

## Composition d'une solution aqueuse et titrages en solution aqueuse

**Q1.** Comment définiriez vous une solution aqueuse ? Faites vous la différence entre une solution et un mélange ?

Une solution est un mélange homogène pour lequel une des espèces est largement majoritaire par rapport aux autres . Cette espèce majoritaire est appelée SOLVANT , il s'agit de l'EAU pour les solutions aqueuses .

Les espèces minoritaires sont appelées SOLUTES.

Dans un mélange il n'y a pas d'espèce majoritaire.

☞ Le comportement du solvant diffère de celui des solutés , une conséquence connue est la différence d'activité ; activité (solvant) = 1 . cf cours de thermo .

Une solution 'ou un mélange) doit être électriquement neutre .

**Q2.** Comment préparer une solution aqueuse d'acide éthanóique ? Quel est le matériel nécessaire si on veut préparer une solution de concentration précise C ?

Données sur l'acide éthanóique :

|   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| CH <sub>3</sub> COOH<br>CAS n° 64-19 -7 | Pureté : ≥ 99%<br>M= 60,05 g mol <sup>-1</sup><br>Densité : 1,049 à 25°C | T <sub>eb</sub> = 117-118°C<br>T <sub>f</sub> = 16,2 °C<br>Miscible à l'eau |  |
|---|--|---|---|

D'après les températures de changement d'état fournies, l'acide éthanóique est liquide dans les conditions usuelles de la salle de TP .

Pour préparer une solution d'acide éthanóique il suffit de prélever la quantité suffisante d'acide liquide et de l'introduire dans l'eau.

Si on veut une concentration précise, il est indispensable de réaliser le mélange dans **une fiole jaugée** dont le volume fixe le volume total de la solution et de prélever le plus précisément possible l'acide.

On peut aussi éventuellement procéder à une dilution d'une solution d'acide éthanóique existante et titrée. Cette opération de dilution nécessite également l'utilisation d'une fiole jaugée.

Pour le prélèvement d'une quantité précise d'acide, on peut utiliser une pipette jaugée ou la balance de précision.

**Application :** préparation de 500 mL d'une solution de concentration C = 0,01 molL<sup>-1</sup>

Quantité d'acide nécessaire :  $n = CV = 0,5 * 0,01 = 5,0.10^{-3}$  mole, ce qui correspond à une masse  $m = 0,3002$ g , soit en tenant compte de la pureté une masse  $m = 0,3002 / 0,99 = 0,3032$  g du produit commercial ou encore un volume  $V = 0,3032 / 1,049 = 0,2890$  mL .....

On ne dispose pas au labo de pipette ou de micropipette permettant de prélever précisément ce volume. Par conséquent on privilégie ici la balance de précision.

*Protocole*

1) On pèse  $m = 0,2890$  g d'acide à l'aide de la balance de précision

2) On transvase dans une fiole jaugée de 500mL contenant quelques mL d'eau.

On ajoute de l'eau distillée jusqu'aux 2/3 de la fiole, on agite pour homogénéiser.

3) on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Remarque : on pourrait utiliser une pipette graduée de 1 ou 2 mL, l'estimation du volume serait alors au mieux de 0,3-0,35 mL .

**Q3.** Indiquer la composition qualitative

- d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C = 0,01 molL<sup>-1</sup>

- d'une solution d'acide éthanóique de concentration C = 0,01 molL<sup>-1</sup>

-d'une solution obtenue par dissolution dans 1 litre d'eau d'une masse m de sel de Mohr de formule [Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> , 6 H<sub>2</sub>O]

1) L'acide chlorhydrique est un exemple d'acide fort (à connaître) : la réaction de solvolysé acide (HCl + H<sub>2</sub>O → H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>) est quantitative :

**La solution contient donc H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> avec [Cl<sup>-</sup>] = C , [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = C**

Remarque : On observe aussi dans cette solution des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  provenant de l'autoprotolyse de l'eau, avec  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$  soit  $[\text{HO}^-] \approx K_e / C = 10^{-12}$  : ces ions sont largement minoritaires devant les autres, on pourra les négliger devant les autres.

### Bien comprendre :

L'autoprotolyse de l'eau est une réaction possible dans toute solution aqueuse :  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ ,  $K^\circ = K_e$ .

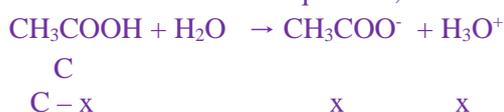
La conséquence de l'existence de cette réaction est que dans toute solution aqueuse à l'équilibre, on peut écrire  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$ .

Cependant compte tenu de la valeur de sa constante d'équilibre, cette réaction est peu voire très peu avancée et donc elle peut être négligée par rapport à d'autres, ce qui veut dire qu'on ne la considère pas ou encore que l'on néglige les ions apportés par cette réaction devant ceux apportés par d'autres réactions se produisant dans la solution.

**Dans une solution aqueuse la relation  $Q_r$  équilibre =  $K^\circ$  est vérifiée pour toutes réactions possibles même pour celles qui sont négligées.**

2) L'acide éthanóique est un exemple d'acide faible (à connaître) : la réaction de solvolysé acide ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ) n'est pas quantitative, sa constante d'équilibre est par définition la constante d'acidité  $K_a$ .

Si  $x$  est l'avancement volumique de cette réaction à l'équilibre, un bilan de matière conduit à



D'où l'équation vérifiée par  $x$  :  $K_a = \frac{x^2}{C-x}$ , sa résolution conduit à  $x = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

**Conclusion** la solution est composée de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $9,7 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ) ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ) ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ) et son pH vaut :  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log x = 3,4$

On constate que  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]$  : on pourra faire raisonnablement l'approximation  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ , ce que l'on exprime aussi sous la forme « réaction peu avancée »

Enfin comme dans le premier cas, la solution contient toujours des ions  $\text{HO}^-$  et on a toujours  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$ , soit  $[\text{HO}^-] = 10^{-10,6} \text{ molL}^{-1}$ , ces ions sont très minoritaires et on pourra les négliger devant les autres espèces.

