

L7 : Solutions aqueuses : acidobasicité et complexation

1) On donne les pK_a de l'acide phosphorique H_3PO_4 : 2,2 - 7,2 - 12,3.

Quels volumes de solution d'acide phosphorique décimolaire et de soude décimolaire faut-il mélanger pour obtenir un litre de solution tampon de pH égal 8,0 ?

2) On donne les pK_a des acides suivants : HSO_4^- : 1,9.

Une solution d'acide sulfurique a un pH de 2,0. Quelle est sa concentration ?

3) On dose 20,0 mL d'un mélange contenant de l'acide sulfurique à la concentration de C_1 et de l'acide sulfureux à la concentration C_2 par de la soude de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de titrage pH-métrique fait apparaître deux équivalences : $V_1 = 14,2 \text{ mL}$ et $V_2 = 19,7 \text{ mL}$. Déterminer les valeurs de C_1 et C_2 . On donne pour H_2SO_3 : $pK_{a1} = 1,9$ et $pK_{a2} = 7,0$; pour H_2SO_4 : 1^{ère} acidité forte, 2^{ème} acidité : $pK_a = 2,0$.

4) On prépare le mélange suivant : Fe^{2+} : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, CN^- : $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, H^+ : $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer l'état d'équilibre. On donne : $Fe(CN)_6^{4-}$: $\log \beta_6 = 24$ (constante de formation globale) et HCN : $pK_a = 9,2$. On donnera également le pH de la solution.

5) On dose $V_0 = 100 \text{ mL}$ de Ni^{2+} ($C_0 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$) et H_2Y^{2-} ($C_0' = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$) par la soude à $C = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne pour l'EDTA H_4Y : $pK_{a1} = 2,0$; $pK_{a2} = 2,7$; $pK_{a3} = 6,2$; $pK_{a4} = 10,3$; pour NiY^{2-} : $\log \beta = 18,3$; pour $Ni(OH)_2(s)$: $pK_s = 14,3$.

a) Ecrire la réaction qui se produit dans le mélange initial entre Ni^{2+} et H_2Y^{2-} . Calculer sa constante d'équilibre et déterminer les espèces présentes et leurs concentrations.

b) Quelles sont les réactions de dosage possibles ? Donner leurs constantes d'équilibre. Dans quel ordre ont-elles lieu ? Calculer les volumes équivalents et donner l'allure de la courbe de titrage pH-métrique.

6) On veut doser les ions Cu^{2+} contenus dans 100 mL d'une solution. Pour cela, on rajoute, sans variation de volume appréciable, 1 mole d'acide acétique CH_3CO_2H et 1 mole d'acétate de sodium CH_3CO_2Na .

On plonge une électrode de cuivre et une électrode de référence (on mesure, ainsi, le potentiel de l'électrode de cuivre donné par $E_{Cu} = 340 + 29,5 \log[Cu^{2+}]$ (E_{Cu} étant exprimé en mV et $[Cu^{2+}]$ en mol.L^{-1}) par rapport à celui de l'électrode de référence) et on dose par une solution d'EDTA « disodique » Na_2H_2Y de concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

On trace E_{Cu} en fonction de V (volume d'EDTA versé) et on constate que la courbe présente une brusque chute de potentiel pour $V_e = 12,6 \text{ mL}$.

On donne les pK_{ai} de H_4Y : 2,0 - 2,7 - 6,2 et 10,2, le pK_a de CH_3CO_2H : $pK_a = 4,8$ ainsi que la constante de formation du complexe CuY^{2-} : $\beta_1 = 10^{18,6}$.

a) Écrire l'équation de la réaction de dosage. Déterminer sa constante. Que deviendrait cette équation s'il n'y avait pas le tampon $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$? Le dosage serait-il alors possible ?

b) Déterminer la concentration initiale des ions Cu^{2+} .

c) Justifier la chute de potentiel observée en donnant les expressions numériques théoriques du potentiel en fonction de V et tracer la courbe de titrage potentiométrique.

