**PC\* 2021/2022**

Nom :

**Bellevue**

**TP 2 : test préliminaire**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Q1 | Préciser quelle est la grandeur G effectivement mesurée lors des expériences suivies par conductimétrie et indiquer sa relation avec la conductivité s de la solution . | G : conductance , inverse de la résistance de la portion de solution piégée dans la cellule s = Kcell G  |  |
| Q2 | Unité de la conductivité  | Sm-1 |  |
| Q3 | Préciser le couple redox associé à l’électrode au calomel saturé . | Hg2Cl2(s) / Hg(l)calomel |  |
| Q4 | Donner un argument permettant d’arreter l’ajout de la solution titrante pour un dosage acide base et si on dispose de la courbe pH ( V) .  | pH mesuré ≈ pH de la solution titrante ( avec la dilution )  |  |
| Q5 | La glycine est un acide a-aminé de formule H2N-CH2-COOH , que l’on notera GH . On lui associe en solution aqueuse 2 pKa : 2,4 et 9,7 . Ecrire l’équation bilan de la réaction prépondérante d’une solution aqueuse de glycine et évaluer sa constante d’équilibre .  | …GH est une espèce amphotère …GH + GH ⇄ G- + GH2+ $$K°=\frac{Ka\left(GH /G^{-}\right)}{Ka\left(GH\_{2}^{+}/GH\right)}=10^{-9,7+2,4}=10^{-7,3}$$ |  |
| Q6 | Définir une solution tampon .  | Solution dont le pH est fixe , ne varie pas lors d’un ajout modéré d’acide ou de base et lors d’une dilution .  |  |
| Q7 | Proposer une méthode pour préparer une solution tampon pH = 4,8 . | On cherche un couple acide base dont le pKa est égal ou proche du pH souhaité et on réalise un mélange d’acide et de base conjugués de ce couple dans les proportions telles que $pH=pKa+log\left(\frac{n(base)}{n(acide)}\right)$Ici 4,8 = pKa ( CH3COOH / CH3COO-) On réalise un mélange **équimolaire** de CH3COOH et de CH3COO- Pour que la deuxième partie de la définition soit vérifiée , on utilise des solutions concentrées ( de l’ordre de 1 molL-1) |  |

*Titrage d'une solution aqueuse d'acide oxalique par une solution aqueuse de soude*

Dans un bécher de 250 mL, on introduit *VA* = 10,0 mL d'une solution aqueuse (*A*) d'acide oxalique (de concentration molaire *CA* inconnue), puis 90 mL d'eau distillée afin d’immerger les électrodes. On procède au titrage par une solution aqueuse de soude à 2,00.10-2 mol.L-1. Soit *V* le volume de soude versée.

Figure 1 : courbe *pH* = *f*(*V*)

pour le titrage de l’acide oxalique

La figure 1 donne l'allure de la courbe *pH* = *f*(*V*) obtenue. Le saut de *pH* est repéré pour un volume versé *V* = 9,7 mL.

L'acide oxalique est un diacide : *pKa*1 = 1,2, *pKa*2 = 4,2

**Q8**. Déterminer la valeur de la concentration molaire *CA* de la solution (*A*) d’acide oxalique.

**Q9**. Vérifier, à l'aide d'un calcul simple, la valeur du *pH* initial (à 0,1 unité près).

**Q10**. Comment peut-on expliquer l'absence de point d'inflexion en début de titrage ?

*Merci de répondre au dos pour les questions Q8 à Q10*

Question I.B.1 du sujet Centrale , PC , 2010

L’acide oxalique étant un diacide dont les 2 pKa ont une valeur plutôt faible aussi on peut légitimement envisager le dosage de ces 2 acidités ( *les 2 réactions support des dosages écrites ci-dessous sont bien quantitatives )* .

 Or , l’**analyse** de la courbe montre

-1 seule équivalence

-un pH final de l’ordre de 11 ; pH (solution titrante ) = 14+log(2.10-2)=12,3 et si on tient compte de la dilution , par exemple pour 5 mL de soude ajoutée apres l’équivalence C’=5\*2,00.10-2 / Vtot= C’≈5\*2,00.10-2 / 115 = 10,9 .

En d’autres termes pH final ≈pH (solution titrante ) :on en déduit que le dosage est terminé

- pH à l’équivalence de l’ordre de 7,5 > pKa+1 : pH situé dans le domaine de prédominance de C2O42- .

On en déduit que les deux acidités ont été dosées .

Ainsi , pour 0 < V < 9,7 mL , les deux réactions suivantes se sont produites :

H2C2O4 + HO- → HC2O4- + H2O (1) K° =Ka1/Ke = 1014- 1,2= 1012,8

HC2O4- + HO- → C2O42- + H2O (2) K° = Ka2 / Ke = 1014-4,2 = 109,8

La relation à l’équivalence s’écrit alors

**n ( HO)0→ Ve  = n (H2C2O4)+n(HC2O4-) =2 n (H2C2O4)**

Soit **CHO Ve = 2 CAVA; CA = 9,7.10-3 molL-1**

c) Pour la solution d’acide oxalique , le bilan des espèces conduit à la RP admet d équation bilan :

**H2O** 14 HO-

 H2C2O4 + H2O→ HC2O4- + H3O+ K° = 10-1,2

A l’équilibre : K°= $Ka=\frac{x^{2}}{C\_{0}-x}$ …….

…..avec **C0 = concentration de l’acide oxalique dans le bécher avant tout ajout de soude** , soit pour un volume total de (10+90 = 100 mL)

**H2C2O4** 1,2 HC2O42-

H3O+ 0 **H2O**

$$C\_{0}=\frac{9,7.10^{-3}\*10}{10+90}=9,7.10^{-4}mol/L$$

On obtient x = 9,55.10-4 et pH = - log (x) = 3,0 **pH = 3,0**

Valeur tout a fait compatible avec la courbe .

*Remarque : calcul du pH d’une solution de diacide*

*Conformément au calcul ci-dessus , le calcul est réalisé en ne considérant que la première acidité , cependant on a dans la solution des ions HC2O4- et la réaction de solvolyse liée à la deuxième acidité pourrait être envisagée … Pour valider le calcul précédent il faut s’assurer que cette deuxième réaction est bien négligeable par rapport à la première , pour cela il suffit de vérifier que la valeur calculée par le pH se situe bien dans le domaine de prédominance de HC2O4- .*

d. l’absence du point d’inflexion caractéristique d’un acide faible s’explique par une première acidité plutôt forte .