### 3) Solution de sel de Mohr

Un sel est un composé solide ionique qui se dissout et se dissocie quantitativement en solution aqueuse : sa dissolution conduit quantitativement aux ions dont il est composé.



**La solution obtenue est une solution ionique** avec  $[\text{Fe}^{2+}] = C \text{ molL}^{-1}$ ,  $[\text{NH}_4^+] = 2C \text{ molL}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 2C \text{ molL}^{-1}$

On y trouve aussi très minoritairement des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ .

La relation d'électroneutralité s'écrit  $2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HO}^-]$  soit encore  $2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}]$

**Q4.** On considère une solution aqueuse contenant les espèces A et B. Comment traduire que A est prédominante devant B ? A majoritaire ?

A prédominante devant B :  $[\text{A}] > [\text{B}]$  A majoritaire par rapport à B :  $[\text{A}] > 10 [\text{B}]$

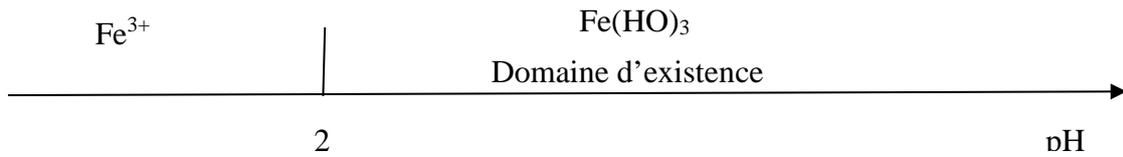
**Q5.** En solution aqueuse, le comportement des espèces est lié à leurs propriétés chimiques : propriétés acido-basiques, propriétés de précipitation, propriétés de complexation, propriétés redox.

Chaque type de propriété est quantifiée par une grandeur thermodynamique associée à un état d'équilibre.

Rappeler pour chacune des propriétés citées ci-dessus le nom, la définition de cette grandeur thermodynamique.

| Propriétés               | Constantes thermodynamiques tabulées associées             | Définition  |
|--------------------------|--|---|
| Acido-basiques           | $K_a$ , constante d'acidité<br>$\text{p}K_a = -\log K_a$   | Constante d'équilibre de la réaction de solvolysé acide<br>$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ |
| Dissolution / Solubilité | $K_s$ , produit de solubilité<br>$\text{p}K_s = -\log K_s$ | Constante d'équilibre de la réaction de dissolution d'un solide   |





▪ Tracer, en fonction de  $pNH_3 = -\log([NH_3])$  le diagramme de prédominance des espèces pour l'ion  $Ag^+$  et l'ion complexe  $Ag(NH_3)_2^+$   $pK_d(Ag(NH_3)_2^+) = 7,4$

On revient à la réaction impliquant les 2 espèces :  $Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ \quad \beta$   
Ou  $Ag(NH_3)_2^+ \rightarrow Ag^+ + 2NH_3 \quad K_d$

A partir de l'expression de l'une ou l'autre des constantes :

$$pNH_3 = \frac{1}{2}pK_d + \frac{1}{2}\log\left(\frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}\right)$$



▪ Tracer, en fonction de  $pCN = -\log([CN^-])$ , le diagramme de prédominance des espèces pour l'ion  $Ag^+$ , l'ion complexe  $Ag(CN)_2^-$  et le solide  $AgCN$   $pK_s(AgCN) = 15$  ;  $\log \beta(Ag(CN)_2^-) = 21$

Initialement on part d'une solution d'ions  $Ag^+$  de concentration C

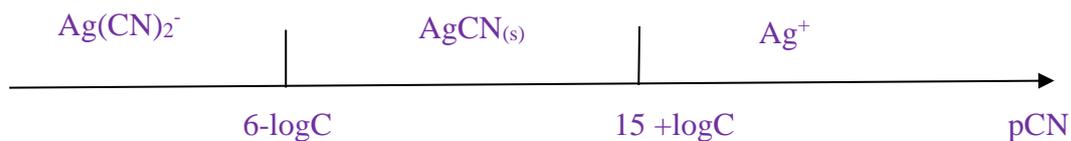
On a progressivement  $Ag^+ \rightarrow AgCN \rightarrow Ag(CN)_2^-$

$Ag^+ + CN^- \rightarrow AgCN_{(s)} \quad K^\circ = 1/K_s$  existence de  $AgCN_{(s)}$  pour  $[CN^-][Ag^+] > K_s$  soit  $pCN < pK_s + \log C$

$AgCN_{(s)} + CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- \quad K^\circ = \beta K_s = 10^6$

Réaction déplacée vers la droite pour  $[Ag(CN)_2^-] / [CN^-] < K^\circ$

Et  $Ag(CN)_2^-$  prédomine si  $[Ag(CN)_2^-] = C$  d'où  $pCN < \log K^\circ - \log C$



☞ Noter que la délimitation du domaine d'existence d'un précipité dépend de la concentration d'un des ions alors que la concentration n'a pas besoin d'être connue pour déterminer les domaines de prédominance des acides, bases ou ions complexes solubles.

**Q9.** On considère la solution obtenue en dissolvant 4 millimoles de phosphate de sodium et d'ammonium  $Na_2(NH_4)PO_4$  dans 200mL d'eau.

$H_3PO_4$  est un triacide de  $pK_a$  : 2    7,2    12

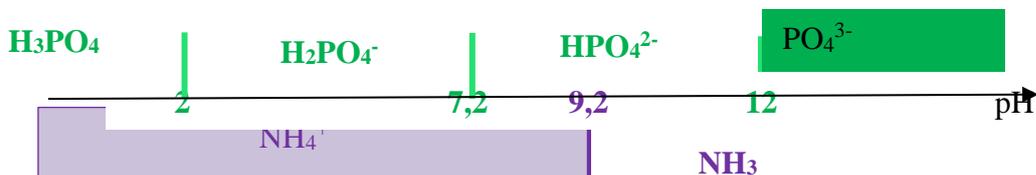
$pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$

Observe-t-on une évolution pour les espèces  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  ?

