

Titrages

Titrages simples

Exercice 1 : Basicité d'un béton

écrit Mines-Ponts MP-PSI 2016 |  2 |  1 | 

- Titrage acido-basique ;
- Suivi conductimétrique ;
- Suivi pH-métrique.

Extrait du rapport officiel : L'analyse des pentes de la courbe de conductimétrie doit être réalisée en comparant les conductivités ioniques molaires à dilution infinie de **tous** les ions ajoutés par rapport aux ions consommés. Il ne suffit donc pas de dire que l'on consomme H_3O^+ et HO^- pour conclure quant à la décroissance de la courbe $\sigma = f(V)$, erreur malheureusement bien trop souvent constatée sur les copies.

- 1 L'ajout d'acide chlorhydrique permet de doser les ions HO^- selon la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $1/K_e = 10^{14}$. Il s'agit donc d'une réaction quasi-totale, à même de servir de support de titrage.

- 2 Déterminer le pH de la solution prélevée en surface du béton demande de déterminer sa concentration c_0 en HO^- . À l'équivalence du titrage, comme les nombres stoechiométriques sont égaux,

$$cV_{\text{eq}} = c_0V_0 \quad \text{d'où} \quad c_0 = \frac{cV_{\text{eq}}}{V_0}.$$

L'équivalence correspond à la rupture de pente sur la courbe de titrage, $V_{\text{eq}} = 1,0 \text{ mL}$ (comme par hasard ...), d'où on déduit

$$c_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On détermine ensuite le pH via le produit ionique de l'eau,

$$K_e = c_0[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log c_0 = 11,7.}$$

- 3 Distinguons les cas avant et après l'équivalence.

- Avant l'équivalence : le réactif limitant est H_3O^+ , donc chaque ion H_3O^+ ajouté consomme un ion HO^- et est accompagné d'un ion Cl^- . Au global, tout se passe comme si un ion Cl^- avait remplacé un ion HO^- . Compte tenu des valeurs des conductivités molaires, la conductivité de la solution décroît.
- Après l'équivalence : cette fois, il n'y a plus de HO^- , et les ions H_3O^+ et Cl^- ajoutés ne font que s'accumuler sans consommer aucun autre ion. La conductivité de la solution augmente donc.
- Compte tenu des valeurs des conductivités molaires, la pente de la courbe est en valeur absolue plus élevée après l'équivalence qu'avant.

4 La courbe part du pH déterminé précédemment et décroît car on consomme HO^- en ajoutant H_3O^+ . La courbe obtenue numériquement est représentée figure 1. Au point équivalent, les deux réactifs sont ajoutés dans les proportions stœchiométriques et presque totalement consommés : dans l'état final, ils sont présents à l'état de trace ... mais leur concentration $\varepsilon = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ vérifie toujours la loi d'action des masses de l'autoprotolyse de l'eau. Ainsi,

$$\varepsilon^2 = K_e \quad \text{d'où} \quad \text{pH}_E = -\log \varepsilon = -\log \sqrt{K_e} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH}_E = 7.}$$

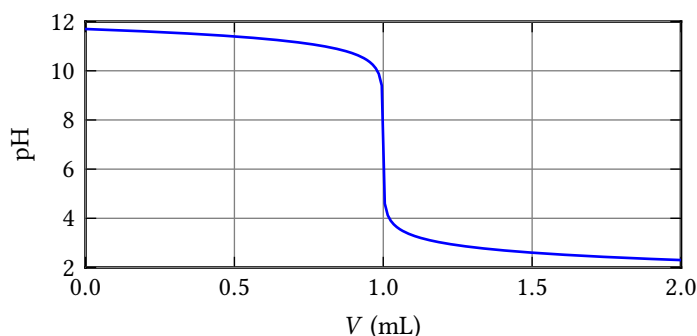


Figure 1 – Courbe de suivi pH-métrique.

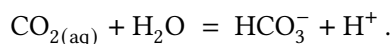
Exercice 2 : Eau de piscine

oral banque PT | 2 | 1



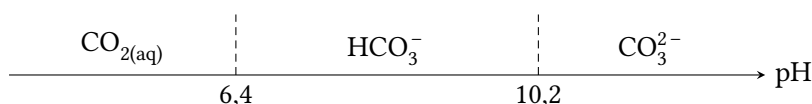
- Titrage acido-basique ;
- Utilisation d'échelle ad hoc.

1 Le CO_2 dissous est l'acide de son couple, car on peut écrire



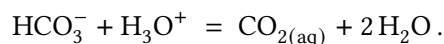
L'écriture $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ est en pratique synonyme de H_2CO_3 , formule chimique qui serait plus facile à manipuler dans cet exercice ... Néanmoins, je reste sur l'écriture imposée par l'énoncé.

