

# TD 10 — Acides et bases 2, méthodes quantitatives

## 1 Entraînement — Application du cours

### 1.1 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.

1. Pour quel type de titrage acido-basique est-il adapté ?
2. Proposer un programme Python permettant de tracer le diagramme de répartition des espèces issues de l'indicateur coloré en fonction du pH.

### 1.2 Vitamine C

La vitamine C, dont le nom est acide ascorbique, est un diacide noté  $\text{AscH}_2$ .

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  $V = 200,0 \text{ mL}$ . Déterminer l'état d'équilibre de la solution obtenue.
3. La vitamine C existe aussi en comprimé tamponné, réalisé en mélangeant l'acide ascorbique  $\text{AscH}_2$  et de l'ascorbate de sodium  $\text{AscHNa}$ . 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  $V' = 100,0 \text{ mL}$  d'eau distillée. La solution obtenue a 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  $m = 500 \text{ mg}$  pour les applications numériques.

*Données à 298 K :  $pK_{A1}(\text{AscH}_2/\text{AscH}^-) = 4,2$ ;  $pK_{A2}(\text{AscH}^-/\text{Asc}^{2-}) = 11,6$ .*

Masses molaires :

- a) de l'acide ascorbique :  $M(\text{AscH}_2) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- b) de l'ascorbate de sodium :  $M(\text{AscHNa}) = 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 1.3 Titrage suivi par conductimétrie – Programmation Python

Nous étudions ici le titrage conductimétrique de  $v_0 = 20,0 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique de concentration  $c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par une solution d'ammoniaque de concentration  $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $v$  désigne le volume de titrant versé en mL).

- Donner sans calcul mais en justifiant les affirmations, l'allure de la courbe expérimentale

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

$\sigma$  étant la conductivité de la solution.

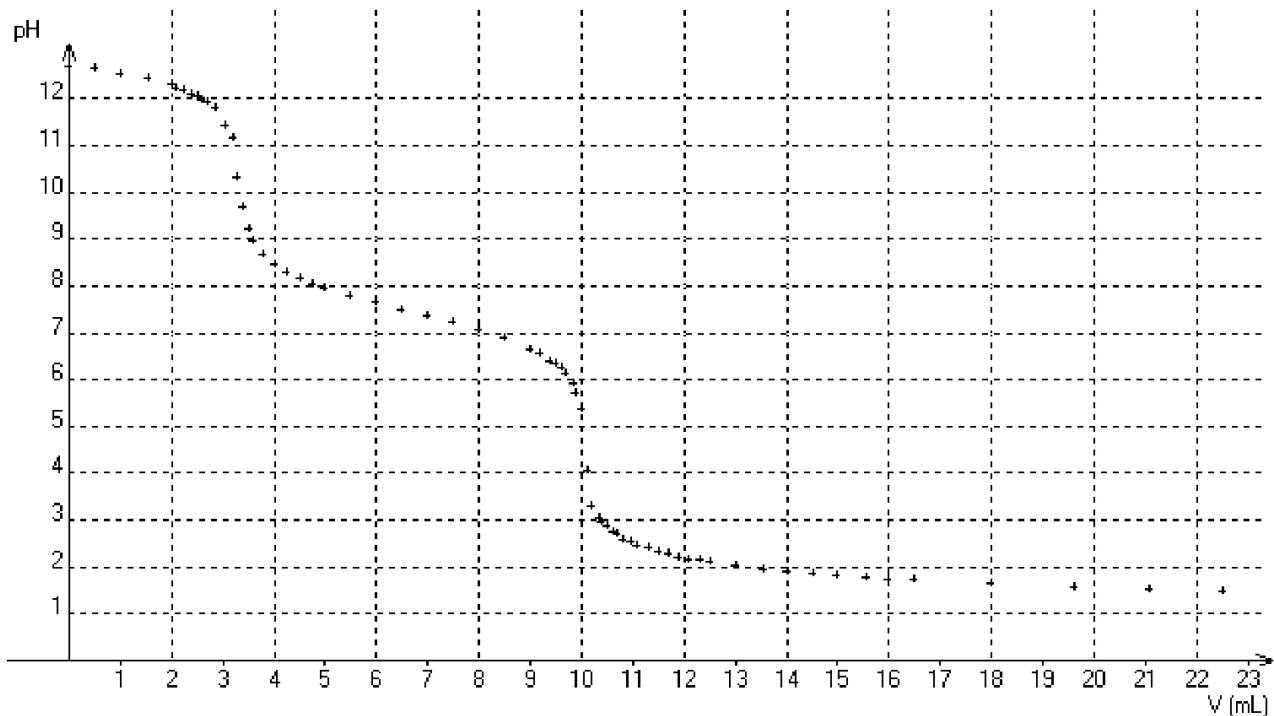
- Déterminer par le calcul l'équation de cette courbe en effectuant les approximations utiles. Justifier par le calcul la détermination expérimentale du point équivalent.
- Proposer un programme Python permettant de tracer l'évolution  $y = f(v)$ .