Le phosphate de sodium et d'ammonium est un sel donc il se dissocie quantitativement selon



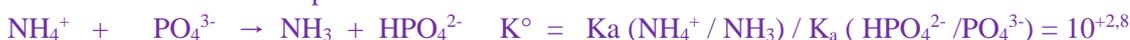
Utilisation des domaines de prédominance ...



Les deux ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  se trouvent dans deux domaines disjoints : ils ne peuvent pas coexister. Par conséquent après la dissolution du sel, la solution va évoluer.

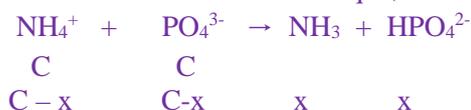
Si oui indiquer l'équation bilan de la réaction permettant de modéliser cette évolution, exprimer en fonction des données et évaluer sa constante d'équilibre.

l'évolution est modélisée par la réaction acide base



Conclure sur la composition quantitative de la solution et donner une estimation de son pH.

Pour déterminer la composition finale de la solution, on considère que l'évolution est modélisée uniquement par la réaction précédente (réaction prépondérante), on néglige toutes les autres réactions possibles par rapport à cette dernière. (par exemple, on néglige la solvolysse acide de  $\text{NH}_4^+$  ou la solvolysse basique de  $\text{PO}_4^{3-}$  ou l'autoprotolyse de l'eau...). Il suffit alors de déterminer son avancement volumique,  $x$  :



$$C = 4 \cdot 10^{-3} / 200 \cdot 10^{-3} = 0,02 \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{A l'équilibre } K^\circ = \frac{x^2}{(C-x)^2}$$

$$\text{La résolution conduit à } x = \frac{C\sqrt{K^\circ}}{1+\sqrt{K^\circ}} \quad ; \quad x = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

**Conclusion ; la solution est composée majoritairement de  $\text{NH}_3$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  avec une concentration de  $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ . On trouve aussi en quantité minoritaire  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{NH}_4^+$  :  $1 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$**

Calcul du pH : même si les réactions de solvolysse acide ou basique ne sont pas considérées dans la modélisation, elles existent bien et à l'équilibre la relation  $Q_{\text{req}} = K^\circ$  est vérifiée pour toutes ces réactions.

On a par exemple  $K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = [\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+]$  ou  $K_a(\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) = [\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HPO}_4^{2-}]$ , ce qui permet d'accéder à la valeur du pH

$$\text{pH} = 9,2 + \log(1,9 / 0,1) = 10,5 \quad \text{pH} = 12 + \log(0,1 / 19) = 10,7$$

$$x = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ conduit à } \text{pH} = 10,6 \text{ et } \text{pH} = 10,6 \dots$$

**Q10.** Précisez la démarche générale à suivre pour déterminer la composition quantitative d'une solution à l'équilibre.

- Faire le bilan des espèces effectivement introduites
- S'interroger sur les réactions possibles entre ces espèces, ces réactions sont liées aux propriétés chimiques
- Parmi les réactions possibles, chercher celle qui est la plus significative de l'évolution de la solution : la réaction prépondérante (RP). Les autres réactions doivent pouvoir être négligées par rapport à la RP.
- Raisonner ensuite en considérant que la solution est siège seulement de cette réaction : faire un bilan de matière en fonction de l'avancement volumique  $\xi$  à l'équilibre et exprimer la constante d'équilibre en fonction de  $\xi$  : cette expression constitue l'équation vérifiée par  $\xi$ . Il suffit alors de la résoudre.

- Si des réactions ne peuvent pas être négligées, les considérer et introduire leurs avancements volumiques respectifs à l'équilibre  $\xi_i$ . Les expressions de leur constante d'équilibre donnent le système d'équations vérifiées par les  $\xi_i$  qu'il suffit de résoudre.

**Q11.** Les titrages sont des cas particuliers de dosage : expliquez. Quelles notions essentielles, caractéristiques associez-vous à un titrage ?

Précisez la démarche à suivre pour réaliser le titrage d'une solution aqueuse.

**Dosage :** mesure de la quantité d'un ou plusieurs constituants dans un mélange.

**Titration :** Obtention du titre d'une solution en un composé donné par **dosage volumétrique**

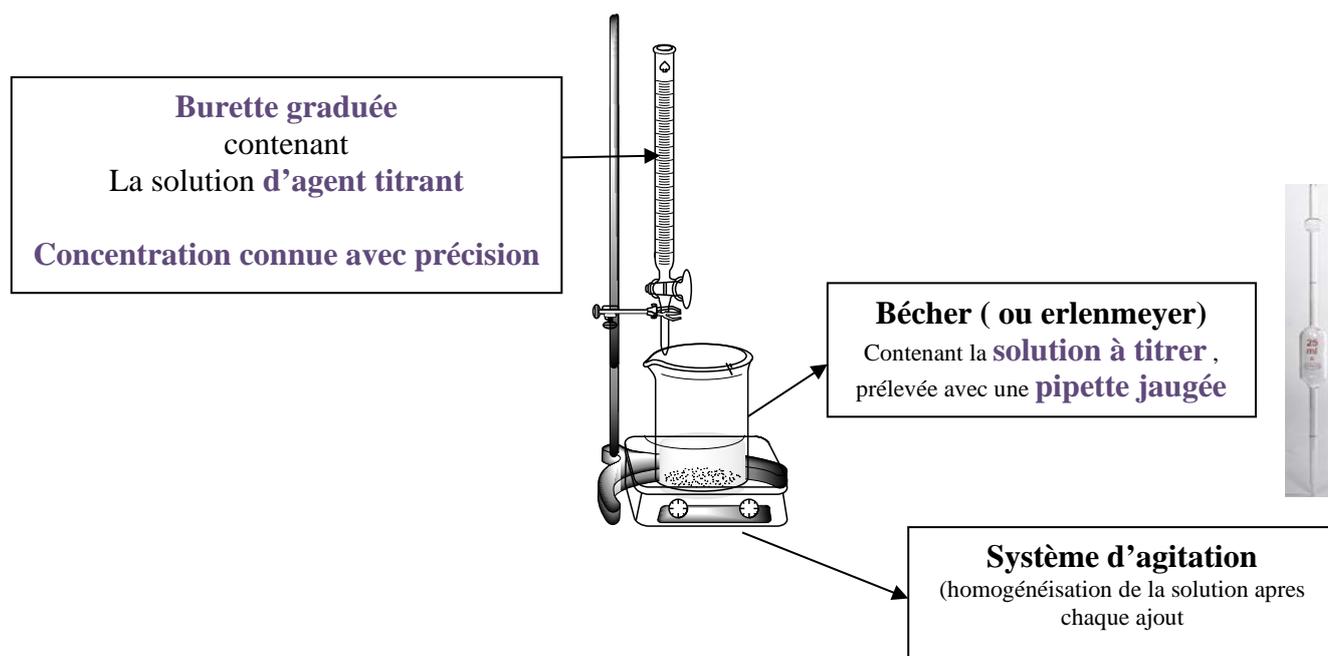
titre : teneur d'un constituant dans un mélange ; synonyme : concentration