Les pK_a étant donnés, on en déduit directement le diagramme de prédominance :



L'eau étudiée ayant un pH de 7,2, c'est donc HCO_3^- qui est majoritaire.

2 Les ions HCO_3^- présents dans l'eau réagissent avec les ions H_3O^+ apportés par l'acide chlorhydrique selon la réaction



3 Tant qu'il reste des ions HCO_3^- dans la solution, les ions H_3O^+ apportés sont consommés et le pH augmente lentement. En revanche, une fois passé l'équivalence, il n'y a plus de réaction possible et on a une brusque augmentation du pH. Du point de vue de la couleur observée, la solution est initialement jaune car le pH est supérieur à 4,4 puis vire au rouge à l'équivalence, lorsque le pH devient inférieur à 3,1.

La solution d'acide chlorhydrique utilisée a un pH de $-\log 0,020 = 1,7$, elle peut donc bien permettre au pH de passer sous la valeur de 3,1 et donc d'observer le changement de teinte de l'hélianthine. Bien que cette vérification soit essentielle en pratique, je ne pense pas (je n'espère pas!) que l'auteur du sujet attende que le candidat y pense spontanément.

4 Notons C la concentration initiale en HCO_3^- dans l'eau de piscine, dont on dose un volume $V = 100 \text{ mL}$, et $C_0 = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration de la solution d'acide chlorhydrique, dont il faut apporter un volume $V_0 = 15 \text{ mL}$ à l'équivalence (TAC de 15 °F). L'équivalence correspondant à des réactifs apportés en proportions stœchiométriques, et puisque les nombres stœchiométriques sont égaux à 1, alors

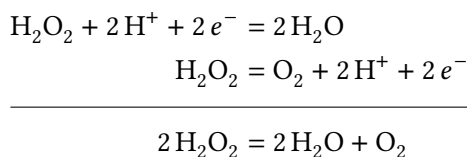
$$CV = C_0 V_0 \quad \text{soit} \quad C = \frac{V_0}{V} C_0 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercice 3 : Dosage de l'eau oxygénée par manganimétrie

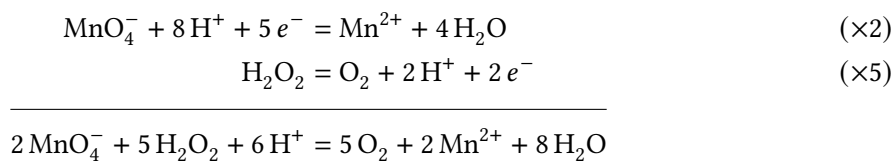


- Titration redox ;
- Utilisation d'échelle ad hoc.

1 L'eau oxygénée se décompose spontanément en réagissant avec elle-même en tant qu'oxydant *et* réducteur¹.



2 Le permanganate étant un oxydant, l'eau oxygénée agit en réducteur dans la réaction de titrage,



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, elle peut donc naturellement être suivie par **potentiométrie** (mais vous ne pouvez pas le savoir pour le moment), mais aussi par **colorimétrie** car les ions permanganate sont fortement colorés (en violet).

3 L'acide sulfurique sert à fortement **acidifier le milieu**, ce qui est nécessaire car la réaction de titrage consomme des ions H^+ , ils doivent donc être en excès dans le milieu réactionnel. L'eau distillée permet d'augmenter le volume du milieu réactionnel, ce qui est par exemple nécessaire pour plonger les électrodes du suivi potentiométrique. Ces deux ajouts n'ont aucun impact sur le résultat du dosage, car ils ne modifient pas la quantité de matière d'eau oxygénée présente dans le bécher.

Rappelons que dans un titrage, ce sont toujours les quantités de matière qui comptent, pas directement les concentrations !

4 La solution S est diluée vingt fois par rapport à la solution commerciale. Ainsi, il faut prélever à la pipette jaugée 5 mL de la solution commerciale ; les placer dans une fiole jaugée de 100 mL ; compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et agiter. L'erreur absolue étant à peu près toujours la même, préparer un volume conséquent de solution permet de diminuer les erreurs relatives sur les volumes prélevés.

Remarque culturelle : comme on mélange deux solutions aqueuses dans la fiole jaugée, il n'est pas nécessaire de procéder en deux fois pour ajouter l'eau distillée.

5 La quantité de matière initiale d'eau oxygénée dans le bécher vaut $c_S V_S$ alors que la quantité de matière d'ions permanganate apportée à l'équivalence est $c_0 V_E$. À l'équivalence

$$\frac{c_S V_S}{5} = \frac{c_0 V_E}{2} \quad \text{d'où} \quad c_S = \frac{5}{2} \frac{V_E}{V_S} c_0 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Une telle réaction est appelée dismutation, nous en reparlerons dans le chapitre sur l'oxydoréduction.

