

# TD entraînement : Acide-base et précipitation

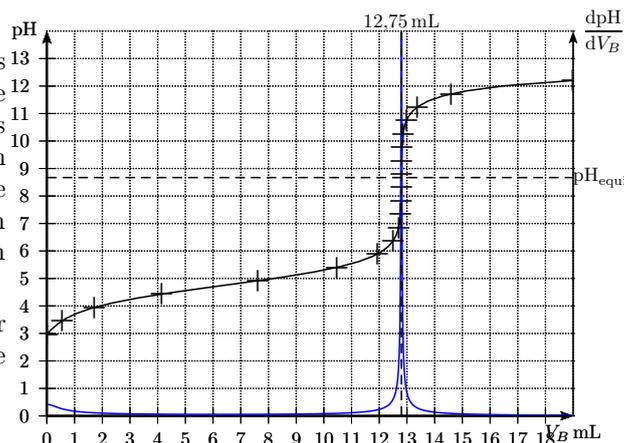
## ☆☆ I Titrage de l'acide acétique d'un vinaigre

Le vinaigre est obtenu par fermentation acétique, soit d'une solution aqueuse d'éthanol (vinaigre d'alcool), soit d'un vin (vinaigre de vin). La fermentation est effectuée par des bactéries, qui oxydent l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  en acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , aussi appelé acide acétique.

La base conjuguée de l'acide éthanoïque est l'ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , de  $\text{p}K_A = 4,75$ . On étudie un vinaigre d'alcool du commerce, dont le pH vaut 2,6. Afin de doser l'acidité de ce vinaigre, on prépare tout d'abord une solution aqueuse contenant 10,0 mL du vinaigre dans 200,0 mL d'eau.

Un volume  $V_1 = 20,0\text{ mL}$  de cette solution diluée est placée dans un bécher, dans lequel on place deux électrodes pour la mesure du pH. De l'eau est ajoutée pour obtenir l'immersion dans les électrodes. Une solution aqueuse de soude  $\text{NaOH}$  de concentration  $c = 0,10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est placée dans une burette. Le dosage consiste à verser progressivement cette solution dans le bécher, tout en suivant l'évolution du pH. La figure ci-contre montre le pH en fonction du volume  $V$  de solution de  $\text{NaOH}$  versé.

L'équivalence est repérée par le saut de pH, qui se produit pour un volume versé  $V_{\text{eq}} = 12,75\text{ mL}$  (volume pour lequel la dérivée du pH en fonction de  $V$  est maximale).



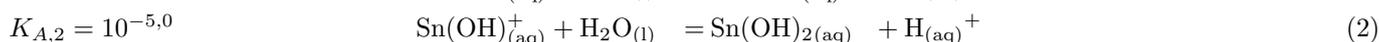
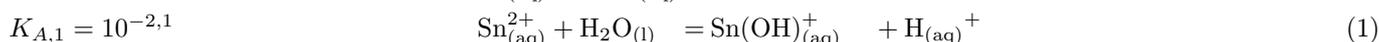
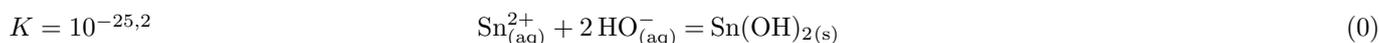
- 1) Faire des schémas des différentes étapes en notant les quantités et concentrations importantes.
- 2) Écrire la réaction de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  avec  $\text{HO}^-$ . Calculer sa constante d'équilibre et commenter.
- 3) Calculer le nombre de moles d'acide éthanoïque dans la solution diluée dosée, puis la concentration en acide éthanoïque dans le vinaigre non dilué.
- 4) Calculer la masse d'acide éthanoïque pour 100 g de vinaigre. On donne les masses molaires :

$$M_C = 12,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_O = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_H = 1,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 5) Calculer les concentrations de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  dans le vinaigre.

