

TD 10 — Corrigé

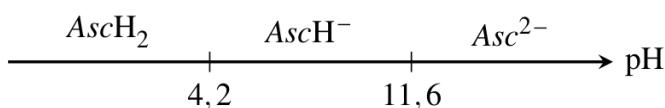
1 Entraînement — Application du cours

1.1 Indicateur coloré

- Un indicateur coloré acido-basique est un acide faible engagé dans un couple acido-basique de constante d'acidité K_A , dont la forme acide et la base conjuguée sont de couleur différente. Si le pH du milieu est inférieur à $pK_A - 1$, la forme acide est majoritaire et la solution a la couleur de la forme acide. Si le pH du milieu est supérieur à $pK_A + 1$, la forme basique est majoritaire et la solution a la couleur de la forme basique. Le rouge de méthyle est donc adapté pour mettre en évidence une variation brutale de pH au voisinage de son pK_A , donc au titrage d'une espèce dont le pH à l'équivalence est voisin du pK_A du rouge de méthyle. Il peut par exemple s'agir du titrage d'un acide fort par une base faible.
- Un programme possible a été proposé dans le cours (voir page 612).

1.2 Vitamine C

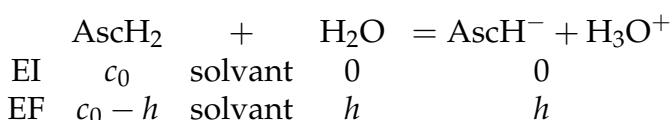
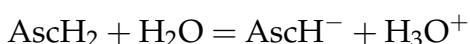
- Le diagramme de prédominance est représenté figure ci-dessous. Pour chaque couple acido-basique, si $\text{pH} > pK_A(\text{AH}/\text{A}^-)$, $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ tandis que pour $\text{pH} < pK_A(\text{AH}/\text{A}^-)$, $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$.



- Calculons d'abord la concentration initiale c_0 en acide ascorbique :

$$c_0 = \frac{0,5}{176 \times 0,2} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

La réaction qui a lieu en solution est la dissociation de l'acide (réaction prépondérante) :



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0 - h} = 10^{-4,2}.$$

La très faible valeur de K_A légitime de supposer un équilibre largement en faveur des réactifs, c'est-à-dire :

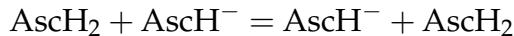
$$h \ll c_0 \quad \text{et} \quad c_0 - h \simeq c_0.$$

Il vient alors :

$$h = \sqrt{K_A c_0}.$$

Application numérique : $[\text{AscH}_2] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{AscH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Lors de la dissolution d'un comprimé tamponné contenant à la fois la forme acide AscH_2 et l'espèce AscH^- , la réaction prépondérante conduisant à l'équilibre chimique s'écrit :



de constante d'équilibre $K^\circ = 1$. Cette réaction ne modifie pas les concentrations en solution en acide ascorbique (notée $c_{0,a}$) et en ion monohydrogénascorbate (notée $c_{0,b}$). La connaissance du pH permet d'accéder au rapport de la concentration en base sur la concentration en acide :

$$\frac{c_{0,b}}{c_{0,a}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}.$$

La concentration totale en forme ascorbique (sous ses formes diacide et monoacide) est égale à

$$c'_0 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

avec $c'_0 = c_{0,a} + c_{0,b}$. Après résolution, nous obtenons :

$$c_{0,a} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad c_{0,b} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

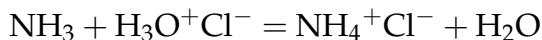
Les masses d'acide ascorbique (notée $m_{0,a}$) et de monohydrogénascorbate de sodium (notée $m_{0,b}$) qui sont introduites en solution sont donc :

$$m_{0,a} = 176 \times 0,1 \times 1,1 \cdot 10^{-2} = 1,9 \cdot 10^2 \text{ mg}$$

$$m_{0,b} = 198 \times 0,1 \times 1,7 \cdot 10^{-2} = 3,4 \cdot 10^2 \text{ mg}.$$

1.3 Titrage suivi par conductimétrie – Programmation Python

1. La réaction de titrage s'écrit :



de constante d'équilibre $K^\circ = 10^9$. Il s'agit bien d'une réaction totale. L'équivalence correspond à un volume d'ammoniaque versé égal à $v_{\text{eq}} = 20,0 \text{ mL}$. La dilution ne sera donc pas négligeable lors de ce titrage. Afin d'obtenir des évolutions affines par morceau, il convient de tracer l'évolution de

$$y = \sigma \frac{v + v_0}{v_0} = f(v)$$

avec v_0 volume initial de la solution d'acide. Le facteur $\frac{v+v_0}{v_0}$ corrige la variation de la conductivité due à la dilution.