- 6 La solution S est obtenue en diluant 20 fois la solution commerciale, donc

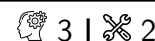
$$c = 20 c_S = 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ainsi, 1 L de solution commerciale contient 8 mol d'eau oxygénée. L'équation bilan établie question 1 montre qu'il faut 2 mol de H_2O_2 pour produire 1 mol de O_2 . Un litre de solution commerciale peut donc libérer 4 mol de dioxygène, ce qui correspond à température et pression ambiante à $4 \times 24 = 96$ L. Ainsi,

$$\tau = 96,$$

ce qui est inférieur au titre annoncé de plus de 10 % ... la solution commerciale a donc vieilli de façon non négligeable !

Exercice 4 : Dosage de Mohr



- Titrage par précipitation ;
- Titrage colorimétrique.

- 1 $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$. La constante d'équilibre de cette réaction vaut $1/K_s = 10^{\text{p}K_s} = 10^{9,8}$.

- 2 Calculons la concentration en ions argent dans le bécher une fois la première goutte mélangée,

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{C_1 V_{\text{goutte}}}{V_0} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme $[\text{Cl}^-]_i \approx C_0$, alors le quotient de la réaction de dosage vaut

$$Q_{r,i} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = 1,6 \cdot 10^{-7} < 1/K_s$$

Le système évolue donc dans le sens de formation du précipité, ce qui signifie que **le titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée**.

- 3 D'après la stœchiométrie de l'équation de réaction, les deux ions ont été versés en même quantité à l'équivalence, donc

$$C_1 V_E = C_0 V_0 \quad \text{soit} \quad V_E = \frac{C_0}{C_1} V_0 = 8 \text{ mL}.$$

Le volume de la solution a alors augmenté de 20 % : supposer la dilution négligeable devient alors presque audacieux.

- 4 L'équivalence du titrage correspond à *la fin* de la précipitation de AgCl , ce qui n'est pas possible à repérer visuellement de manière fine.

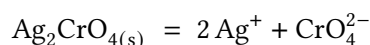
- 5 Calculons la concentration ε résiduelle en ions Ag^+ à l'équivalence. Les réactifs à l'équivalence étant par définition versés en proportions stœchiométriques alors

$$[\text{Ag}^+]_E = [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon$$

ce qui permet d'exploiter la condition d'existence du précipité sous la forme

$$K_s = [\text{Ag}^+]_E [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon^2 \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'équation de dissolution du chromate d'argent s'écrivant



on en déduit que la précipitation démarre à l'équivalence si

$$K'_s = \varepsilon^2 C_2 \quad \text{d'où} \quad C_2 = \frac{K'_s}{\varepsilon^2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le fait que la précipitation démarre à l'équivalence apparaît dans le calcul par le fait que la concentration en ion chromate est prise égale à la concentration apportée C_2 : on suppose ainsi que presque aucun ion chromate n'a été consommé par précipitation.

On considère $[\text{CrO}_4^{2-}]_E = C_2$ car la dilution est négligée dans l'exercice. Si on choisissait d'en tenir compte, la condition de précipitation s'écrirait en remplaçant C_2 par

$$C'_2 = \frac{V_0}{V_0 + V_E} C_2 = \frac{C_2}{1,2},$$

ce qui ne change pas les ordres de grandeur.

6 Si on introduit en début de titrage une concentration $10 C_2$ en chromate de sodium, le précipité rouge apparaît avant l'équivalence, lorsque

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{10 C_2}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

... mais alors la concentration restante en ions chlorure dans la solution n'est que de

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

c'est-à-dire qu'il reste moins de 1 % des ions à doser. On en conclut donc que **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible**.

Réciproquement, si seule une concentration $C_2/10$ en ions chromate est apportée, alors le précipité de chromate d'argent apparaîtra après l'équivalence, lorsque la concentration en ions argent aura atteint

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{10 K'_s}{C_2}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

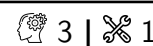
On aura donc apporté un excès de concentration de $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ après l'équivalence. Néanmoins, cela n'implique qu'un volume supplémentaire V_{exc} tel que

$$\frac{C_1 V_{\text{exc}}}{V_0} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad V_{\text{exc}} = 0,03 \text{ mL},$$

ce qui correspond à moins d'une goutte de burette, de l'ordre de 0,05 mL. On en déduit que là encore **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible**.

Il est rassurant que la concentration apportée en indicateur coloré n'ait pas beaucoup d'influence sur le résultat du titrage : le contraire voudrait dire qu'il faudrait très bien connaître la concentration cherchée pour la déterminer. On remarque cependant qu'il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la concentration cherchée pour pouvoir faire un titrage de qualité.

Exercice 5 : Test d'eau d'un aquarium



- Problème ouvert ;
- Utilisation d'échelle ad hoc.