*Notions essentielles :* **équivalence, réaction support**

*Par définition,* « L'équivalence est le point particulier du dosage pour lequel les réactifs ont été introduits selon les proportions stoechiométriques de la réaction support de dosage. »

On a introduit la quantité juste suffisante d'espèce titrante pour consommer la totalité de l'espèce à doser selon le bilan de la réaction support.

### Le montage de base indispensable à tout titrage



**Q12.** Précisez la signification des termes : titrage direct, titrage indirect et titrage en retour.

**Titration directe** de l'espèce A : on cherche à déterminer la concentration de A, A intervient comme réactif dans la réaction support.

**Titration indirecte** de l'espèce A : on engage l'espèce A dans une réaction totale qui conduit à un produit P, la quantité de A peut se déduire de la quantité de P, c'est l'espèce P qui est dosée.

**Titration en retour** de l'espèce A : l'espèce A est engagée dans une réaction avec un réactif R introduit en large excès et après que cette réaction se soit produite on dose l'excès du réactif R. La différence entre la quantité de R restant et la quantité de R initiale permet d'accéder à la quantité de A. Il est indispensable de connaître la quantité initiale de R.

**Q13.** Indiquez les principales méthodes physiques permettant de suivre un titrage en précisant dans quel cas elles sont les plus adaptées.

■ Les grandeurs physiques mesurables utilisables lors d'un dosage doivent pouvoir être reliées à une (ou des) concentration(s) des espèces impliquées dans le dosage. Pour les titrages leur **variation** doit être importante au voisinage de l'équivalence.

| Grandeur                     | Relation avec C                                   | Domaine d'application  | Matériel nécessaire à la mesure  |
|------------------------------|---|--|--|
| $\sigma$<br>Conductivité     | $\sigma = \sum \lambda_i^\circ C_i$               | Solutions ioniques (solutions électrolytiques)<br>Solutions diluées pour pouvoir considérer $\lambda_i^\circ$ indépendant de la concentration. | Conductimètre relié à une cellule de conductimétrie  |
| U<br>Différence de potentiel | Relation de Nernst                                |  | Voltmètre relié à deux électrodes :<br>-électrode de mesure<br>-électrode de référence   |
| pH                           | $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right)$ | Titrages s'accompagnant d'une variation de pH de la solution   | pH-mètre relié<br>-électrode de verre<br>-électrode référence (ECS)<br>Ou<br>pH-mètre relié à une électrode de verre combinée. |

**Q14.** Le résultat d'un titrage conduit à  $C = (0,011 \pm 0,002) \text{ molL}^{-1}$ . Que représente le nombre 0,002 ? Comment peut-on l'obtenir ?

0,002 : incertitude élargie, elle se déduit de l'incertitude type.  
Leur évaluation diffère selon que l'on ait une incertitude de type A ou de type B : cf fiche incertitudes

**Q15.** Pour un point quelconque d'une courbe de dosage, la solution contenue dans le bécher a-t-elle atteint son état d'équilibre ? **OUI**

**Q16. Titrages acido-basiques.**

On donne ci-dessous les courbes obtenues par simulation pour le titrage pH-métrique d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $pK_a = 4,8$ ), d'acide dichloroéthanóïque  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$  ( $pK_a = 2,9$ ) et d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1<sup>ère</sup> acidité forte et  $pK_{a2} = 2$ ) par une solution de soude de concentration  $C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ . Dans les 3 cas, on a prélevé un volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution et on a ajouté un volume  $V_{\text{eau}} = 10,0 \text{ mL}$  afin que les électrodes soient immergées.

■ Indiquer la nature des électrodes utilisées et leur rôle respectif.

Mesurer un pH revient à mesurer une différence de potentiel entre une électrode de verre (électrode indicatrice) et une électrode au calomel saturé (électrode de référence)

■ Commenter les courbes obtenues, déterminer la concentration des 3 solutions acides.

1<sup>ère</sup> courbe (associée à  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) : allure caractéristique du dosage d'un acide faible avec la partie caractéristique avant l'équivalence : point d'inflexion pour  $V = V_e / 2$ , un pH à l'équivalence  $> 7$

2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> courbe : allure caractéristique du dosage d'un acide fort à plutôt fort pas de point d'inflexion avant  $V_e$ , partie pratiquement horizontale. L'avancement de la réaction de solvolysse ne peut pas être négligé.

Noter que pour  $V > V_e$ ; les 3 courbes sont analogues : le pH est alors imposé par la solution titrante.

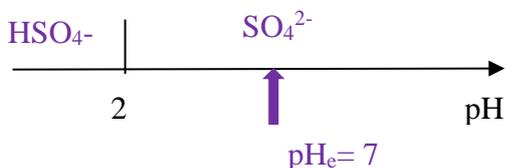
Comparaison des 2 premières courbes : l'amplitude du saut de pH est d'autant plus grande que l'acide est fort ( $pK_a$  petit)

La concentration des acides se déduit de la relation à l'équivalence, on utilise la méthode des tangentes pour déterminer  $V_e$ .