**Données à 298 K :** Constante d'acidité du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  :  $K_A = 10^{-9,2}$ . Conductivités ioniques molaires limites  $\lambda_i^0$  ( $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : 34,98 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ); 7,34 ( $\text{NH}_4^+$ ); 19,92 ( $\text{HO}^-$ ); 7,63 ( $\text{Cl}^-$ ).

## 1.4 Titrage de la vanilline et mesure de la pureté d'un échantillon commercial (d'après agrégation int. de sciences physiques)

Les arômes vanille employés dans les produits alimentaires sont principalement dus à la vanilline et l'éthylvanilline. La vanilline peut être extraite des gousses de vanille ou être synthétisée; l'éthylvanilline commercialisée est exclusivement issue de la synthèse mais on a découvert récemment cette molécule dans une vanille tahitienne, ce qui pourrait changer son statut. La vanilline notée  $\text{Ar}-\text{OH}$  est une molécule de la famille du phénol  $\text{Ph}-\text{OH}$  qui est engagé dans le couple acido-basique  $\text{PhOH}/\text{PhO}^-$  ( $pK_A = 9,95$  à 298 K). On souhaite étudier le comportement acido-basique de la vanilline et contrôler une vanilline commerciale par titrage acido-basique. Pour cela on suit le protocole suivant.

- Peser 5,00 g de vanilline commerciale que l'on transvase quantitativement dans une fiole jaugée de 500,0 mL; solubiliser la vanilline et compléter au trait de jauge à l'aide de soude à  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Réaliser le titrage pHmétrique de  $v_0 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution de vanilline par de l'acide sulfurique de concentration introduite  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La courbe obtenue est reproduite ci-dessous.



Les valeurs des volumes équivalents sont  $v_{e1} = 3,4 \text{ mL}$  et  $v_{e2} = 10,0 \text{ mL}$ .

**Données :** l'acide sulfurique est supposé être un diacide fort dans l'eau. Au contact de l'eau  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fournit totalement 2 protons solvatés.  $K_e = 10^{-14}$  à 298 K. Masse molaire de la vanilline :  $M(\text{ArOH}) = 152,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. Indiquer la réaction qui a eu lieu lors de la dissolution de la vanilline dans la soude. En déduire les réactions de titrage observées lors de l'ajout d'acide sulfurique.
2. Déterminer la concentration  $c$  de la solution en vanilline. Estimer la pureté de l'échantillon de vanilline ainsi analysé.
3. À l'aide de la courbe pHmétrique, peut-on estimer la valeur du  $pK_A$  du couple  $\text{ArOH}/\text{ArO}^-$  avec  $\text{ArOH}$  la molécule de vanilline ?