- Dans le calcul du GH, les ions Mg^{2+} réagissent avec la même stœchiométrie et sont traités exactement comme des ions calcium. On peut donc raisonner comme s'il n'y avait que des ions calcium dans l'eau.
- Une dureté de 1 °GH correspond à une concentration massique en calcaire de $17,85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit une concentration molaire de $17,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puisque $M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Compte tenu de la stœchiométrie du précipité, c'est également la concentration molaire en ions Ca^{2+} de la solution.
- Par conséquent, la quantité de matière en ions Ca^{2+} contenue dans le prélèvement de 5,0 mL est donc égale à $8,92 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ par degré GH. Comme la réaction de test s'écrit $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CaY}^{2-}$, c'est également la quantité de matière d'EDTA qui doit être apportée par une goutte.

► On en déduit la concentration de la solution test,

$$C = \frac{8,92 \cdot 10^{-7} \text{ mol}}{50 \cdot 10^{-6} \text{ L}} = 17,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Titrages en deux étapes

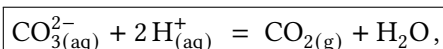
Exercice 6 : Carbonate de sodium

 2 |  2 | 

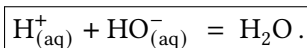


- Titration acido-basique ;
- Titration en deux étapes ;
- Titre massique.

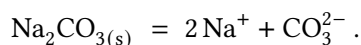
1 Les ions sodium Na^+ et chlorure Cl^- étant spectateurs, la première étape peut alors être modélisée par la réaction



La deuxième réaction s'écrit ensuite



2 La réaction de dissolution du carbonate de sodium s'écrit



Une mole de Na_2CO_3 libère donc une mole de CO_3^{2-} . En raisonnant sur un volume V de solution, on a donc

$$t_0 = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} M}{V} = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}} M}{V} \quad \text{d'où} \quad t_0 = C_0 M.$$

3 Après dilution,

$$C_1 = \frac{10}{100} C_0 = \frac{C_0}{10}.$$

Procédons à un bilan de matière de la première étape.

	CO_3^{2-}	+	2H^+	=	CO_2	+	H_2O
initial	$C_1 V_1$		$C_2 V_2$		0		solvant
final	$C_1 V_1 - \xi_{F1}$		$C_2 V_2 - 2\xi_{F1}$		ξ_{F1}		solvant
	= 0		= $C_2 V_2 - 2C_1 V_1$		= $C_1 V_1$		

Ainsi, il reste une quantité de matière d'ions H^+ égale à

$$n_r = C_2 V_2 - 2C_1 V_1 = C_2 V_2 - \frac{C_0 V_0}{5}.$$

4 Notons $C_3 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration de la solution de soude. La quantité de H^+ dosée est celle restant à la fin de la première étape. Ainsi, à l'équivalence

$$\frac{C_2 V_2 - 2C_1 V_1}{1} = \frac{C_3 V_{3E}}{1}.$$

En cas d'hésitation, ce résultat peut se redémontrer par un bilan de matière de la réaction de titrage en considérant le volume versé égal au volume équivalent.

	H^+	+	HO^-	=	H_2O
initial	$C_2V_2 - 2C_1V_1$		C_3V_{3E}		excès
final	$C_2V_2 - 2C_1V_1 - \xi_E$		$C_3V_{3E} - \xi_E$		excès
	= 0		= 0		

En reprenant successivement toutes les relations établies au cours de l'exercice

$$C_1 = \frac{C_2V_2 - C_3V_{3E}}{2V_1} = \frac{C_0}{10}$$

$$C_0 = 5 \frac{C_2V_2 - C_3V_{3E}}{V_1} = \frac{t_0}{M}$$

et ainsi

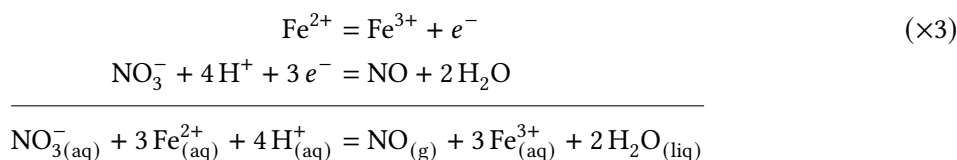
$$t_0 = 5M \frac{C_2V_2 - C_3V_{3E}}{V_1} = 185,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercice 7 : Engrais

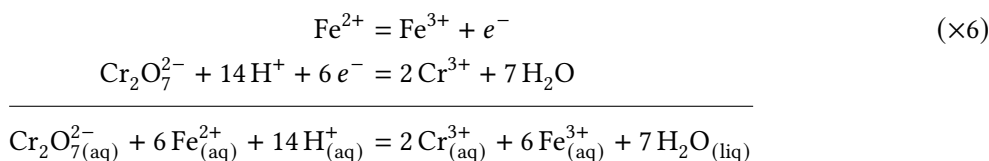


- Titration en deux étapes ;
- Titration redox ;
- Titre massique.