► Il est impératif d'écrire l'équation bilan de la réaction support pour écrire la relation à l'équivalence : cette relation dépend de la stoechiométrie de cette réaction.

|   |  |   |
|---|--|---|
| 1 | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$<br><br>$V_e = 11 \text{ mL}$     | $n(\text{OH}^-)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{AH})_0$<br>$C V_e = C_a V_0$<br>$C_a = 0,011 \text{ molL}^{-1}$ |
| 2 | $\text{Cl}_2\text{CHCOOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{Cl}_2\text{CHCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$<br><br>$V_e = 11 \text{ mL}$ | $n(\text{OH}^-)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{AH})_0$<br>$C V_e = C_a V_0$<br>$C_a = 0,011 \text{ molL}^{-1}$ |

|   |   |  |
|---|---|--|
| 3 | <p>L'acide sulfurique étant un diacide, l'observation d'une seule équivalence doit amener à se questionner : pour <math>V_e = 22 \text{ mL}</math>, combien d'acidité ont été dosées ?</p> <p>Pour répondre utiliser la valeur du pH à l'équivalence et la placer sur le diagramme de prédominance.</p> | <p><math>pH_e</math> se situe dans le domaine de prédominance de <math>SO_4^{2-}</math>, par conséquent la deuxième acidité a été dosée et donc la première aussi.</p> <p>Pour <math>0 &lt; V &lt; V_e</math>, les deux réactions suivantes se produisent :</p> $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$ $HSO_4^- + HO^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ <p>Alors la relation à l'équivalence s'écrit</p> $n(OH^-)_{0 \rightarrow V_e} = n(H_3O^+)_{0 \rightarrow V_e} + n(HSO_4^-)_{0 \rightarrow V_e}$ $C V_e = 2 C_a V_0$ $C_a = 0,011 \text{ molL}^{-1}$ |
|---|---|--|



- Pour les acides  $CH_3COOH$  et  $Cl_2CHCOOH$ , la règle «  $pK_a = pH$  à la demi équivalence » est-elle vérifiée ? commenter.

Règle vérifiée pour  $CH_3COOH$ , non vérifiée pour  $Cl_2CHCOOH$ .

Cette règle ne peut être vérifiée que si l'avancement de la réaction de solvolysse acide peut être négligé, il faut alors le point d'inflexion dans la zone autour de  $V_e/2$

- Déterminer dans les 3 cas la composition de la solution initialement contenue dans le bécher et de la solution contenue à l'équivalence.

| 1  | 2  | 3  |
|--|--|--|
| $CH_3COO^-$<br>Solution de <u>base</u> faible<br>d'où $pH > 7$ | $Cl_2CHCOO^-$<br>Solution de <u>base</u> faible<br>d'où $pH > 7$ | $SO_4^{2-}$<br>Pas de propriété basique (ou acide !) pour cet ion. D'un point de vue acido basique, on est ramené simplement à de l'eau, d'où $pH = 7$ |

- Pour l'acide éthanóique, donnez la composition de la solution contenue dans le bécher après avoir ajouté un volume  $V$  de la solution titrante.

Après l'ajout de la solution titrante, la réaction support se produit et ne pas oublier qu'elle est quantitative : le réactif limitant est totalement consommé.

Avant l'équivalence, par définition, le réactif limitant est le réactif titrant ..., après l'équivalence c'est le réactif dosé.

Ainsi le bilan de matière, en moles, peut s'écrire

|               | $CH_3COOH$     | $HO^-$                      | $CH_3COO^-$      | $H_2O$ |
|---------------|----------------|-----------------------------|------------------|--------|
| $V = 0$       | $C_a V_0$      |                             |                  |        |
| $0 > V < V_e$ | $C_a V_0 - CV$ | -                           | $CV$             |        |
| $V = V_e$     | -              | -                           | $CV_e = C_a V_0$ |        |
| $V > V_e$     | -              | $CV - C_a V_0 = C(V - V_e)$ | $C_a V_0$        |        |

**Q17.** On considère une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique (de concentration  $C_1$ ), de l'acide méthanoïque (de concentration  $C_2$ ) et du chlorure de magnésium (de concentration  $C_3$ ).

L'ion hydroxyde est un réactif commun aux trois espèces contenues dans le mélange.

#### Données à 298 K

Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$

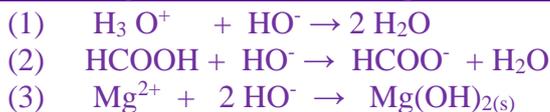
Constante d'acidité associée à l'acide méthanoïque  $K_a = 10^{-3,8}$

Produit de solubilité de  $Mg(OH)_2$  :  $K_s = 10^{-10,7}$

conductivités molaires limites en  $S \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  de quelques ions

| ion             | $H_3O^+$ | $Na^+$ | $Mg^{2+}$ | $HO^-$ | $Cl^-$ | $HCO_2^-$ |
|-----------------|----------|--------|-----------|--------|--------|-----------|
| $\lambda^\circ$ | 350      | 50     | 53        | 199    | 76     | 55        |

■ Ecrire l'équation-bilan de chacune des trois réactions de l'ion hydroxyde sur l'acide chlorhydrique, l'acide méthanoïque et le chlorure de magnésium ; on les notera respectivement (1), (2), (3).



Calculer les constantes d'équilibre des trois réactions. La simple comparaison de la valeur de ces trois constantes permet-elle de prévoir dans quel ordre ces réactions se produisent? Peut-on prévoir si ces trois réactions sont-elles successives ou simultanées?

$$\begin{aligned} K_1^\circ &= 1 / K_e^\circ = 10^{14} \\ K_2^\circ &= K_a^\circ / K_e^\circ = 10^{14 - pK_a} = 10^{10} \\ K_3^\circ &= 1 / K_s^\circ = 10^{11} \end{aligned}$$

Il est possible de comparer les valeurs des constantes d'équilibre associées aux réactions acido-basiques ; on peut par ailleurs considérer que ces deux réactions se produisent successivement . Ainsi l'acide fort est dosé avant l'acide faible .

