivantes :



6. Commenter l'allure de la courbe de titrage pH-métrique : nombre de sauts, amplitude, etc.

7. Attribuer en justifiant les courbes de distribution des différentes espèces.
8. Écrire la (les) équation(s) bilan(s) associée(s) à la (aux) réaction(s) de dosage.
9. Quelle est la concentration c_a de l'acide aspartique dosé ?
10. Déterminer les pK_a associés à l'acide aspartique. Pourquoi ne peut-on pas appliquer la formule usuelle pour le premier pK_a ?
11. Attribuer chaque pK_a à la fonction correspondante en justifiant. Comment expliquer l'écart entre les deux fonctions acide carboxylique ?
12. Pourquoi l'amplitude du deuxième saut de pH est-elle très faible ?
13. Proposer une autre technique qui permettrait de mieux visualiser cette deuxième équivalence.

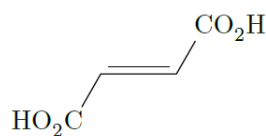
Exercice 6 : Titrage d'un mélange d'acides

Extrait du concours Centrale-Supélec, session 2012, filière PC

Les acides maléique (noté MaH_2) et fumarique ($FumH_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



Acide maléique MaH_2



Acide fumarique $FumH_2$

1. Donner les noms des acides maléique et fumarique en nomenclature officielle.

2. Titrage de l'acide maléique seul.

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique MaH_2 de concentration molaire C_0 inconnue à l'aide de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'acide maléique est représenté FIGURE 1.

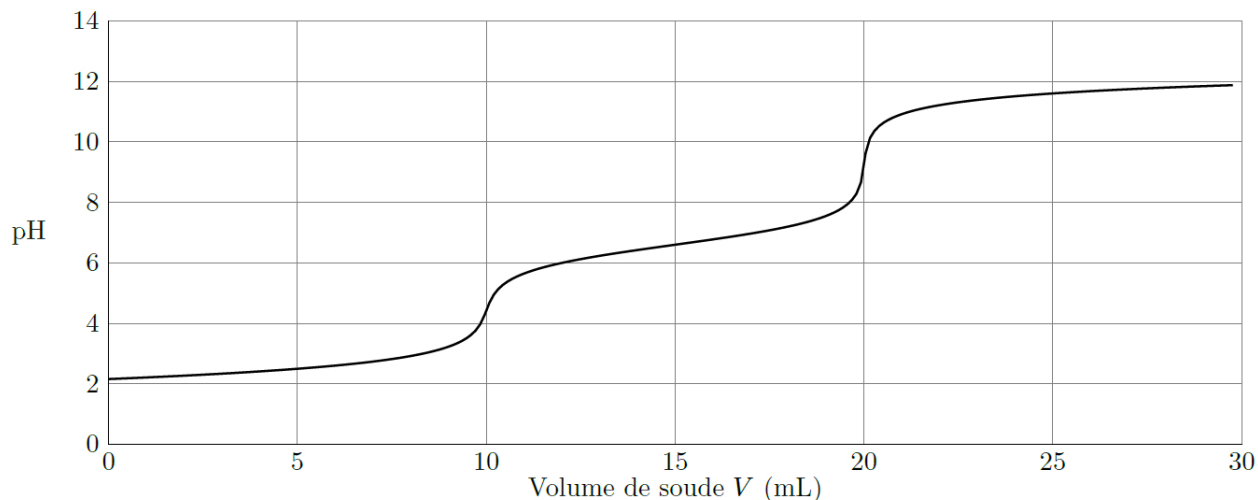


FIGURE 1 – Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie.

- Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire C_0 .
- Évaluer très simplement $pK_{a2}(MalH^-/Mal^{2-})$ à l'aide de cette courbe.
- On donne $pK_{a1}(MalH_2/MalH^-) = 1,8$.
Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle de $pK_{a2}(MalH^-/Mal^{2-})$? Justifier.

3. Titrage de l'acide fumarique seul.

La simulation du tirage d'une solution aqueuse d'acide fumarique $FumH_2$ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée FIGURE 2.