1 La réaction (R_1) s'écrit



La réaction (R_2) s'écrit



2 L'équivalence du titrage se traduit par

$$\frac{n_1}{6} = \frac{c_2V_2}{1} \quad \text{donc} \quad n_1 = 6c_2V_2 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

3 Procédons au bilan de matière de la réaction (R_1), totale, dans laquelle les ions nitrate sont limitants.

	NO_3^-	+	3Fe^{2+}	+	4H^+	=	NO	+	3Fe^{3+}	+	$2\text{H}_2\text{O}$
initial	n		c_1V_1		excès		0		0		excès
final	$n - \xi_1$		$c_1V_1 - 3\xi_1$		excès		ξ_1		$3\xi_1$		excès
	= 0		= n_1				= n		= $3n$		

On en déduit

$$\xi_1 = n \quad \text{donc} \quad n_1 = c_1 V_1 - 3n$$

et ainsi

$$n = \frac{c_1 V_1 - n_1}{3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

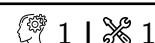
4 En utilisant la masse molaire du nitrate donnée en introduction,

$$m_{\text{NO}_3^-} = n M_{\text{NO}_3^-} = 99 \text{ mg}$$

L'échantillon dosé pesant 400 mg, le pourcentage massique en nitrate est **de l'ordre de 25 %**.

Titrages compétitifs

Exercice 8 : Limonade



- Titrage acido-basique ;
- Courbes de distribution.

1 La limonade est pétillante grâce à du CO_2 dissous (les bulles sont dues à la formation de CO_2 gazeux lorsque la pression baisse à l'ouverture de la bouteille), or celui-ci **possède des propriétés acido-basiques** qui viendraient perturber le titrage.

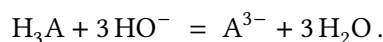
2 Il faut utiliser une **pipette jaugée**.

3 Les courbes correspondent aux formes acido-basiques successives dérivées de l'acide citrique : H_3A (courbe 1), H_2A^- (courbe 2), HA^{2-} (courbe 3) et A^{3-} (courbe 4). D'après la relation d'Henderson, le $\text{p}K_a$ est égal au pH lorsque les deux formes acido-basiques sont en même proportion, d'où

$$\text{p}K_a(\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-) = 3,0 \quad \text{p}K_a(\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}) = 4,7 \quad \text{p}K_a(\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}) = 6,2.$$

4 Les $\text{p}K_a$ sont proches, les trois acidités sont donc **dosées simultanément**, si bien qu'un seul saut de pH est visible. Les courbes de distribution confirment la nature simultanée des titrages des acidités successives.

5 Compte tenu des courbes de distribution, la forme A^{3-} est majoritaire à l'équivalence. Ainsi, du point de vue du bilan de matière, tout se passe comme si le titrage se faisait selon la réaction apparente



En notant C_0 la concentration de l'acide citrique dans la limonade, C celle de la soude, et V_0 le volume de limonade dosé, la condition d'équivalence s'écrit donc

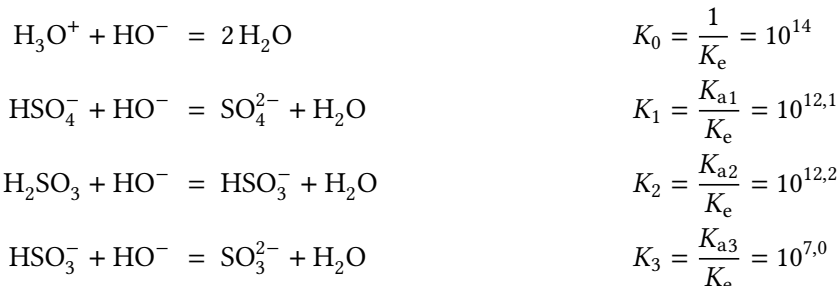
$$C_0 V_0 = \frac{C V_e}{3} \quad \text{d'où} \quad C_0 = \frac{C V_e}{3 V_0} = 8,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercice 9 : Mélange d'acides sulfurique et sulfureux



- Titrages compétitifs ;
- Suivi pH-métrique.

1 L'acide sulfurique est un acide fort, donc est totalement dissocié en H_3O^+ et HSO_4^- en solution aqueuse. Les quatre réactions de titrage sont donc les suivantes :



Rappelons que pour une réaction du type $\text{AH} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$,

$$K^\circ \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{HO}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e}.$$

2 Les pH frontière sont égaux aux pK_a des couples, ce qui donne les diagrammes de la figure 2.

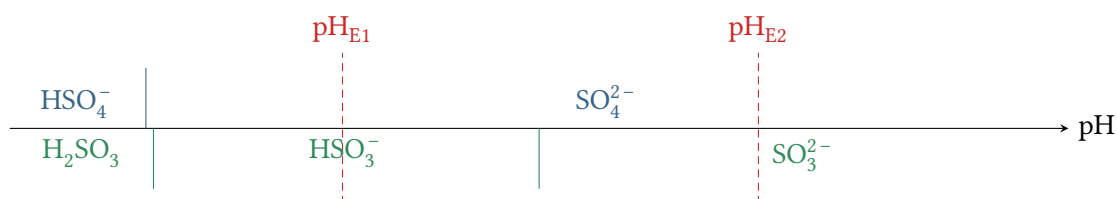


Figure 2 – Diagrammes de prédominance.