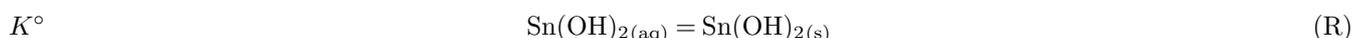
## ☆☆ II Hydroxyde d'étain

La solubilité  $s$  de l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_{2(s)}$  varie avec le pH en raison des équilibres suivants :

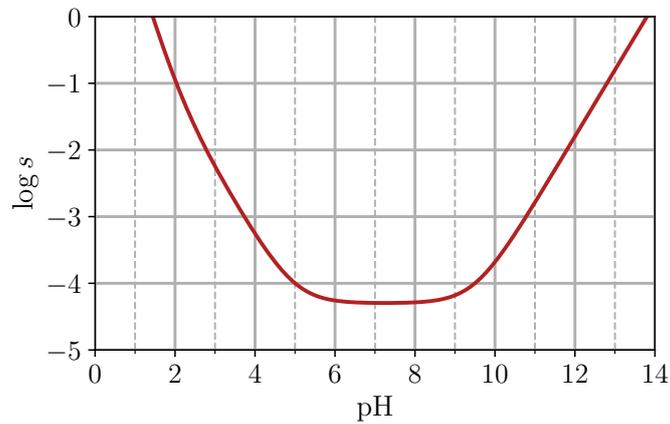


On donne le graphe  $\log s = f(\text{pH})$  ci-dessous :

- 1) Indiquer sur une échelle de pH les domaines de prédominance des différentes formes solubles de l'étain considérées ici.
- 2) Déterminer la solubilité de l'étain en ne considérant que l'équilibre :



- 3) Exprimer la solubilité  $s$  de l'hydroxyde d'étain pour tout pH, en considérant cette fois tous les équilibres. Retrouver alors la pente de la courbe pour  $\text{pH} > 10,5$ .



### III Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré.

À partir du spectre d'absorption de la forme acide notée  $\text{HIn}$  du bleu de bromothymol (BBT), on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption  $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$ . On détermine de même la longueur d'onde du maximum d'absorption de la forme basique  $\text{In}^-$   $\lambda_2 = 620 \text{ nm}$ .

- 1) Quelle est la couleur d'une solution contenant uniquement  $\text{HIn}$ ? uniquement  $\text{In}^-$ ?
- 2) Quelle est la couleur d'une solution de BBT dans sa zone de virage?
- 3) Rappeler la loi de BEER-LAMBERT en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi?

On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde  $\lambda_1$  de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale  $c$  :

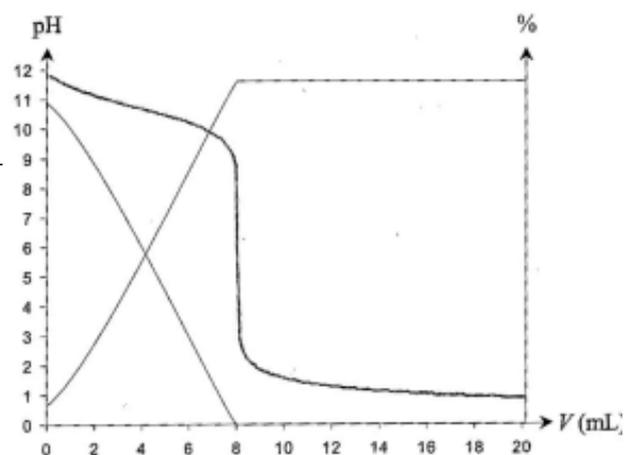
- ◇ En milieu fortement acide, on mesure  $A_1 = 0,196$ ;
  - ◇ En milieu fortement basique, on mesure  $A_2 = 0,076$ ;
  - ◇ Pour une solution  $S$  à  $\text{pH} = 7,1$ , on mesure  $A_S = 0,140$ .
- 4) Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution  $S$  peut s'écrire

$$\frac{[\text{HIn}]_S}{[\text{In}^-]_S} = \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}$$

- 5) En déduire la valeur de  $\text{p}K_A(\text{HIn}/\text{In}^-)$ .

### IV Titrage d'une amine

On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ . Pour cela, on dissout une masse  $m = 0,146 \text{ g}$  dans  $100 \text{ mL}$  d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+, \text{Cl}^-$ ) de concentration molaire  $c_A = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On donne ci-contre la courbe de titrage  $\text{pH} = f(V)$ , à laquelle sont superposées en traits fins deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  et  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$  en solution en fonction du volume  $V$  de solution titrante versée.



**Données**

◇  $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

◇ Zones de virage d'indicateurs colorés :

▷ Phénolphtaléine 8,2 ; 10,0

▷ BBT 6,0 ; 7,6

▷ Vert malachite 0,2 ; 1,8

- 1) Attribuer les courbes de pourcentages aux deux espèces  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  et  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$  et déterminer le  $\text{p}K_{\text{A}}$  du couple.
- 2) Écrire l'équation de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre et justifier qu'elle peut servir de support de titrage.
- 3) Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH, et en particulier l'existence du saut.
- 4) Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence.
- 5) Déterminer la formule de l'amine.