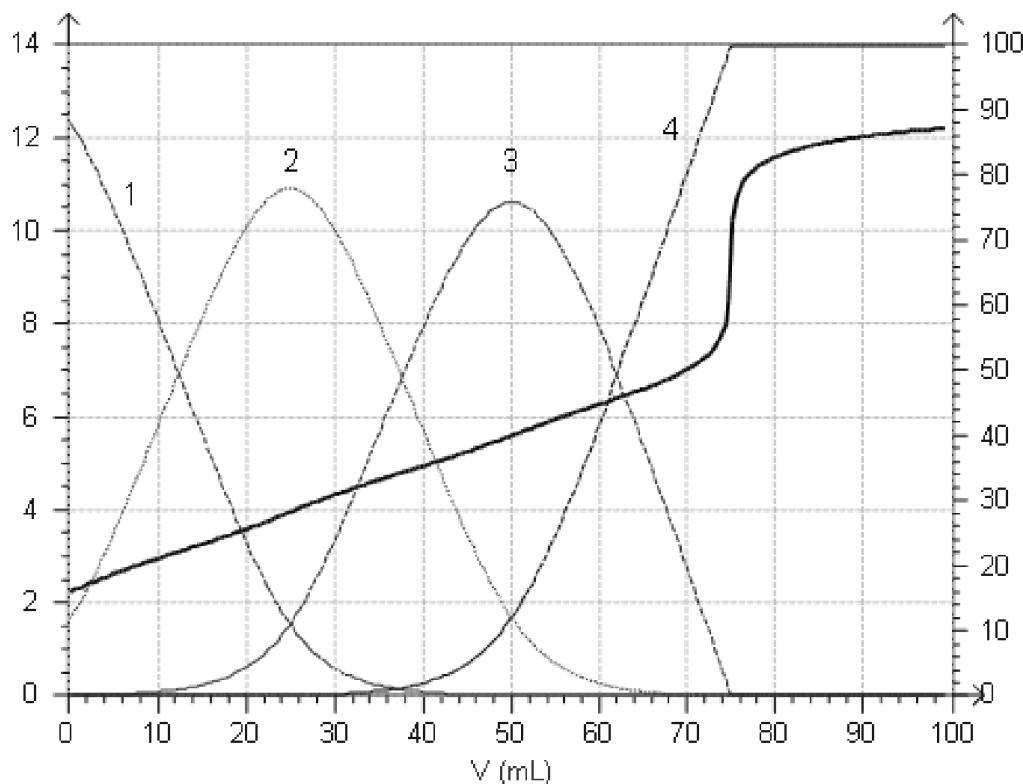
## 1.5 Titrage de l'acide citrique (CCP)

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  $\text{H}_3\text{A}$ . 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  $\text{H}_3\text{A}$  par de la soude décimolaire est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces ( $\text{H}_3\text{A}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$  et  $\text{A}^{3-}$ ) y sont également représentés.

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  $pK_A$  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  $v_e = 12,0 \text{ mL}$ . Écrire la condition réalisée à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