On en déduit qu'à la première équivalence tous les H_2SO_3 et tous les HSO_4^- ont été totalement consommés : le premier saut de pH est dû simultanément aux trois réactions 0, 1 et 2. À la seconde équivalence, tous les HSO_3^- ont également été consommés : le second saut de pH est dû uniquement à la réaction 3.

Remarquons que la nature simultanée des trois réactions 0, 1 et 2 se voit dès leur constante d'équilibre, puisqu'elles ont été écrites avec le même nombre stœchiométrique 1 pour le réactif commun HO^- .

3 À la première équivalence ($V_{E1} = 14,0 \text{ mL}$), les deux acidités de H_2SO_4^- et la première acidité de H_2SO_3 ont été titrées, donc

$$n_{\text{HO}^-, \text{versé jusqu'à } E1} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{initial}} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{initial}} \quad \text{soit} \quad cV_{E1} = 2c_1V_0 + c_2V_0.$$

À la seconde équivalence ($V_{E2} = 20,0 \text{ mL}$), le HSO_3^- formé à la première équivalence a été titré, donc

$$n_{\text{HO}^-, \text{versé entre } E1 \text{ et } E2} = n_{\text{HSO}_3^-, \text{formé avant } E1} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3, \text{initial}} \quad \text{soit} \quad c(V_{E2} - V_{E1}) = c_2V_0.$$

On en déduit

$$c_2 = \frac{V_{E2} - V_{E1}}{V_0} c = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{puis} \quad c_1 = \frac{V_{E1}}{2V_0} c - \frac{c_2}{2} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4 À mi-chemin entre les deux équivalences, pour $V = (V_{E1} + V_{E2})/2 = 17 \text{ mL}$, la moitié du HSO_3^- formé à la première équivalence s'est transformée en SO_3^{2-} . Ainsi, $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}]$, d'où $\text{pH} = \text{pK}_{a3} = 7,0$.

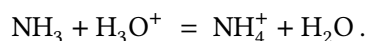
Exercice 10 : Destop



- Titration en deux étapes ;
- Titrages compétitifs ;
- Suivi pH-métrique ;
- Suivi conductimétrique.

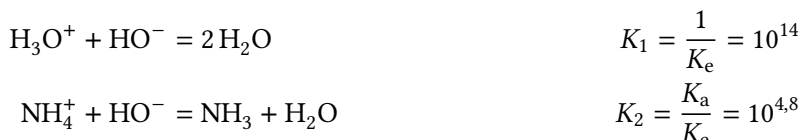
1 Le Destop contient de la soude, base forte, à une concentration très supérieure à celle de l'ammoniac. Titrer simultanément ces deux bases nécessiterait d'utiliser un acide fort de concentration du même ordre de grandeur que celle de la soude. Même si les deux titrages seraient bien successifs, l'écart entre les volumes équivalents serait très faible et donc difficile à mesurer précisément.

2 L'ammoniac dissout $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ réagit avec les ions H_3O^+ dus à l'acide chlorhydrique selon la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $1/K_a = 10^{9,2}$.

3 L'acide chlorhydrique étant en excès, les espèces présentes dans la solution (S) sont H_3O^+ et NH_4^+ . Les réactions de titrage sont donc



Les titrages sont successifs puisque $K_1/K_2 > 10^4$.

4 On raisonne qualitativement sur la loi de Kohlrausch, sans oublier les ions spectateurs : la concentration en ions chlorure ne varie pas, mais celle en ions sodium dépend du volume de soude versé.

- Avant la première équivalence, les ions H_3O^+ sont progressivement consommés et la soude apporte en même quantité des ions Na^+ de moindre conductivité ionique, ce qui explique que la conductivité diminue.
- Entre les deux équivalences, les ions NH_4^+ sont progressivement consommés et la soude apporte des ions Na^+ en même quantité, on peut donc s'attendre à ce que la conductivité varie peu. Il n'est pas possible de prévoir qu'elle diminue avec les informations données par l'énoncé : en pratique, $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{NH}_4^+}$.
- Après la deuxième équivalence, il n'y a plus de réaction et les ions HO^- et Na^+ versés s'accumulent dans la solution, ce qui explique que la conductivité augmente fortement.