Par contre pour la réaction de précipitation , il faut s'assurer au préalable qu'elle se produit effectivement . Autrement dit il faut s'assurer que la condition de précipitation est bien vérifiée .

$K_3^\circ > K_2^\circ$  ne permet de conclure que la réaction (3) se fait avant la réaction (2) .

Recherche de la condition de précipitation :

$\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$  précipité si  $Q_r > K_s$  soit  $[\text{Mg}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 > K_s$

$$\text{ou } \text{pH} > 14 + \log \left( \sqrt{\frac{K_s}{C_3}} \right) = 14 - \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} \log(C_3) \text{ soit } \text{pH} > 8,7 - 0,5 \log(C_3)$$

**$C_3 < 1$  : Cette valeur de pH est nécessairement supérieure à 8,7 , basique et donc ne peut être atteinte que lorsque les deux acides auront été dosés .**

**La réaction (3) se fait après les réactions 1 et 2 .**

Complément :

Pour l'équivalence du dosage de l'acide faible  $\text{HCOOH}$  , le pH s'identifie à celui d'une solution de base faible  $\text{HCOO}^-$  de concentration  $C_2$  ( on néglige la dilution)

En modélisant la solution par la réaction  $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{HO}^-$  , on obtient pour le pH l'expression

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \sqrt{(K_e / K_a) C_2} \right) = 8,9 + \frac{1}{2} \log(C_2)$$

*Pour que les ions magnésium soient dosés après les acides , il faut alors que :*

$$8,7 - \frac{1}{2} \log(C_3) \geq 8,9 + \frac{1}{2} \log(C_2) \text{ soit } \log(C_2 C_3) \leq -0,4$$

*Si cette condition est vérifiée , les trois espèces seront dosées successivement dans l'ordre acide fort - acide faible - ions  $\text{Mg}^{2+}$*

### **Suivi du titrage par conductimétrie**

■ Quelle différence faites-vous entre les termes « conductance » et « conductivité »?

la conductance est la grandeur physique effectivement mesurée , la conductivité est la grandeur caractéristique de la solution et reliée aux concentrations des espèces ioniques présentes dans la solution . Les deux grandeurs sont proportionnelles ( constante de cellule)

On mesure la conductance de la portion de solution comprise entre les deux plaques constituant la cellule de conductimétrie

$$\text{conductance} = \text{conductivité} / K_{\text{cellule}} \quad (K_{\text{cellule}} \text{ en } \text{m}^{-1})$$

■ Décrire avec précision le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ce suivi .

Cf cahier de TP : cellule de conductimétrie reliée à un conductimètre

■ Citez les conditions nécessaires pour obtenir des segments de droite lors d'un titrage par conductimétrie.

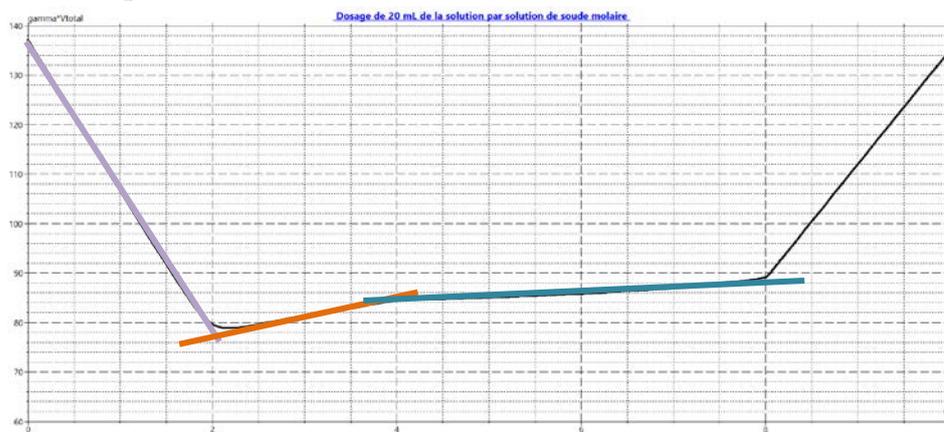
Les segments de droite sont obtenus

- si les valeurs des conductivités molaires ioniques  $\lambda^\circ$  sont indépendantes des concentrations des espèces , ce qui suppose que ces dernières correspondent à des valeurs faibles , « solutions infiniment diluées » , cf cahier TP , fiche conductimétrie .

- on peut négliger la dilution au cours du dosage , de façon à ce que le volume total puisse être considéré comme constant ; l'utilisation d'une solution titrante très concentrée permet de réaliser cette condition.

■ Le titrage de  $V_0 = 20,0$  mL de solution par une solution molaire de soude conduit à la courbe suivante

En ordonnée , on trouve la grandeur  $Y = \text{conductivité} \times V_{\text{total}}$



Interpréter l'allure de la courbe . Déterminer la valeur des concentrations  $C_1, C_2, C_3$  .

On observe 3 points anguleux , soit 3 équivalences , ce qui permet de conclure que les 3 espèces sont bien dosées successivement .

La forte décroissance de la conductivité dans la première partie est compatible avec la disparition des ions  $H_3O^+$  : l'acide fort est dosé en premier .

Ensuite , on observe une légère croissance de la conductivité , elle est compatible avec la formation d'ions , ce qui correspond à la réaction (2) de dosage de l'acide faible .

La troisième partie correspond certes à une croissance de la conductivité mais moins marquée , elle est due à la quantité d'ions  $Na^+$  qui augmente .

En conclusion les 3 réactions se produisent successivement , les 3 équivalences sont associées à  $V_e = 2, 4, 8$  mL.