## 1.6 Dosage de l'ion anilinium par $\text{HO}^-$ (Agrégation ext. physique)

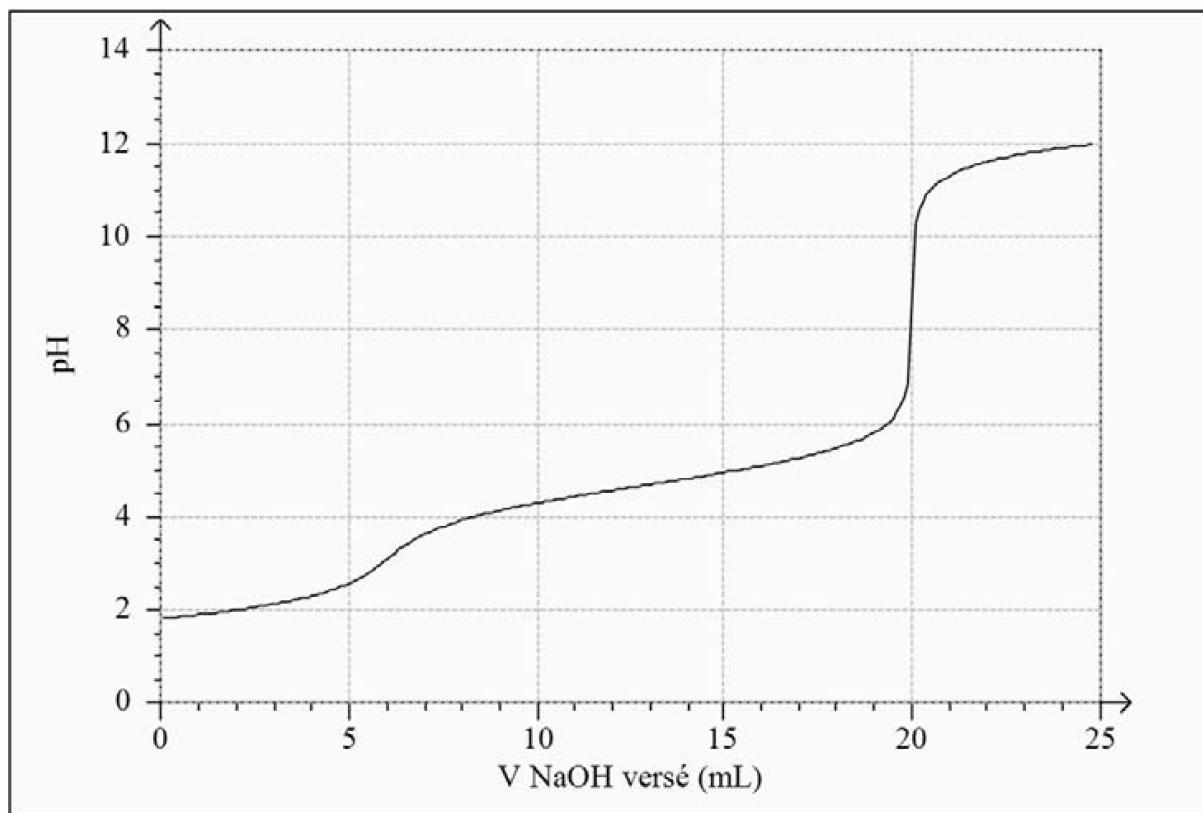
On souhaite préparer une solution aqueuse d'aniline. Cette solution est appelée S0. Pour préparer la solution S0, une masse  $m = 3,260 \text{ g}$  d'aniline notée  $\text{PhNH}_2$  est pesée et introduite dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On complète ensuite la fiole jaugée avec de l'eau distillée.

L'aniline est un composé incolore mais qui, stocké sur une longue période, peut présenter une coloration jaune plus ou moins foncé. La basicité de l'aniline peut alors être mise à profit pour déterminer la concentration d'une solution aqueuse d'aniline, en cas de doute sur la pureté de l'aniline ayant servi à la préparation de la solution.

On prélève un volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de solution S0, qu'on introduit dans un bêcher. On ajoute alors un volume  $V_{\text{eau}} = 70 \text{ mL}$  d'eau distillée puis un volume  $V_1$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1 = 2,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La solution S1 obtenue est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_2 = 2,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Proposer des électrodes permettant un suivi par pH-métrie du titrage décrit. Préciser le rôle de chacune des électrodes utilisées.

La figure suivante représente la courbe obtenue lors du titrage de la solution S1 par une solution d'hydroxyde de sodium :



- Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'ajout d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse d'aniline. En déduire la liste des espèces présentes dans la solution S1 en observant l'allure de la courbe de titrage.
- Pour chaque domaine de la courbe de dosage, préciser l'(ou les) équation(s) de la (ou des) réaction(s) de titrage.
- Déterminer le volume  $V_1$  d'acide chlorhydrique à prélever pour obtenir un volume  $v_{\text{e2}} = 20,0 \text{ mL}$  de solution d'hydroxyde de sodium versé à la seconde équivalence.
- Le volume  $v_{\text{e1}}$  de solution d'hydroxyde de sodium versé à la première équivalence est de 6,20 mL. Conclure sur l'éventuelle dégradation de l'aniline ayant servi à la préparation de la solution S0.
- Justifier le choix de la phénolphthaleine (notée HIn) comme indicateur coloré acido-basique pour mettre en évidence la fin du second titrage.