5 Le $\text{p}K_a$ du couple dosé est égal au pH à la demi-équivalence ... mais ici le titrage de l'ammoniac a lieu en deuxième. Le volume utile est donc

$$V_{E2/2} = V_{E1} + \underbrace{\frac{V_{E2} - V_{E1}}{2}}_{\text{demi-équivalence du 2e titrage}} = \frac{V_{E1} + V_{E2}}{2} = 12,7 \text{ mL}$$

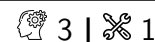
en prenant $V_{E1} = 5,7 \text{ mL}$ et $V_{E2} = 19,7 \text{ mL}$ (obtenu en prolongeant par intersection des droites de la courbe de conductivité). On retrouve ainsi $\text{p}K_a \approx 9$, ce qui est cohérent ... mais la lecture est vraiment peu précise.

6 Compte tenu de la stoechiométrie de la réaction de titrage, la quantité de matière de HO^- versée entre les deux équivalences est égale à la quantité de matière d'ammoniac dissout, égale à celle contenue dans l'échantillon de Destop. Ainsi,

$$C_3(V_{E2} - V_{E1}) = C_1 V_1 \quad \text{d'où} \quad C_1 = \frac{C_3(V_{E2} - V_{E1})}{V_1} = 0,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est conforme à celle annoncée par le fabricant.

Exercice 11 : Soude carbonatée



- Titrages compétitifs;
- Titration colorimétrique.

1 Voir figure 3. Les pH frontière correspondent aux pK_a des couples.

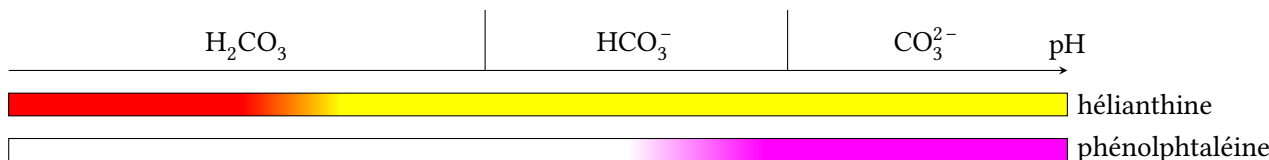


Figure 3 – Diagrammes de prédominance et zones de virage.

2 En raison de l'ajout d'acide, le pH diminue au cours du titrage.

- La phénolphthaléine vire (du rose à l'incolore) pour un pH tel que tous les HO^- ont été consommés, mais aussi tous les CO_3^{2-} , comme le montre la figure 3. Ainsi,

$$n_{H_3O^+, \text{versé } 1} = n_{HO^-, \text{initial}} + n_{CO_3^{2-}, \text{initial}} \quad \text{soit} \quad C_a V_1 = CV + C'V$$

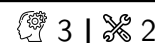
- L'hélianthine vire (du jaune au rouge) pour un pH tel que tous les HO^- ont été consommés, et tous les CO_3^{2-} transformés en H_2CO_3 , ce qui demande deux H_3O^+ par ion CO_3^{2-} . Ainsi,

$$n_{H_3O^+, \text{versé } 2} = n_{HO^-, \text{initial}} + 2n_{CO_3^{2-}, \text{initial}} \quad \text{soit} \quad C_a V_2 = CV + 2C'V$$

En combinant, on en déduit

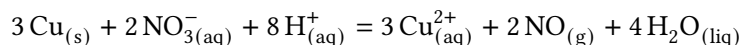
$$\begin{cases} C + C' = \frac{3}{2}C_a \\ C + 2C' = 2C_a \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} C' = \frac{C_a}{2} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ C = C_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

Exercice 12 : Or rouge



- Précipitation;
- Titrages compétitifs;
- Suivi pH-métrique.

1 La couleur bleue que prend la solution est caractéristique des ions Cu^{2+} , c'est donc **le cuivre** présent dans l'alliage qui se dissout.



Remarque pour le futur : L'or ne réagit pas avec les ions nitrate en raison de la valeur élevée du potentiel standard du couple Au^{3+}/Au .

2 La pesée indique que l'alliage contient 750 mg d'or, et donc 250 mg de cuivre. La fraction molaire en or est alors donnée par

$$x_{Au} = \frac{n_{Au}}{n_{Au} + n_{Cu}} = \frac{\frac{m_{Au}}{M_{Au}}}{\frac{m_{Au}}{M_{Au}} + \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}}$$

soit

$$x_{\text{Au}} = \frac{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}}{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} + \frac{m - m_{\text{Au}}}{M_{\text{Cu}}}} = 0,492.$$

On en déduit

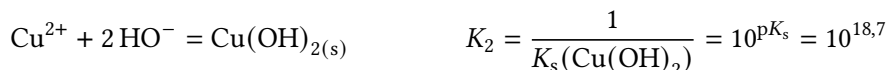
$$x_{\text{Cu}} = 1 - x_{\text{Au}} = 0,51.$$