Pour $v < v_{\text{eq}}$, les ions H_3O^+ sont remplacés dans la solution par les ions NH_4^+ (moins conducteurs). La fonction $y = \sigma \frac{v+v_0}{v_0} = f(v)$ est décroissante.

Pour $v > v_{\text{eq}}$, de l'ammoniac NH_3 (neutre) est ajouté : la fonction $y = \sigma \frac{v+v_0}{v_0} = f(v)$ n'évolue pas.

2. Pour $v < v_{\text{eq}}$, en confondant les conductivités ioniques molaires λ_i avec les conductivités ioniques molaires limites λ_i^0 :

$$\begin{aligned} \sigma \frac{v + v_0}{v_0} &= \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \frac{cv_0 - c_B v}{v_0} + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 c + \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 c_B \frac{v}{v_0} \\ &= \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \right) c + \left(\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \right) c_B \frac{v}{v_0}. \end{aligned}$$

L'application numérique fournit : $y = 4,26 - 0,138 v$ (avec v en mL et y en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$).

Pour $v > v_{\text{eq}}$, en confondant les conductivités ioniques molaires λ_i avec les conductivités ioniques molaires limites λ_i^0 :

$$\sigma \frac{v + v_0}{v_0} = \lambda_{\text{Cl}^-}^0 c + \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 c.$$

L'application numérique fournit : $y = 1,50 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

3. Il faut être vigilant avec les unités dès que l'on travaille sur une évolution conductimétrique. Un choix cohérent d'unités consiste à exprimer les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et les conductivités ioniques molaires limites en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Un programme possible est proposé :

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
# Entrée des valeurs numériques.
v0 = 20e-3
c = 0.1 * 1000 # Concentrations en mol.m-3 pour la conductivité.
cb = 0.1 * 1000 # Concentrations en mol.m-3 pour la conductivité.
veq = c * v0 / cb
lambda_H = 0.03498 # Conductivité ionique molaire en S.m2.mol-1.
lambda_N = 0.00734
```

```

lambda_Cl = 0.00763

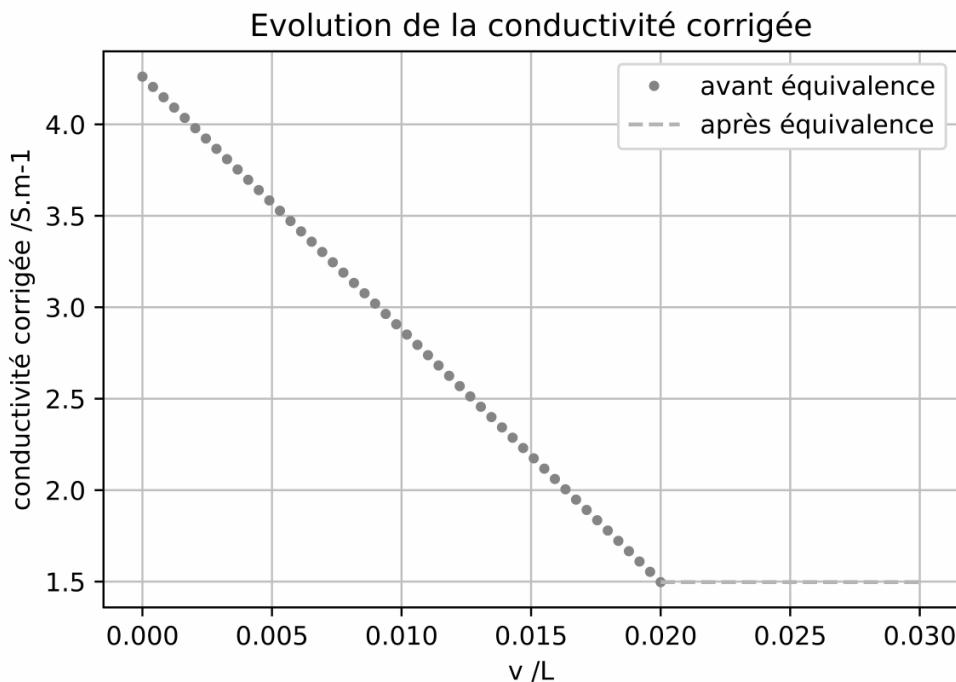
# Définition des fonctions y1 et y2 (conductivités corrigées avant
# et après l'équivalence).
def y1(v):
    sigma = lambda_H * (c * v0 - cb * v) / (v0 + v) + lambda_Cl * c * v0 \
    / (v0 + v) + lambda_N * cb * v / (v + v0)
    return sigma * (v0 + v) / v0

