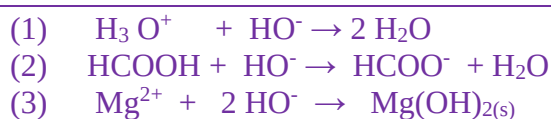


Exercice : titrage d'un mélange H_3O^+ , HCOOH et Mg^{2+}

1. Réactions envisageables lorsqu'on introduit la soude :

**Constantes d'équilibre :**

$$\begin{aligned} K^\circ_1 &= 1 / K^\circ_e = 10^{14} \\ K^\circ_2 &= K^\circ_a / K^\circ_e = 10^{14 - \text{p}K_a} = 10^{10} \\ K^\circ_3 &= 1 / K^\circ_s = 10^{11} \end{aligned}$$

Comparaison des constantes d'équilibre :

- Il est possible de comparer les valeurs des constantes d'équilibre associées aux réactions acido-basiques
⇒ on peut considérer que ces deux réactions se produisent successivement et 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 .
⇒ **$K^\circ_3 > K^\circ_2$ 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 $[\text{Mg}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 > K_s$

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

$C_3 < 1$: 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 HCOOH , le pH s'identifie à celui d'une solution de base faible 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 Mg^{2+}

Suivi du titrage par conductimétrie

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

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

Dispositif expérimental Cf TP 1 .. :

Titration : burette

Mesure de la conductivité : cellule de conductimétrie reliée à un conductimètre

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

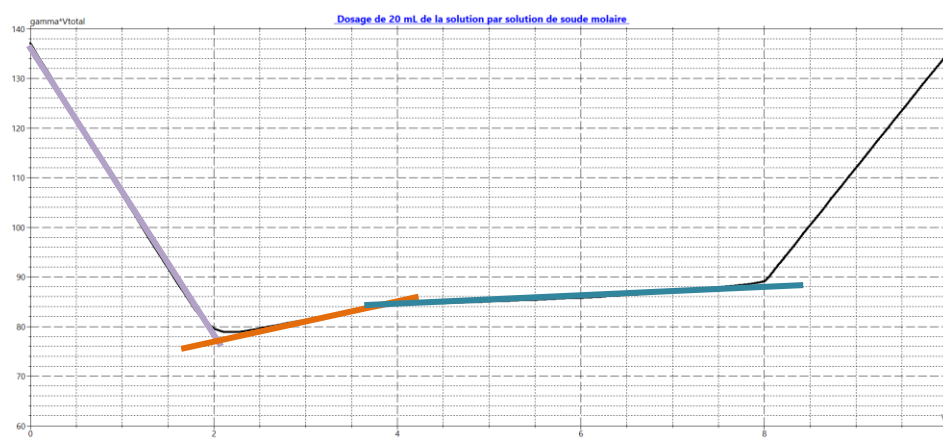
Les segments de droite sont obtenus

-si les valeurs des conductivités molaires ioniques λ° 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.

7.3

En ordonnée , on trouve la grandeur Y
= conductivité * V_{total}



Observation de 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 $V_e = 2 , 4 , 8 \text{ mL}$

On en déduit

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_{e1}} \quad \text{ou} \quad C_1 V_0 = 2.10^{-3} * 1 : C_1 = 0,1 \text{ molL}^{-1}$$

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

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

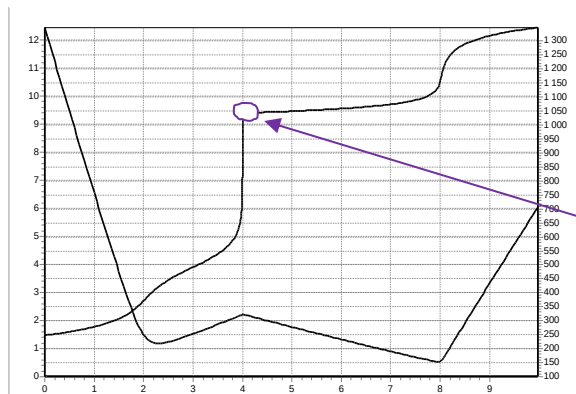
Composition de la solution contenue dans le bécher pour chaque partie de la courbe .

	H_3O^+	HCOOH	HCOO^-	Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{HO})_2\text{s}$	HO^-
$V = 0$	$C_1 V_0$	$C_2 V_0$	-	$C_3 V_0$		
$0 > V < V_{e1}$	$C_1 V_0 - CV$	$C_2 V_0$	-	$C_3 V_0$		
$V = V_{e1}$	-	$C_2 V_0$		$C_3 V_0$		
$V_{e1} < V < V_{e2}$	-	$C_2 V_0 - (CV - CV_{e1})$	$CV - CV_{e1}$	$C_3 V_0$		
$V = V_{e2}$		-	$C_2 V_0 = C(V_{e2} - V_{e1})$	$C_3 V_0$		
$V_{e2} < V < V_{e3}$		-	$C_2 V_0$	$C_3 V_0 - 0,5(CV - CV_{e2})$	$0,5 (CV - CV_{e2})$	
$V = V_{e3}$		-	$C_2 V_0$		$0,5 (CV_{e3} - CV_{e2}) = C_3 V_0$	
$V > V_{e3}$		-	$C_2 V_0$		$C_3 V_0$	$C(V - V_{e3})$

▪ Suivi pH-étrique :

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 .