

Titrages en solution aqueuse -Correction

Exemple 3 : Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire (CCP)

1. S'interroger sur les propriétés chimiques de l'espèce titrante et des espèces dans la solution à doser

Solution titrante : solution basique , Solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: solution acide

réaction support = réaction acide base qui admet pour équation-bilan :



La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime selon $K^\circ = \frac{K}{K_e^2}$ A.N. $10^{-14,4+2*14} = \underline{10^{13,6}}$

2. Relation à l'équivalence : $n(\text{HO}^-)_{0-v_e} = 2 n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0$ soit $\boxed{\text{CV}_E = 2 \text{C}_0 \text{V}_0}$

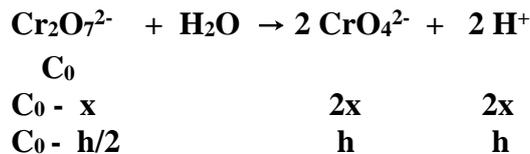
Sur la courbe , on détermine $\text{V}_E = 20 \text{ mL}$ d'où $\boxed{\text{C}_0 = 0,05 \text{ molL}^{-1}}$

3. Méthode générale classique ...

① Bilan des espèces présentes dans la solution et recherche de la RP

② Calcul de sa constante d'équilibre $K^\circ = 10^{-14,4}$: réaction non quantitative

③ Détermination de la composition en ne considérant que la RP : bilan de matière , utilisation de la LAM pour établir l'équation vérifiée par l'avancement volumique ou h :



A l'équilibre , la loi d'action des masses s'écrit : $K = \frac{h^2[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]\text{C}^{02}}$

Equation vérifiée par h : $K = \frac{h^4}{\text{C}_0 - \frac{h}{2}}$

Hypothèse simplificatrice : $K = 10^{-14,4} \ll 10^{-4}$: réaction peu avancée soit $h/2 \ll \text{C}_0$

$$h^4 = \text{C}_0 K \quad \text{et donc} \quad \text{pH} = \frac{1}{4}(\text{pK} + \text{pC}_0)$$

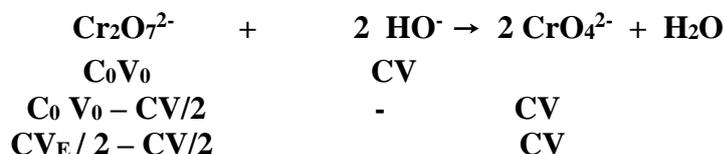
A.N. : $\text{pH} = 0,25 * (14,4 - \log(0,05)) = 3,92$

On a alors $h / 2 = 10^{-3,92} / 2 = 6,01.10^{-5} \ll \text{C}_0$: l'hypothèse de réaction peu avancée est bien vérifiée et $\text{pH} < 6,5$: on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau .

$$\boxed{\text{pH} = 3,9}$$

4. Même méthode ... mais il faut l'appliquer à la solution contenue dans le bécher après avoir versé un volume $\text{V} = \text{V}_E / 2$

⇒ Bilan de matière suite à la réaction support de dosage avant l'équivalence , HO^- est le réactif limitant



A la demi-équivalence , $\text{V} = \text{V}_E$, on a un système constitué de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et de CrO_4^{2-}
 $n(\text{CrO}_4^{2-}) = \text{CV}_E/2$ et $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \text{C}_0 \text{V}_0 - \text{CV}_E/4$

A nouveau , démarche classique

① Espèces : $n(\text{CrO}_4^{2-}) = \text{CV}_E/2$ et $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \text{C}_0\text{V}_0 - \text{CV}_E/4$
RP $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{CrO}_4^{2-} = 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,

② $K^\circ = 1$; la réaction ne modifie pas les quantités

③ Utilisation des constantes d'équilibre pour établir l'équation vérifiée par h

$$2pH = pK + \log\left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}\right) \text{ ou } 2pH = pK + \log\left(\frac{(\text{CV}_E)^2}{\text{CV}_E(\text{V}_0 + \frac{\text{V}_E}{2})}\right)$$

A.N **pH = 6,6** (si on ne tient pas compte de la dilution , pH = 6,5)

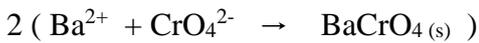
5. Pour un monoacide faible dont la réaction de solvolysse est peu avancée , la valeur du pKa s'identifie à la valeur du pH à la demi-équivalence ; d'où

$$\text{pKa} = 6,6$$

(cette valeur de pKa permet de justifier à posteriori que la réaction de solvolysse est peu avancée)

6. Dosage en présence d'ions Ba^{2+}

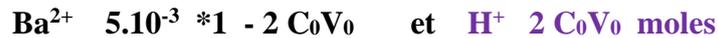
6a En présence d'ions Ba^{2+} , on observe la précipitation de BaCrO_4 ; d'où



Constante d'équilibre : $K^\circ = K / K_S^2$ soit $K^\circ = 10^{5,4}$

On peut donc effectivement considérer cette réaction comme quantitative .

On obtient alors une solution contenant :



En termes de concentration : $[\text{H}^+] = 2\text{C}_0\text{V}_0 / (\text{V}_0 + 5 \text{ mL})$ $[\text{H}^+] = 0,08 \text{ molL}^{-1}$

b. On est alors ramené à un dosage acido-basique de type acide fort – base forte ;

La réaction support admet pour équation bilan $\text{H}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

D'où la relation à l'équivalence $n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow \text{V}_e} = n(\text{H}^+)_{0}$, soit

$$\text{cV}_E = 2 \text{C}_0\text{V}_0 \quad \text{et} \quad \text{V}_E = 20 \text{ mL}$$

c. Le calcul de pH nécessite de connaître la composition de la solution contenue dans le bécher après avoir versé un volume V de soude, c'est-à-dire la composition juste après que la réaction support de titrage se soit produite.

Volume (mL)	Nature de la solution	pH
0	Acide fort	$\text{pH} = -\log C = -\log (0,08) = \mathbf{1,1}$
$V_e / 2 = 10 \text{ mL}$	Acide fort $2C_0V_0 - CV$	$\text{pH} = -\log C = -\log \frac{C_0V_0}{V_0 + \frac{V_E}{2}}$ $\text{pH} = -\log (0,05*20/30) = \mathbf{1,5}$
$V_E = 20 \text{ mL}$	Eau	7
$1,5 V_E = 30 \text{ mL}$	Base forte $CV - CV_E$	$\text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-] = 14 + \log \left(\frac{C(V - V_E)}{V_0 + V} \right)$ $\text{pH} = 14 + \log (0,1*(0,5*20)/2,5*20) = \mathbf{12,3}$

6.d . Allure de la courbe : à partir des valeurs précédentes .

On constate que le saut de pH est effectivement plus important .