def y2(v):
    sigma = lambda_N * cb * veq / (v0 + v) + lambda_Cl * c * v0 / (v0 + v)
    return sigma * (v0 + v) / v0

# Tracé des droites.
v = np.linspace(0, 20e-3, 50)
plt.plot(v, y1(v), '.-', label = "avant équivalence")
v = np.linspace(20e-3, 30e-3, 50)
plt.plot(v, y2(v), '--', label = "après équivalence")
# Indication des grandeurs portées sur les axes.
plt.xlabel('v / L')
plt.ylabel('conductivité corrigée / S.m-1')
plt.legend(('avant équivalence', 'après équivalence'))
plt.title('Evolution de la conductivité corrigée')
plt.grid()
plt.show()

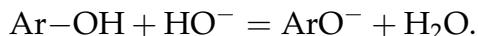
```

Le résultat est le suivant :

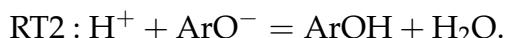


1.4 Titrage de la vanilline et mesure de la pureté d'un échantillon commercial

1. Lors de la dissolution de la vanilline $\text{Ar}-\text{OH}$ dans la soude, une réaction acido-basique favorable a lieu :



La solution contient en fin de dissolution un mélange d'ions HO^- (préalablement introduits en excès) et d'ions vanillate ArO^- . Les réactions de titrage par l'acide fort (H^+) s'écrivent :



2. La solution titrante est une solution de diacide fort, elle correspond donc à des ions H^+ à la concentration $2c(\text{H}_2\text{SO}_4)$. La relation à la deuxième équivalence s'écrit :

$$2c(\text{H}_2\text{SO}_4)(v_{e2} - v_{e1}) = c v_0.$$

Application numérique : $c = 0,066 \text{ mol L}^{-1}$. La masse de vanilline introduite est égale à

$$m = 0,066 \times 0,5 \times 152,2 = 5,0 \text{ g.}$$

La vanilline introduite est totalement pure.

3. Le pH est égal au pK_A du couple ArOH/ArO^- lorsque le milieu contient un mélange équimolaire des formes $\text{Ar}-\text{OH}$ et ArO^- , c'est-à-dire à la deuxième demi-équivalence. On lit alors approximativement sur la courbe $pK_A = 7,4$.

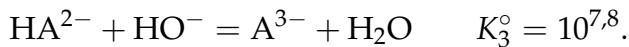
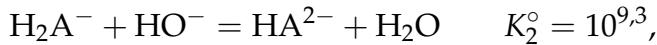
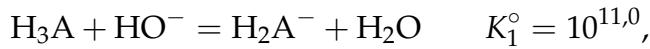
1.5 Titrage de l'acide citrique

1. Le dégazage permet d'éliminer le dioxyde de carbone qui est naturellement présent dans une eau, et qui possède des propriétés acido-basiques ($\text{CO}_2(\text{aq})$ manifeste un comportement de diacide faible). Sa présence influe sur l'allure d'une courbe de titrage, car il sera aussi titré par la soude ajoutée.
2. Utilisation d'une pipette jaugée (ou, à défaut, d'une burette graduée).
3. Les courbes 1 à 4 correspondent au pourcentage de chacune des formes acido-basiques de l'acide citrique, en fonction du volume de titrant ajouté. La courbe 1 correspond au pourcentage de la forme H_3A , la courbe 2 correspond au pourcentage de la forme H_2A^- , la courbe 3 correspond au pourcentage de la forme HA^{2-} et la courbe 4 correspond au pourcentage de la forme A^{3-} . L'attribution des courbes de répartition des espèces est réalisée en tenant compte du fait que plus le pH augmente, plus les espèces basiques sont majoritaires.
4. On repère le volume de titrant ajouté pour lequel $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_2\text{A}^-]$. On lit alors le pH de la solution :

$$\text{pH} = pK_A(\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-) = 3,0.$$

De la même façon, on repère le volume de titrant ajouté pour lequel $[H_2A^-] = [HA^{2-}]$. On lit alors $pH = pK_A(H_2A^-/HA^{2-}) = 4,7$. On repère enfin le volume de titrant ajouté pour lequel $[HA^{2-}] = [A^{3-}]$. On lit alors $pH = pK_A(HA^{2-}/A^{3-}) = 6,2$. Notons que ces déterminations issues de lectures sur un graphe sont peu précises.