7) Carbonatation : On dose 25,0 mL d'une solution de soude par l'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce dosage, le BBT vire à 22,8 mL, la phénolphthaléine à 22,75 mL et l'hélianthine à 22,85 mL.

L'étudiant négligeant laisse la solution pendant 5 jours à l'air libre. Il refait le même dosage, la phénolphthaléine vire à 17,6 mL et l'hélianthine à 23,5 mL.

Expliquer l'évolution de la soude à l'air (qualitativement et quantitativement).

CO_2 se dissout en acide carbonique de $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$.

8) Dosages de la glycine

A) Étude de la glycine en solution aqueuse

La glycine (ou acide-2-aminoéthanoïque) dissoute dans l'eau, se trouve essentiellement sous forme de zwitterion ou amphion $^+H_3N-CH_2-COO^-$ noté AH^+^- . On lui associe deux constantes d'acidité $pK_{a1} = 2,3$ (associé au groupe acide carboxylique) et $pK_{a2} = 9,6$ (associé au groupe amine).

a) Proposer un diagramme de prédominance des espèces intervenant dans les équilibres, en fonction du pH.

b) En utilisant des représentations simplifiées pour les espèces chimiques, dérivées de AH^+^- , calculer le pH d'une solution aqueuse de glycine de concentration égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

B) Étude du dosage d'une solution aqueuse de glycine

Une solution S de glycine a une concentration de l'ordre de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On souhaite réaliser deux dosages de $100,0 \text{ cm}^3$ de la solution S : l'un par une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ (dosage n°1) et l'autre par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ (dosage n°2).

a) Écrire dans chaque cas l'équation-bilan de la réaction et calculer la constante thermodynamique de la réaction.

b) On souhaite suivre le dosage par pH-métrie. Quelles électrodes utiliser ? Donner la chaîne électrochimique de l'électrode utilisée comme électrode de référence en expliquant dans quelles conditions cette électrode peut servir de référence.

c) Peut-on envisager de déterminer avec précision la concentration de la solution de glycine si l'on suit les dosages par pH-métrie ? Justifier rapidement les réponses en donnant l'allure des courbes obtenues.

C) Dosage de la glycine « acidifiée »

À $100,0 \text{ cm}^3$ d'une solution S, on ajoute une quantité de matière n d'acide chlorhydrique de telle sorte que l'acide chlorhydrique soit en excès par rapport à la glycine. Le mélange est dosé par de l'hydroxyde de sodium de concentration égale à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de dosage pH-métrique est proposée en annexe 1.

a) Faire un bilan qualitatif des espèces majoritaires avant l'ajout d'hydroxyde de sodium.

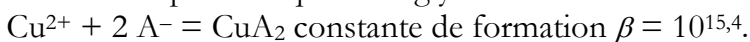
b) Écrire pour les différentes parties de la courbe de dosage, l'équation-bilan des réactions.

c) Montrer que l'exploitation de la courbe permet de retrouver la valeur de n. Déterminer cette valeur.

d) L'ajout d'acide chlorhydrique avant le dosage, permet-il d'améliorer la précision sur la détermination de la concentration de la solution de glycine ? Justifier la réponse.

D) Dosage d'une solution aqueuse de glycine réalisé en présence d'ion cuivre (II)

La forme la plus basique de la glycine notée A^- donne avec les ions cuivre (II) un complexe :



L'hydroxyde de cuivre (II) est un précipité dont le pK_S est voisin de 19.

a) Quel qualificatif donne-t-on au ligand A^- ? Sachant que CuA_2 a une structure plane, représenter le complexe.

À $100,0 \text{ cm}^3$ d'une solution S, on ajoute une quantité de matière n' de nitrate de cuivre (II) totalement soluble, en quantité suffisante pour complexer tout l'acide aminé. Le mélange est dosé par de l'hydroxyde de sodium de concentration égale à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de dosage pH-métrique est proposée en annexe 2 (courbe 2). La courbe 1 correspond au dosage direct de S sans ajout d'ions cuivre (II).

b) Proposer une équation-bilan permettant d'expliquer la diminution du pH de la solution S en présence d'un excès d'ions cuivre (II). Calculer la constante thermodynamique de la réaction.