7. Pour améliorer la précision du dosage étudié, proposer une autre méthode de suivi du titrage. Expliquer succinctement la réponse.

**Donnée :** masse molaire de l'aniline  $\text{PhNH}_2$  :  $93,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $K_e = 10^{-14}$ ;  $pK_{A1} = 4,6$  (couple  $\text{PhNH}_3^+/\text{PhNH}_2$ );  $pK_{A2} = 9,4$  (couple  $\text{HIn}/\text{In}^-$ ). On procède au titrage de  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de ce mélange par de la soude (solution aqueuse de  $\text{NaOH}$ ) à  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le  $pK_A$  du couple  $\text{AH}^+/A$  est déterminé grâce au suivi du pH et de la conductivité lors de ce titrage. Les résultats sont présentés à la figure page suivante.

1. À quelle condition peut-on suivre un titrage par conductimétrie ?
2. Écrire les équations des réactions de titrage.
3. Pourquoi le suivi pH-métrique n'est-il pas suffisant pour déterminer précisément le  $pK_A$  du couple  $\text{AH}^+/A$  ?
4. Pour chaque zone du titrage, expliquer qualitativement l'évolution de la conductivité. Indiquer les réactions mises en jeu, les espèces présentes et exprimer la conductivité en fonction des concentrations de ces espèces. On précisera que les valeurs des conductivités molaires ioniques limites sont telles que :  $\lambda^0(\text{AH}^+) < \lambda^0(\text{Na}^+) < \lambda^0(\text{OH}^-) < \lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+)$ .
5. Déterminer la valeur du  $pK_A$  du couple  $\text{AH}^+/A$  en utilisant les courbes de la figure. On justifiera soigneusement sa réponse.

## 2 Exercices intermédiaires

### 2.1 Neutralisation d'un effluent gazeux

Le chlorure d'hydrogène est un sous-produit généré dans de nombreux procédés industriels (mettant en jeu des réactions de chloration, la combustion de composés chlorés...). Ce gaz très irritant peut être neutralisé en sortie de réacteur par une solution de lavage basique.

On considère ici une solution de lavage contenant du 2-amino-éthanol  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , une base faible notée B, à la concentration initiale  $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

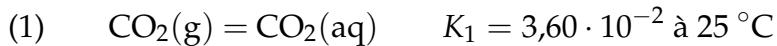
1. Quelle est la nature de la solution obtenue par dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau ?
2. Calculer le pH initial de la solution de lavage.
3. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation mise en jeu lors de la neutralisation. Calculer sa constante d'équilibre.
4. Calculer le volume de chlorure d'hydrogène gazeux (mesuré à  $25^\circ\text{C}$  sous  $1,0 \text{ bar}$ ) qui peut être neutralisé dans  $1,0 \text{ m}^3$  de la solution de lavage.

**Données :**  $pK_a(\text{BH}^+/B) = 9,5$ ;  $\text{HCl}$  est considéré comme un gaz parfait;  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

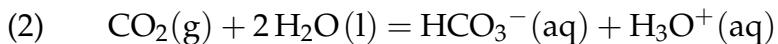
## 2.2 Acidité des eaux de pluie

Le pH des eaux de pluie est généralement compris entre 4 et 5,5. Cette acidité est due aux constituants et polluants de l'atmosphère. Une « sur-acidité » des eaux de pluie peut avoir des conséquences dramatiques sur les êtres vivants.