5. Les réactions de titrage s'écrivent :



6. Il s'agit d'un titrage simultané des trois acidités, le rapport des constantes d'équilibre des réactions de titrage est inférieur à 10^4 (critère communément admis).
7. À l'équivalence (saut de pH) :

$$n_{HO^-} = c_{HO^-} v_e = 3c_{H_3A} v_0,$$

soit numériquement :

$$c_{H_3A} = 8,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Pour $v_{e1} < v < v_{e2}$ la solution contient des ions Na^+ , Cl^- et AH^+ :

$$\sigma = \lambda^0(AH^+) \times [AH^+] + \lambda^0(Na^+) \times [Na^+] + \lambda^0(Cl^-) \times [Cl^-].$$

On observe que les ions AH^+ sont remplacés par les ions Na^+ plus conducteurs et on mesure une augmentation de la conductivité.

Pour $v_{e2} < v$ la solution contient des ions Na^+ , Cl^- et HO^- :

$$\sigma = \lambda^0(HO^-) \times [HO^-] + \lambda^0(Na^+) \times [Na^+] + \lambda^0(Cl^-) \times [Cl^-].$$

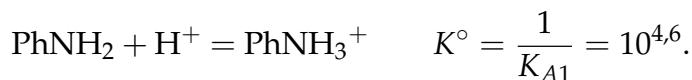
On ajoute un excès d'ions Na^+ et HO^- et la conductivité augmente fortement (car l'ion hydroxyde est plus conducteur que l'ion chlorure).

5. Le premier volume équivalent est lu sur la courbe pH-métrique : $v_{e1} = 55 \mu\text{L}$. Le deuxième volume équivalent est lu sur la courbe conductimétrique : $v_{e2} = 145 \mu\text{L}$. La deuxième demi-équivalence se situe donc en $v = 100 \mu\text{L}$. On lit sur la courbe de pH : $pH = pK_A = 9,1$.

1.6 Dosage de l'ion anilinium par HO^-

1. On utilise une électrode de verre (dont le potentiel est sensible à la concentration en ions H^+) et une électrode de référence (dont le potentiel ne varie pas). On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes. La réponse en potentiel est une fonction affine du pH et l'étalonnage du pH-mètre permet la détermination implicite des constantes de la relation affine.

2. On observe la réaction acido-basique entre l'acide chlorhydrique et l'aniline qui est une base faible (la notation H^+ désigne ici la forme solvatée du proton, qui peut aussi s'écrire H_3O^+) :

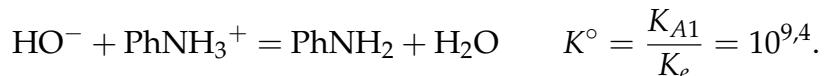


La courbe de titrage laisse apparaître deux sauts de pH : il y a (au moins) deux espèces acides titrées. Le mélange a donc fait intervenir un excès d'acide chlorhydrique et la solution titrée contient un mélange $\text{H}^+/\text{PhNH}_3^+$.

3. En notant v le volume de titrant ajouté, pour $v < v_{e1}$ on observe le titrage des ions H^+ :



Pour $v_{e1} < v < v_{e2}$ on observe le titrage des ions anilinium PhNH_3^+ :



4. La quantité de matière en soude ajoutée à la deuxième équivalence correspond à la quantité de matière initiale en acide chlorhydrique (avant réaction avec l'aniline). Ainsi : $c_1 V_1 = c_2 v_{e2}$.

Application numérique : $V_1 = 20.0 \text{ mL}$.

5. La relation à la deuxième équivalence permet de déterminer la quantité de matière en ions anilinium dans S1 (et donc la concentration c_0 en aniline dans S0) : $c_2(v_{e2} - v_{e1}) = c_0 V_0$.

Application numérique : $c_0 = 3,45 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Si l'aniline utilisée lors de la préparation de la solution S0 est pure, on obtient une solution de concentration

$$c'_0 = \frac{3,260}{93 \times 0,1} = 3,51 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'aniline n'a subi qu'une faible dégradation (2 % en quantité de matière).

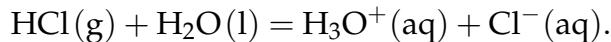