On en déduit

$$n(H_3O^+) = n(OH^-)_{0 \rightarrow V_{e1}} \quad \text{ou} \quad C_1 V_0 = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \quad : C_1 = 0,1 \text{ molL}^{-1}$$

$$n(HCOOH)_0 = n(OH^-)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} \quad \text{ou} \quad C_2 V_0 = (4 - 2) \cdot 10^{-3} \cdot 1 \quad : C_2 = 0,1 \text{ molL}^{-1}$$

$$n(Mg^{2+})_0 = 0,5 n(OH^-)_{V_{e2} \rightarrow V_{e3}} \quad \text{ou} \quad C_3 V_0 = 0,5 (8 - 4) \cdot 10^{-3} \cdot 1 \quad : C_3 = 0,1 \text{ molL}^{-1}$$

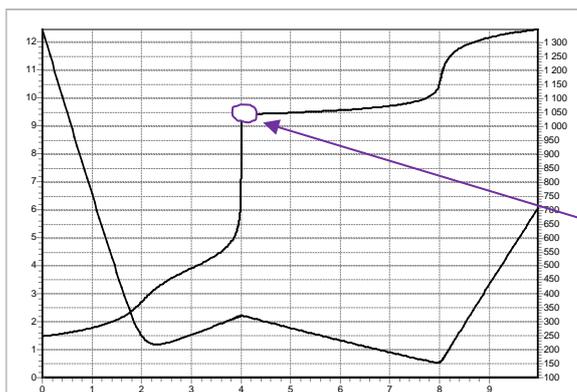
Donner la composition de la solution contenue dans le bécher pour chaque partie de la courbe .

|                                       | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>      | HCOOH  | HCOO <sup>-</sup>  | Mg <sup>2+</sup>  | Mg(OH) <sub>2</sub> s   | HO <sup>-</sup>         |
|---------------------------------------|------------------------------------|--|--|---|---|-------------------------|
| V = 0                                 | C <sub>1</sub> V <sub>0</sub>      | C <sub>2</sub> V <sub>0</sub>                            | -  | C <sub>3</sub> V <sub>0</sub>                               |   |                         |
| 0 > V < V <sub>e1</sub>               | C <sub>1</sub> V <sub>0</sub> - CV | C <sub>2</sub> V <sub>0</sub>                            | -  | C <sub>3</sub> V <sub>0</sub>                               |   |                         |
| V = V <sub>e1</sub>                   | -                                  | C <sub>2</sub> V <sub>0</sub>                            |  | C <sub>3</sub> V <sub>0</sub>                               |   |                         |
| V <sub>e1</sub> < V < V <sub>e2</sub> | -                                  | C <sub>2</sub> V <sub>0</sub> - (CV - CV <sub>e1</sub> ) | CV - CV <sub>e1</sub>  | C <sub>3</sub> V <sub>0</sub>                               |   |                         |
| V = V <sub>e2</sub>                   |                                    | -  | C <sub>2</sub> V <sub>0</sub> =<br>C(V <sub>e2</sub> - V <sub>e1</sub> ) | C <sub>3</sub> V <sub>0</sub>                               |   |                         |
| V <sub>e2</sub> < V < V <sub>e3</sub> |                                    | -  | C <sub>2</sub> V <sub>0</sub>  | C <sub>3</sub> V <sub>0</sub> - 0,5(CV - CV <sub>e2</sub> ) | 0,5 (CV - CV <sub>e2</sub> )  |                         |
| V = V <sub>e3</sub>                   |                                    | -  | C <sub>2</sub> V <sub>0</sub>  |   | 0,5 (CV <sub>e3</sub> - CV <sub>e2</sub> )<br>= C <sub>3</sub> V <sub>0</sub> |                         |
| V > V <sub>e3</sub>                   |                                    | -  | C <sub>2</sub> V <sub>0</sub>  |   | C <sub>3</sub> V <sub>0</sub>   | C(V - V <sub>e3</sub> ) |

La pH-métrie aurait-elle pu être utilisée pour suivre ce titrage ? Prévoir l'allure de la courbe pH (V) .

Le dosage s'accompagne d'une variation significative du pH aux différentes équivalences : la pH -métrie peut être utilisée .

Allure de la courbe :



► A noter : l'apparition d'un précipité est facilement repérable par un point anguleux .

**Q18.** Les solutions de nitrate d'argent (Ag<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) utilisées en TP sont titrées par une solution de chlorure de potassium (K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) et la méthode retenue pour suivre le titrage est la potentiométrie .

Les ions Ag<sup>+</sup> donnent avec les ions chlorure Cl<sup>-</sup> un précipité caractérisé par pKs = 9,8 .

■ Indiquer le matériel nécessaire et la grandeur mesurée , on la notera Y .

La potentiométrie consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode indicatrice , ici **une électrode d'argent** , et une électrode de référence , ici une **électrode au calomel saturé (ECS) protégée** ; Y = E<sub>Ag</sub> - E<sub>ref</sub>

■ Décrire les phénomènes observés .

Le dosage est un dosage par précipitation basé sur la réaction support

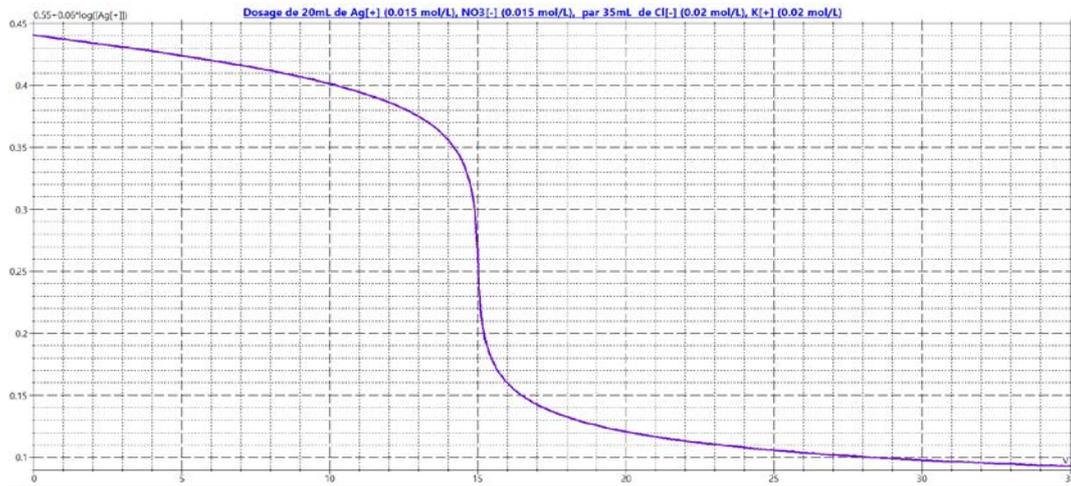


Le précipité de chlorure d'argent se forme dès la première goutte de solution de KCl versée , la quantité de solide qui se forme augmente ensuite ; la quantité maximale de solide est formée pour V = V<sub>e</sub>

■ Donner l'allure de la courbe Y en fonction du volume V de solution titrante versé .