**Acidité due au dioxyde de carbone gazeux** Le dioxyde de carbone gazeux se solubilise dans l'eau selon l'équilibre (1) :

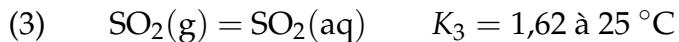


puis le dioxyde de carbone aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions oxonium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de carbone gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation chimique (2) :

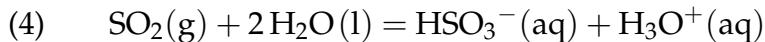


1. Exprimer la constante  $K_2$  de l'équilibre (2) en fonction de  $K_1$  et  $K_{\text{a},1}$  puis calculer sa valeur à 25 °C.
2. La pression partielle moyenne en CO<sub>2</sub> au sommet du Mauna Loa à Hawaii est actuellement de 39,5 Pa. Déterminer, dans l'hypothèse où seul le dioxyde de carbone est responsable de l'acidité, le pH de l'eau de pluie se formant au sommet du Mauna Loa. Commenter.
3. En 2100 la pression partielle de CO<sub>2</sub> pourrait atteindre 50 Pa. Quelle variation de pH accompagnera cette évolution de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ? Commenter.

**Acidité due au dioxyde de soufre gazeux** De la même façon, le dioxyde de soufre gazeux se solubilise dans l'eau selon l'équilibre (3) :



puis le dioxyde de soufre aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions oxonium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de soufre gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation (4) :



4. Calculer  $K_4$  à 25 °C. En atmosphère « normalement » polluée, la pression partielle en SO<sub>2</sub> est de  $2,00 \cdot 10^{-9}$  bar. Calculer le pH de l'eau de pluie en supposant qu'il n'est dû qu'à la solubilisation du SO<sub>2</sub>. Commenter.

**Effet d'une hausse de température** Le pH de l'eau de pluie dépend de la température selon la relation suivante :

$$\frac{\text{d}pH}{\text{d}T} = \frac{A}{T^2}$$

où  $A$  est une constante égale à  $A = 1,10 \cdot 10^3$  K et  $T$  la température absolue (en kelvins).

5. Quelle variation de pH résulterait d'une augmentation de température de 5 °C à partir de 25 °C? Commenter.

**Données :** constantes d'acidité à 25 °C pour  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{p}K_{\text{a},1} = 6,4$  et  $\text{p}K_{\text{a},2} = 10,3$ ; pour  $\text{SO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{p}K_{\text{a},1} = 1,9$  et  $\text{p}K_{\text{a},2} = 7,2$ .

D'après Centrale-Supélec

### 3 Approfondissement — Résolution de problèmes

#### 3.1 Autour de l'acide phosphorique

On dispose d'un flacon d'acide phosphorique concentré sur lequel on trouve les informations suivantes :

- pourcentage massique en acide phosphorique : 85,0 %
- densité de la solution  $d = 1,68$
- masse molaire  $M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 98,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

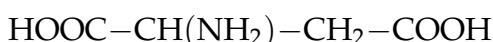
1. Déterminer la concentration molaire initiale de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans la solution.
2. Comment préparer un litre d'une solution d'acide phosphorique à la concentration  $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à partir de la solution commerciale?
3. Qu'est-ce qu'une solution tampon?
4. On désire préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 7,0$ . Quels dérivés de l'acide phosphorique doit-on utiliser et dans quelles proportions?
5. Quelle masse d'hydroxyde de sodium doit-on ajouter à un litre de solution d'acide phosphorique à la concentration  $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour obtenir une solution tampon de  $\text{pH} = 7,0$ ? On supposera que la variation du volume de la solution est négligeable lors de l'ajout de l'hydroxyde de sodium solide. On donne  $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Données :**  $\text{p}K_{\text{a}}$  successifs de l'acide phosphorique 2,1 – 7,2 – 12,3.