6. Le virage de l'indicateur coloré est observé pour un pH voisin du pK_A du couple HIn/In^- . Le pH à la deuxième équivalence est basique (la solution contient alors la base aniline) et correspond bien à l'ordre de grandeur du pK_A du couple engageant l'indicateur coloré.

7. Un suivi conductimétrique est adapté. Pour $v < v_{e1}$ on observe que les ions H^+ sont remplacés par les ions Na^+ moins conducteurs et on mesure une diminution de la conductivité. Pour $v_{e1} < v < v_{e2}$ on observe que les ions anilinium PhNH_3^+ sont remplacés par les ions Na^+ . On peut supposer que l'ion anilinium, (plus volumineux) est moins mobile que l'ion sodium, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité. Pour $v_{e2} < v$ on ajoute un excès de soude et la conductivité augmente. Le suivi conductimétrique est particulièrement adapté à la détermination du premier volume équivalent (net progrès par rapport au suivi pH-métrique).

2 Exercices intermédiaires

2.1 Neutralisation d'un effluent gazeux

1. Le chlorure d'hydrogène gazeux conduit après dissolution à une solution d'acide chlorhydrique : HCl est un acide fort et se dissocie totalement selon la réaction d'équation :



2. Dans la solution de lavage, H_2O est l'acide le plus fort présent, la base B la base la plus forte présente. La RP a pour équation :



	B	$+\text{H}_2\text{O}$	$= \text{BH}^+$	$= \text{HO}^-$
$t = 0$	c_0	excès	0	0
t	$c_0 - x$	excès	x	x

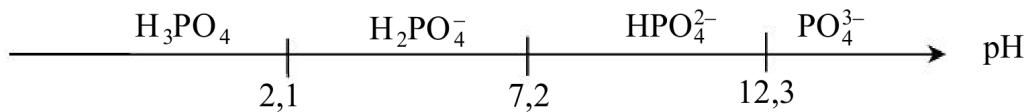
La constante d'équilibre associée à la RP est relativement faible, on peut supposer l'avancement de la réaction négligeable devant c_0 , d'où :

$$\frac{K_e}{K_a} \simeq \frac{x_{\text{eq}}^2}{c_0 \cdot c^\circ} = \frac{K_e^2 (c^\circ)^3}{c_0 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2} \iff [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e \cdot K_a \cdot (c^\circ)^3}{c_0}.$$

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log c_0)}.$$

AN $\boxed{\text{pH} = 11,3}$.

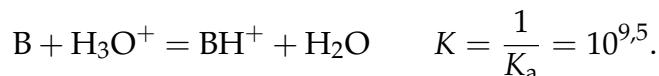
Traçons le diagramme de prédominance du couple BH^+/B :



On constate qu'au pH trouvé, BH^+ est bien minoritaire par rapport à sa base conjuguée (car $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$), l'avancement de la réaction pouvait bien être négligé.

De plus, $\text{pH} > 7,5$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HO}^-]$ et l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

3. La neutralisation met en jeu une transformation acido-basique entre l'acide chlorhydrique et le 2-aminoéthanol, qui peut être modélisée par la réaction d'équation :



4. La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre le 2-aminoéthanol et les ions oxonium étant largement supérieure à 10^3 , on peut considérer cette réaction comme totale. La quantité de 2-aminoéthanol initialement présente dans $1,0 \text{ m}^3$ de la solution de lavage est égale à :

$$n_B = c_0 V_{\text{sol}} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ mol.}$$

Elle permet donc de neutraliser $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ mol}$ d'ions oxonium (d'après la stœchiométrie de la réaction), soit $n_{\text{HCl}} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ mol}$ de chlorure d'hydrogène gazeux.

D'après l'équation d'état des gaz parfaits, le volume de HCl gazeux correspondant vaut :

$$V_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}} RT}{P}.$$