3 Une première réaction à considérer est celle entre les ions H_3O^+ apportés par l'acide nitrique les ions HO^- apportés par la soude,

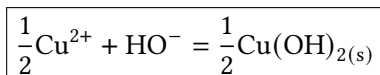


$$K_1 = \frac{1}{K_e} = 10^{\text{p}K_e} = 10^{14}$$

La seconde réaction est la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$,



... mais pour pouvoir identifier l'ordre dans lequel elles ont lieu, il faut l'écrire avec un nombre stœchiométrique 1 pour HO^- , soit



$$K'_2 = \frac{1}{\sqrt{K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)}} = 10^{\text{p}K_s/2} = 10^{9,3}$$

Ainsi, on en déduit que ce sont **d'abord les ions H_3O^+ restants qui sont tités, puis les ions Cu^{2+}** dans un second temps.

Ne pas oublier que l'ordre dans lequel les réactions de titrage ont lieu ne peut se déduire des constantes d'équilibre que si celles-ci sont écrites avec le même nombre stœchiométrique pour le réactif commun, ici HO^- . Mais ... ne pas non plus oublier que la constante d'équilibre dépend des nombres stœchiométriques ! Le plus fiable pour le retrouver est sans doute de raisonner sur la loi d'action des masses.

4 Notons $C = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration de la soude, C_1 et C_2 celles des ions Cu^{2+} et H^+ dans la solution titrée, $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ le volume du prélèvement et V le volume de soude versé. À la première équivalence, $V = V_{E1} = 14,5 \cdot 10^{-3} \text{ mL}$, et

$$\frac{C_2 V_0}{1} = \frac{C V_{E1}}{1} \quad \text{d'où} \quad C_2 = \frac{C V_{E1}}{V_0} = 0,29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À la deuxième équivalence, $V = V_{E2} = 22,4 \text{ mL}$, et

$$\frac{C_1 V_0}{1/2} = \frac{C(V_{E2} - V_{E1})}{1} \quad \text{d'où} \quad C_1 = \frac{C(V_{E2} - V_{E1})}{2V_0} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

5 Puisque l'échantillon d'or rouge a été dissout dans un volume $V_{\text{tot}} = 50 \text{ mL}$, alors la quantité de matière de cuivre qu'il contenait vaut

$$n_{\text{Cu}} = C_1 \times V_{\text{tot}} = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

La quantité de matière d'or contenue dans l'échantillon se déduit de la masse obtenue par filtration,

$$n_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} = 3,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d'où on déduit la fraction molaire

$$x_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{Cu}} + n_{\text{Au}}} = 0,508.$$

On vérifie bien $x_{\text{Cu}} + x_{\text{Au}} = 1$: les deux résultats sont cohérents.

6 Le titrage permet de déterminer la quantité de matière de H^+ restant dans la solution titrée après dissolution :

$$n_{H^+,r} = C_2 V_{\text{tot}} .$$

De plus, l'avancement final ξ de la réaction de dissolution est tel que

$$n_{Cu} - 3\xi = 0 \quad \text{d'où} \quad \xi = \frac{n_{Cu}}{3} = \frac{C_1 V_{\text{tot}}}{3} .$$

On en déduit alors la concentration C' de la solution d'acide nitrique concentrée,

$$n_{H^+,r} = C' V_{\text{tot}} - 8\xi = C' V_{\text{tot}} - \frac{8}{3} C_1 V_{\text{tot}} .$$

Par identification des deux expressions de $n_{H^+,r}$,

$$C_2 V_{\text{tot}} = C' V_{\text{tot}} - \frac{8}{3} C_1 V_{\text{tot}}$$

ce qui conduit à

$$C' = C_2 + \frac{8}{3} C_1 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

7 La première équivalence correspond au début de précipitation de $Cu(OH)_2$. Au point anguleux, le solide est présent mais en très petite quantité, ce qui permet d'appliquer la loi d'action des masses avec $[Cu^{2+}]_{E1} = C_1 V_0 / (V_0 + V_{E1})$: la concentration n'a changé que par dilution liée à l'ajout de solution titrante. Ainsi,

$$[Cu^{2+}]_{E1} \times [HO^-]_{E1}^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad K_s = [Cu^{2+}]_{E1} \frac{K_e^2}{[H_3O^+]_{E1}^2}$$

et ainsi

$$\log K_s = \log [Cu^{2+}]_{E1} - 2 \log [H_3O^+]_{E1} + 2 \log K_e$$

ce qui donne finalement

$$pK_s = -\log \frac{C_1 V_0}{V_0 + V_{E1}} - 2pH_E + 2pK_e = 18,5$$

en prenant la valeur lue graphiquement $pH_E = 5,4$, ce qui est conforme à la valeur donnée.