Commenter la valeur obtenue. Existe-t-il d'autre(s) équilibre(s) à prendre en considération ?

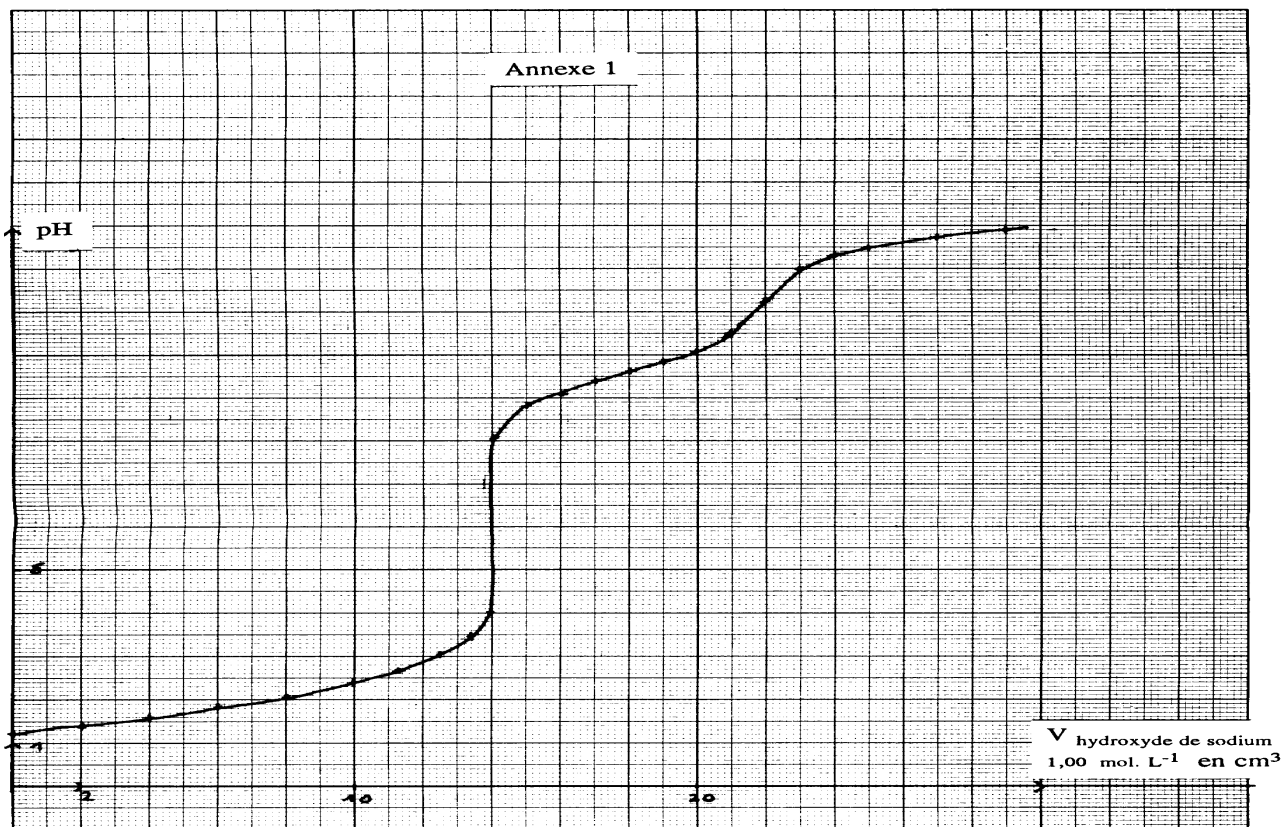
c) Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage correspondant à la première partie de la courbe 2. Calculer la constante thermodynamique de la réaction. En déduire la concentration de la solution S.

d) Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage correspondant à la deuxième partie de la courbe 2. Calculer la valeur de n', quantité de nitrate de cuivre (II) initialement introduite.