D'après Agro-Véto

#### 3.2 Propriétés acido-basiques de l'acide aspartique (ENS)

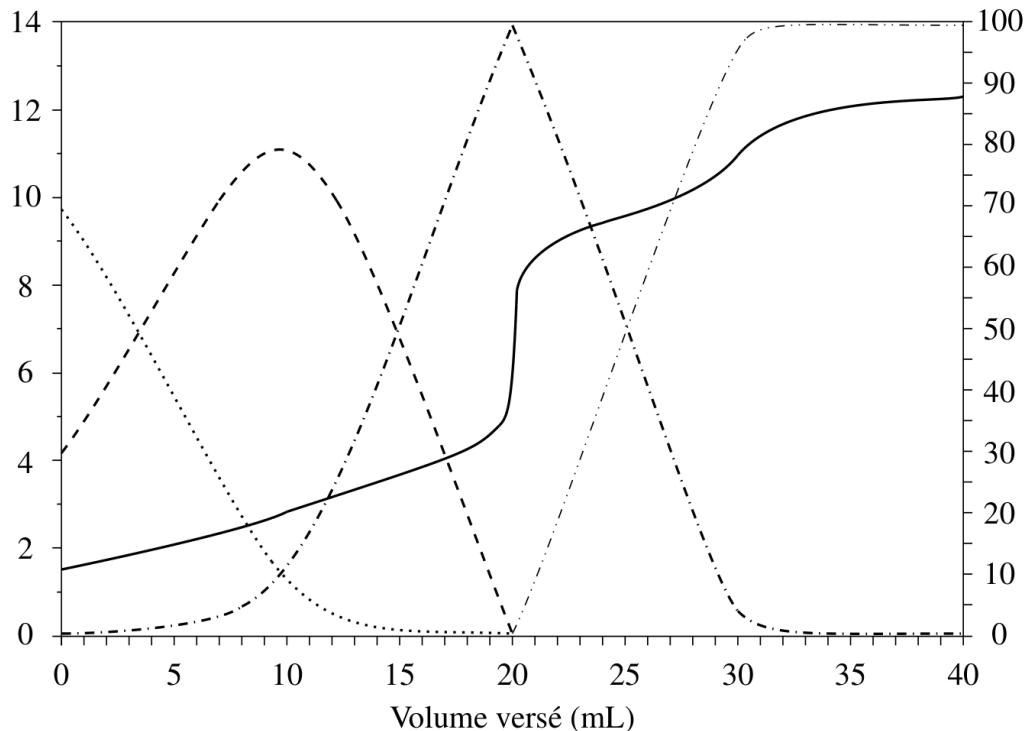
On s'intéresse ici aux propriétés acido-basiques de l'acide aspartique de formule :



et plus généralement aux aspects théoriques et pratiques des réactions acide-base. Les trois constantes d'acidité associées à l'acide aspartique sont notées :  $K_{\text{A}1}$ ,  $K_{\text{A}2}$  et  $K_{\text{A}3}$ , numérotées par force décroissante de l'acide du couple. Pour déterminer ces constantes d'acidité, on réalise le titrage d'une solution contenant l'ion  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{CH}_2-\text{COOH}$  par la soude.

On indique que la fonction acide la plus proche de l'atome d'azote manifeste une acidité plus forte que la fonction acide la plus loin.

1. Écrire les équations bilans 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 long-temps, il est nécessaire de déterminer avec précision le titre de la solution. On réalise en pratique un titrage par une solution d'acide oxalique – acide éthanedioïque – de  $pK_A$  égal à 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 ? Est-il nécessaire ici d'étalonner le pH-mètre ? Comment procéder le cas échéant ? Lors du titrage de 10,0 mL de solution contenant l'ion  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{CH}_2-\text{COOH}$  de concentration  $c_a$  par la soude de concentration  $c_b = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on obtient les courbes représentées ci-dessous.



5. Commenter l'allure de la courbe de titrage pH-métrique : nombre de sauts, amplitude, etc.
6. Attribuer en justifiant les courbes de distribution des différentes espèces.
7. Écrire la (les) équation(s) bilan(s) associée(s) à la (aux) réaction(s) de dosage.
8. Quelle est la concentration  $c_a$  de l'acide aspartique dosé ?
9. Déterminer les  $pK_A$  associés à l'acide aspartique.
10. Pourquoi l'amplitude du deuxième saut de pH est-elle très faible ?