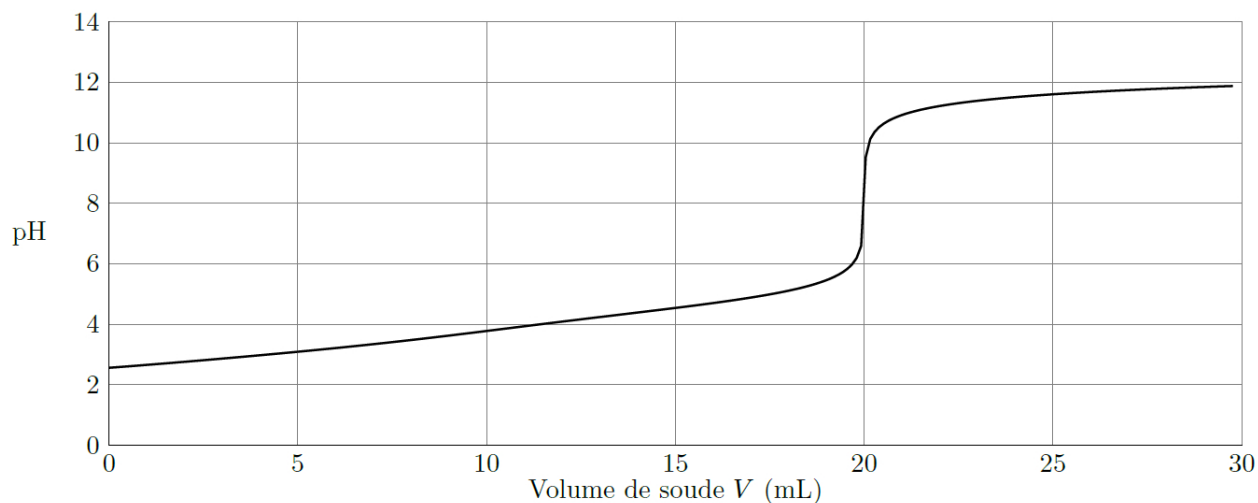


FIGURE 2 – Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie.

Interpréter cette courbe de titrage.

Les valeurs des pK_a de l'acide fumarique sont :

$$\star pK_{a'1}(FumH_2/FumH^-) = 3,0$$

$$\star pK_{a'2}(FumH^-/Fum^{2-}) = 4,5.$$

4. Titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique.

La courbe simulée du tirage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acides maléique de concentration molaire C_M et d'acide fumarique de concentration molaire C_F est donnée FIGURE 3. La dérivée de la courbe simulée $pH = f(V)$ est aussi tracée ; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V'_0 = 50,0 \text{ mL}$ et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

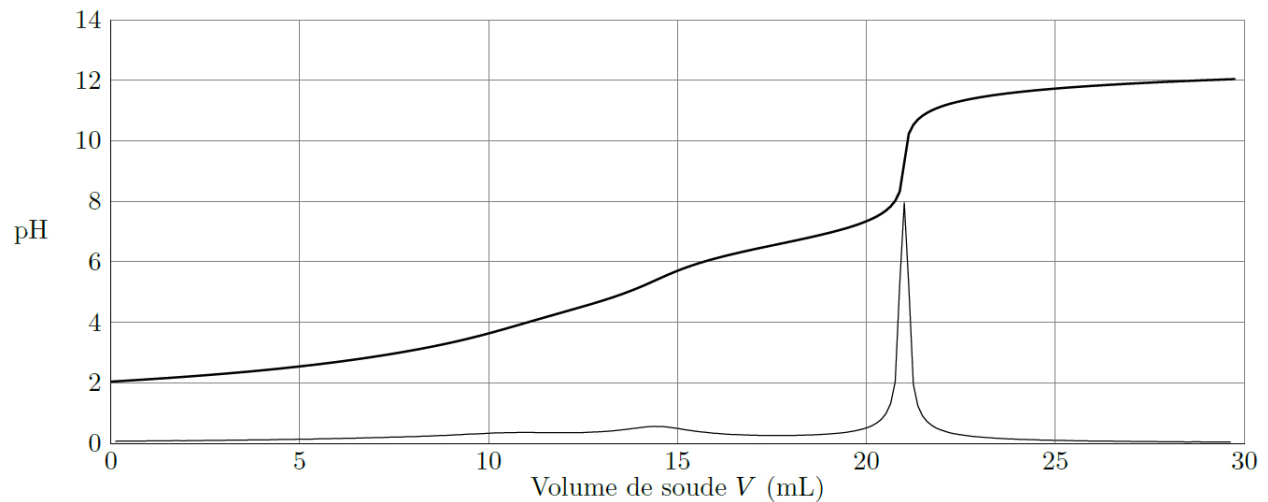


FIGURE 3 – Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique suivi par pH-métrie.

- a. Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_M et C_F , en justifiant la méthode mise en œuvre.
- b. Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément C_M et C_F ?