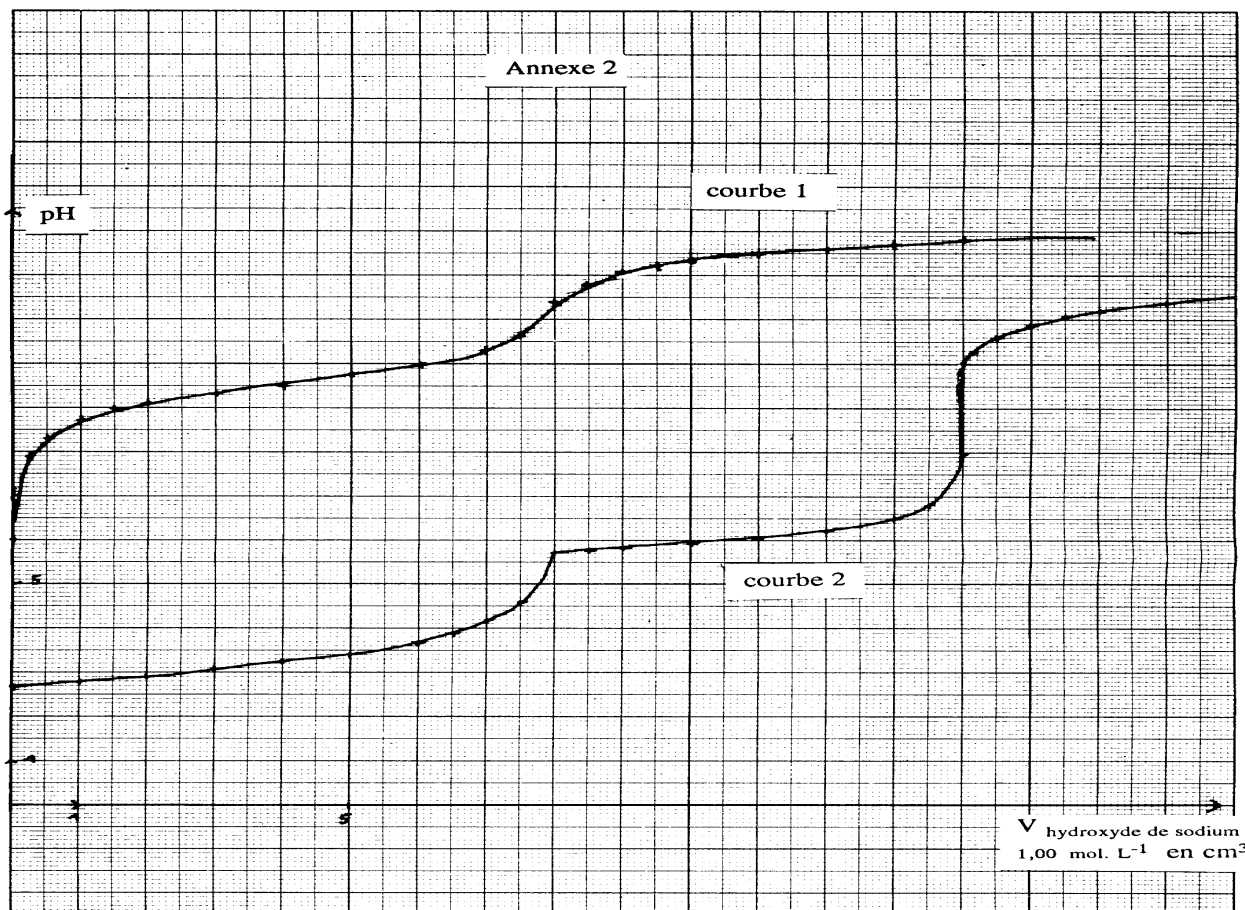
e) En utilisant la courbe 2, évaluer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II).

f) A-t-on intérêt à ajouter du nitrate de cuivre (II) pour améliorer le dosage pH-métrique de la gly-

ciné ? Commenter.



Dosage de 100 cm³ de solution S contenant de l'acide chlorhydrique, par de l'hydroxyde de sodium 1,00 mol.L⁻¹



Dosage de 100 cm³ de solution S contenant du nitrate de cuivre (II), par de l'hydroxyde de sodium 1,00 mol.L⁻¹