Le potentiel de l'électrode d'argent s'identifie au potentiel redox du couple Ag<sup>+</sup> / Ag et s'exprime alors selon la relation de Nernst : E = E° + 0,06 log ( [Ag<sup>+</sup>] / C° )

La quantité d'ions Ag<sup>+</sup> diminuant de 0 à V<sub>e</sub> , on observe une courbe décroissante et l'équivalence est marquée par un saut de potentiel .



■ Sauriez vous établir l'expression de Y en fonction de V ? Est-il possible de retrouver la valeur de pKs à partir de la courbe Y (V) ?

Cette revient à exprimer la concentration en ions  $Ag^+$  de la solution en fonction de V : on fait un bilan de matière après que la réaction de dosage se soit produite .

Par ailleurs , dès lors que le précipité est présent , la relation  $[Ag^+] [Cl^-] = K_s$  est vérifiée à l'équilibre .



|               | $Ag^+$            | $Cl^-$                      | $AgCl(s)$           | $E_{Ag}$   |
|---------------|-------------------|-----------------------------|---------------------|--|
| $V = 0$       | $C_{ag} V_0$      |                             |                     | $E^\circ + 0,06 \log \left( \frac{C_{Ag}}{C^\circ} \right)$  |
| $0 < V < V_e$ | $C_{ag} V_0 - CV$ | -                           | $CV$                | $E^\circ + 0,06 \log \left( \frac{C_{Ag} V_0 - CV}{(V_0 + V) C^\circ} \right)$   |
| $V = V_e$     | -                 | -                           | $CV_e = C_{ag} V_0$ | $E^\circ + 0,06 \log(\sqrt{K_s})^{**}$   |
| $V > V_e$     | -                 | $CV - C_a V_0 = C(V - V_e)$ | $C_{ag} V_0$        | $E^\circ + 0,06 \log \left( \frac{K_s}{[Cl^-]} \right)$<br>$= E^\circ + 0,06 \log \left( \frac{K_s (V_0 + V)}{C(V - V_e) C^\circ} \right)$ |

\*\*A l'équivalence , on a donc un système hétérogène constitué de solide  $AgCl(s)$  et d'une solution aqueuse d'ions  $Cl^-$  et  $NO_3^-$

La seule réaction qui peut se produire est  $AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$  , cette réaction est peu avancée  $K^\circ = K_s = 10^{-9,8}$

A l'équilibre on aura  $[Ag^+] = \varepsilon$  mais on a aussi  $[Ag^+] = [Cl^-]$  et  $[Ag^+] [Cl^-] = K_s$  , on en déduit  $[Ag^+]^2 = K_s$

Par conséquent :  $Y_{eq} = E^\circ - E_{ref} + 0,06 \log(\sqrt{K_s})$  : à partir de la valeur  $Y_{eq}$  mesurée on peut alors déterminer la valeur de  $K_s$ .

**Q19.** L'empois d'amidon ou le thiodène sont deux indicateurs colorés largement utilisés pour un cas précis de titrage , lequel ? Préciser le changement de couleur se produisant à l'équivalence .

Titration de  $I_2$  par les ions thiosulfate , en présence de  $I_2$  l'empois d'amidon conduit à un complexe coloré en violet - marron

**Q20.** Le permanganate de potassium est un oxydant puissant permettant de doser un grand nombre d'agents réducteurs .

■ Il est fortement recommandé de vérifier la concentration d'une solution aqueuse de permanganate de potassium avant utilisation : proposer une interprétation .

$E^\circ (MnO_4^- / Mn^{2+}) > E^\circ (O_2 / H_2O)$  : l'oxydant  $MnO_4^-$  et le réducteur  $H_2O$  ne peuvent coexister , ils réagissent ensemble , ce qui conduit à une évolution de la concentration en  $MnO_4^-$  au cours du temps , d'où la nécessité de la contrôler .

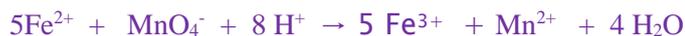
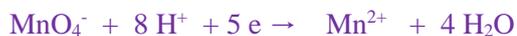
En pratique , cette réaction est lente .

- Déterminer la relation vérifiée par le volume équivalent  $V_e$  pour le titrage d'une solution d'ions ferreux  $Fe^{2+}$  par une solution de permanganate de potassium .

Données : potentiels standard à 25°C et pH=0

|                     |                     |              |              |
|---------------------|---------------------|--------------|--------------|
| $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ | $MnO_4^- / Mn^{2+}$ | $O_2 / H_2O$ | $H^+ / H_2O$ |
| 0,77 V              | 1,51 V              | 1,23 V       | 0 V          |

On écrit la réaction support du dosage :



$$n(MnO_4^-)_{0-V_e} = \frac{1}{5} n(Fe^{2+})_0 \quad \text{ou} \quad \frac{n(MnO_4^-)_{0-V_e}}{1} = \frac{n(Fe^{2+})_0}{5}$$

**Q21.** Enoncer la loi de Beer Lambert , préciser la signification de tous les termes . Indiquer les conditions d'application de cette loi .

| Grandeur        | Relation avec C                                    | Domaine d'application   | Matériel nécessaire à la mesure |
|-----------------|--|---|---------------------------------|
| A<br>Absorbance | Loi de Beer Lambert<br>$A = \sum \epsilon_i l C_i$ | Espèces colorées (absorption dans le domaine du visible)<br><b>Solutions très diluées</b> | Spectrophotomètre               |

Annexe Q16