AN $V_{\text{HCl}} = 2,5 \text{ m}^3$.

2.2 Acidité des eaux de pluie

1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]P^\circ}{(c^\circ)^2 P_{\text{CO}_2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})] \cdot c^\circ} \cdot \frac{P^\circ}{c^\circ P_{\text{CO}_2}} = K_1 \cdot K_{\text{a},1}.$$

AN $K_2 = 1,43 \cdot 10^{-8}$.

2. Déterminons l'avancement de la réaction (2) à l'équilibre.

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$+2 \text{ H}_2\text{O(l)}$	$= \text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$+ \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
$t = 0$	P_{CO_2} fixée	excès	0	0
t	P_{CO_2} fixée	excès	x	x

$$K_2 = \frac{x_{\text{eq}}^2 P^\circ}{(c^\circ)^2 P_{\text{CO}_2}} \iff x_{\text{eq}} = c^\circ \sqrt{\frac{K_2 P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}},$$

soit

$$x_{\text{eq}} = 2,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On en déduit le pH de l'eau de pluie :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}\right) = 5,6.$$

Cette valeur est supérieure à celles de l'intervalle fourni par l'énoncé (le pH des eaux de pluie est généralement compris entre 4 et 5,5), l'acidité des pluies ne peut pas être uniquement due au dioxyde de carbone dissous.

3. Le calcul précédent, réalisé en prenant $P_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Pa}$, conduit à $x_{\text{eq}} = 2,68 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 5,6$. La précision des résultats ne permet pas d'observer de différence dans le pH des eaux de pluie.

En exprimant les valeurs de pH avec 2 décimales, on obtient à la question 2 : pH = 5,62 et à la question 3 : pH = 5,57, d'où une faible diminution du pH liée à l'élévation de la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

4. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_4 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]P^\circ}{(c^\circ)^2 P_{\text{SO}_2}} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2(\text{aq})] \cdot c^\circ} \cdot \frac{[\text{SO}_2(\text{aq})]P^\circ}{c^\circ P_{\text{SO}_2}} = K_3 \times K_{\text{a},1}.$$

AN $K_4 = 2,04 \cdot 10^{-2}$.

De la même façon que précédemment, déterminons l'avancement de la réaction (4) à l'équilibre.

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$+2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$= \text{HSO}_3^- (\text{aq})$	$+ \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
$t = 0$	P_{SO_2} fixée	excès	0	0
t	P_{SO_2} fixée	excès	x	x

$$K_4 = \frac{x_{\text{eq}}^2 P^\circ}{(c^\circ)^2 P_{\text{SO}_2}} \iff x_{\text{eq}} = c^\circ \sqrt{\frac{K_4 P_{\text{SO}_2}}{P^\circ}},$$

soit

$x_{\text{eq}} = 6,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On en déduit le pH de l'eau de pluie : $\text{pH} = 5,2$. Cette valeur est comprise dans l'intervalle fourni par l'énoncé, la solubilisation du dioxyde de soufre participe davantage à l'acidité des pluies.

Les différentes espèces contribuent à l'acidité des pluies (y compris les oxydes d'azote).

5. À partir de la relation entre le pH de l'eau de pluie et la température, déterminons la variation de pH associée à une variation de température de 5°C . Pour cela, on sépare les variables et on intègre la relation donnée entre $T_1 = 298 \text{ K}$ et $T_2 = 303 \text{ K}$:

$$\int_{\text{pH}_1}^{\text{pH}_2} \text{d}\text{pH} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{A}{T^2} \text{d}T \iff \Delta\text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = -A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

AN $\Delta\text{pH} = 6,1 \cdot 10^{-2}$.

Une hausse de température de 5°C entraînerait une augmentation du pH de 0,06 unités. Ainsi, le réchauffement climatique diminue l'acidité des pluies.

3 Approfondissement — Résolution de problèmes

3.1 Autour de l'acide phosphorique

1. En notant p le pourcentage massique de la solution en acide phosphorique, la concentration molaire totale en acide phosphorique de la solution s'exprime selon :

$$c = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} V_{\text{solution}}} = \frac{p \cdot m_{\text{solution}}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} V_{\text{solution}}} = \frac{p \cdot \rho_{\text{solution}}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}.$$

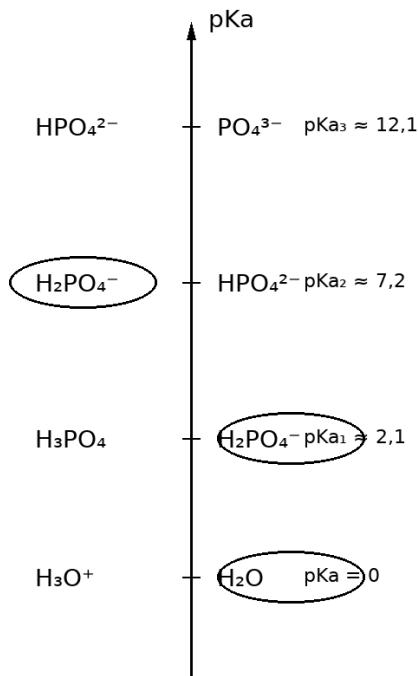
Avec $\rho_{\text{solution}} = d \cdot \rho_{\text{eau}} = 1,68 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, on calcule $c = 14,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. La solution commerciale doit être diluée d'un facteur $F = \frac{c}{c_{\text{fille}}} = 1,5 \cdot 10^2$. La quantité de matière de soluté se conserve lors de la dilution, il faut donc prélever un volume de solution mère :

$$V_{\text{mère}} = \frac{V_{\text{fille}}}{F} = 6,9 \text{ mL.}$$

On peut ainsi proposer le protocole opératoire suivant pour réaliser la dilution :

- Se munir de gants et de lunettes de sécurité.
 - Verser environ 20 mL de la solution commerciale dans un bécher.
 - Prélever 6,9 mL de la solution commerciale à l'aide d'une pipette graduée de 10 mL.
 - Introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de 1 L, dans laquelle on aura préalablement introduit environ 50 mL d'eau distillée (pour éviter les projections lors de l'ajout de la solution concentrée d'acide).
 - Ajouter de l'eau jusqu'aux deux-tiers de la fiole, homogénéiser la solution puis compléter en ajustant au trait de jauge.
3. Une solution tampon est une solution **dont le pH varie peu par addition d'un acide ou d'une base ou par dilution**.
4. Traçons le diagramme de prédominance des couples acide/base de l'acide phosphorique.



On voit que le pH recherché est proche de $\text{pK}_{\text{a},2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$. À pH = 7,0, les concentrations des espèces H_3PO_4 et PO_4^{3-} sont négligeables. On peut donc préparer la solution tampon à partir des espèces conjuguées H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} .

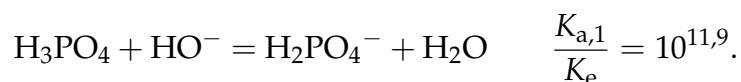
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a},2} + \log\left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}\right) \iff \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{a},2}},$$

soit $\boxed{\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,63}.$

5. Pour obtenir la solution tampon souhaitée, il faut ajouter suffisamment de soude pour transformer tout l'acide phosphorique en sa base conjuguée H_2PO_4^- , puis transformer une partie de l'ampholyte H_2PO_4^- en ions HPO_4^{2-} .

Plaçons les couples mis en jeu sur une échelle de pK_a et entourons les espèces présentes. H_3PO_4 est l'acide le plus fort présent, HO^- la base la plus forte présente.

La RP a pour équation :

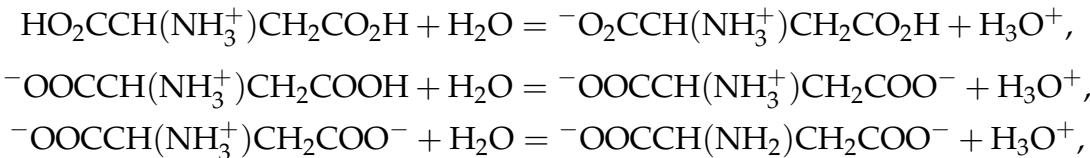


La réaction est totale, on fait un bilan de matière.

mol	H ₃ PO ₄	+ HO ⁻	= H ₂ PO ₄ ⁻	+ H ₂ O
<i>t</i> = 0	<i>n</i> ₀	<i>n</i> _b	0	excès
<i>t</i>	/	<i>n</i> _b − <i>n</i> ₀	<i>n</i> ₀	excès

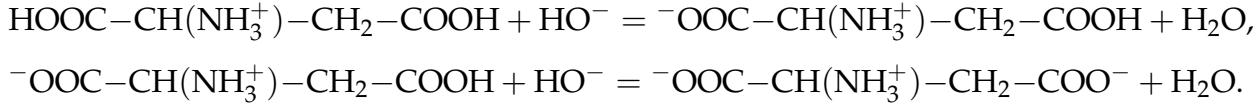
3.2 Propriétés acido-basiques de l'acide aspartique

1. Les réactions s'écrivent :

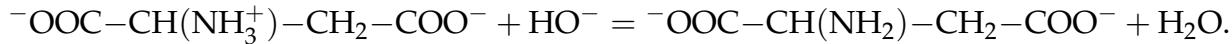


de constantes d'équilibre respectives égales à K_{A1} , K_{A2} et K_{A3} .

2. La soude possède une concentration qui évolue avec le temps. Elle peut notamment se carbonater : le dioxyde de carbone atmosphérique qui se dissout possède des propriétés acides et réagit avec les ions hydroxyde pour conduire à des ions carbonate.
3. Il est possible d'utiliser par exemple un indicateur coloré acido-basique, dont la zone de virage se situe aux alentours de pH = 6. Il sera alors possible de repérer la fin du titrage des deux acidités de l'acide oxalique.
4. Un pH-mètre est un voltmètre étalonné. La différence de potentiel entre une électrode de mesure (l'électrode de verre) et une électrode de référence (électrode de potentiel constant, voir cours d'oxydoréduction) est mesurée. Il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre, car la grandeur affichée (pH) n'est pas la grandeur mesurée (ddp u). Il existe une relation affine entre u et le pH, de type $u = a + b \text{pH}$. La phase d'étalonnage permet d'adapter les constantes a et b à partir de deux solutions de pH connu avec précision (solutions tampons).
5. On repère deux sauts de pH, le premier saut de pH est plus marqué que le second.
6. Les courbes de répartition sont représentées en pointillés. Nous les désignons dans l'ordre dont leur maximum apparaît sur la figure lorsque le volume de titrant augmente : HOOCCH(NH₃⁺)CH₂COOH, ^-OOCCH(NH₃⁺)CH₂COOH, ^-OOCCH(NH₃⁺)CH₂COO⁻ et ^-OOCCH(NH₂)CH₂COO⁻. Lorsque le volume de titrant augmente, le pH de la solution augmente et on rencontre majoritairement des formes de plus en plus basiques.
7. Le premier saut de pH correspond au titrage des deux premières acidités :



Le deuxième saut de pH correspond au titrage de la troisième acidité :

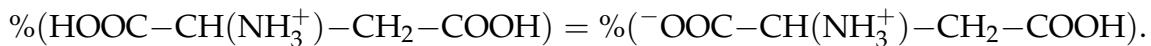


8. À la première équivalence (volume de titrant versé égal à v_{eq1}) :

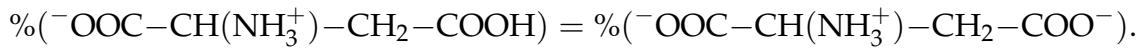
$$2c_a v_0 = c_b v_{eq1}.$$

Application numérique : $v_{eq1} = 20,0 \text{ mL}$ et $c_a = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

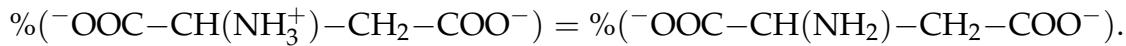
9. On repère le volume de titrant ajouté pour lequel :



On lit alors $\text{pH} = pK_{A1} = 1,8$. De la même façon, on repère le volume de titrant ajouté pour lequel :



On lit alors $\text{pH} = pK_{A2} = 3,7$. On repère enfin le volume de titrant ajouté pour lequel :



On lit alors $\text{pH} = pK_{A3} = 9,6$.

10. L'amplitude d'un saut de pH est liée à la modification plus ou moins importante de la nature (acide ou basique) de la solution titrée. Le premier saut est important car il correspond à la transformation d'une solution acide (deux fonctions acides carboxyliques et une fonction ammonium) en une solution essentiellement basique (deux fonctions carboxylate et une fonction ammonium, acide très faible). Le deuxième saut de pH est plus faible car il correspond à la transformation d'une solution déjà basique (deux fonctions carboxylate et une fonction ammonium, acide très faible) en une solution plus basique (deux fonctions carboxylate et une fonction amine).