

PC\* 2023 / 2024

Bellevue

## TP4 : Titrages en solution aqueuse

## I- Principes généraux - Rappels

## ■ Dosage volumétrique basé sur une réaction support entre l'espèce à doser et une espèce titrante .

↳ Cette réaction doit être quantitative et instantanée : l'espèce dosée est consommée au fur et à mesure que l'espèce titrante est introduite par la burette graduée .

↳ L'espèce titrante est choisie en fonction des propriétés chimiques de l'espèce dosée .

Espèce à doser	Espèce titrante (burette)	Réaction support du dosage
Acide AH	Base B	$AH + B = A^- + BH^+$ $K^\circ = 10^{pKa(BH^+/B) - pKa(AH/A^-)}$ $pKa(BH^+/B) - pKa(AH/A^-) > 4$
	Base forte $HO^-$	$AH + HO^- = A^- + H_2O$ $K^\circ = 10^{14 - pKa}$ $pKa(AH/A^-) < 10$
Base B	Acide AH	$AH + B = A^- + BH^+$ $K^\circ = 10^{pKa(BH^+/B) - pKa(AH/A^-)}$
	Acide fort $H_3O^+$	$B + H_3O^+ = BH^+ + H_2O$ $K^\circ = 10^{pKa(BH^+/B)}$
Oxydant Réducteur	Réducteur Oxydant	$n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 = n_2 Red_1 + n_1 Ox_2$ A 25°C : $0,06 \log K^\circ = n (E_1^\circ - E_2^\circ)$
Cation métallique •Propriétés redox •Précipitation avec anion •Complexation	Réducteur ou oxydant Anion Ligand	$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$ $Pb^{2+} + 2 HO^- \rightarrow Pb(OH)_{2(s)}$ $Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2 NH_3 = MgY^{2-} + 2 NH_4^+$ Dosage de $Mg^{2+}$ par $H_2Y^{2-}$ en milieu tamponné

↳ S'efforcer d'écrire l'équation bilan de la réaction support en utilisant les espèces effectivement introduites .

## ■ Le point particulier et fondamental du dosage est l'équivalence .

↳ Définition : l'équivalence est le point particulier du dosage pour lequel l'espèce titrante a été introduite en quantité juste nécessaire pour consommer la totalité de l'espèce dosée selon la stoechiométrie de la réaction support du dosage .

« A l'équivalence , les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques »

↳ Toute la difficulté d'un titrage est de déterminer avec le plus de précision la valeur du volume équivalent : volume de l'espèce titrante introduit à l'équivalence .

↳ Dans certains cas , le volume équivalent est assimilé au volume de fin de réaction (voir exercice1)

↳ Précision de la valeur de  $V_e$  : choix de la méthode de suivi du titrage

**Méthode colorimétrique** : Equivalence repérée par un changement de couleur (à la goutte près / nécessité de deux essais au moins concordants)

2 cas de figure : espèces impliquées dans la réaction support colorées ou introduction d'un indicateur coloré

**Mesure d'une grandeur physique** qui évolue au cours du dosage et qui présente une très grande variation autour de l'équivalence

► **Potentiométrie** : mesure d'une ddp entre une électrode indicatrice ou électrode de mesure et une électrode de référence

L'électrode de mesure est choisie de façon à ce que son potentiel soit significatif de l'évolution des espèces lors du dosage.

► **pH-métrie** : cas particulier de potentiométrie

Electrode indicatrice ou de mesure : électrode de verre dont le potentiel est une fonction affine du pH. utilisable si le pH de la solution évolue au cours du dosage et s'il présente une grande variation autour de l'équivalence

Equivalence repérée par un saut de pH

Détermination de  $V_e$  : exploitation de la courbe pH (V) méthode des tangentes / Méthode de la dérivée seconde

► **Conductimétrie**

Equivalence repérée par un point anguleux sur la courbe  $\sigma$  (V) si on peut négliger la dilution ou sur la courbe  $\sigma' = \sigma V_{\text{total}}$  (V)

### ■ Détermination de la valeur de la concentration inconnue : à partir de la relation à l'équivalence .

Relation entre quantités de matière qui traduit la définition de l'équivalence

Relation qui ne peut être écrite qu'après avoir précisé la réaction support du dosage

⇒ Nécessité de connaître la quantité de matière de l'espèce dosée dans l'échantillon utilisé pour réaliser le dosage

⇒ Nécessité de connaître la concentration de la solution titrante

Expression générale

Dosage de l'espèce A par l'espèce B selon la réaction support :  $\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C \rightarrow \text{produits ...}$

$$\boxed{\frac{n(B)_{0 \rightarrow V_e}}{\nu_B} = \frac{n(A)_0}{\nu_A}} \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{C_B V_e}{\nu_B} = \frac{C_A V_0}{\nu_A}}$$

### ■ Exploitation des courbes de titrage :

Appliquer la méthode générale permettant de déterminer la composition d'une solution **en considérant comme système chimique celui obtenu après que la réaction -support du dosage ait eu lieu .**

## II- Exemples

### Exemple 1 : La salinité de l'eau de mer

La définition de la salinité établie en 1902 est la suivante :

La **salinité** est la masse en grammes de substances solides contenues dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonate ayant été transformés en oxyde, les bromure et iodure ayant été remplacés par leur équivalent en chlorure, les matières organiques ayant été oxydées.

La salinité 1902, symbole  $S$ , était exprimée en g/kg d'eau de mer ou ‰. La détermination directe de la salinité est une opération trop délicate et trop lente pour pouvoir être utilisée dans des mesures de routine. Dans la pratique océanographique, la salinité a été déduite, jusqu'en 1961, de la **chlorinité** puis progressivement à partir de cette date, elle a été déduite des mesures de conductivité électrique.

La **chlorinité** est la masse en grammes des halogènes contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les ions bromure et iodure étant remplacés par leur équivalent en ions chlorure.

Actuellement, on utilise la relation suivante entre salinité (symbole  $S$ ) et chlorinité (symbole  $Cl$ ) :

$$S \text{ ‰} = 0,030 + 1,8050 \cdot Cl \text{ ‰}$$

On détermine la chlorinité de l'eau de mer par la méthode de Mohr.

Le titrage des ions chlorure se fait par précipitation avec les ions argent (I) en présence d'ions chromate.

L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent.

Tous les ions halogénure présents dans l'eau de mer réagissent de la même façon. On mesure bien par cette méthode la chlorinité. L'étude sera faite en ne considérant que l'ion chlorure.

#### **Manipulation :**

On dispose de 100 mL d'eau de mer (solution  $S_0$ ) de concentration  $C_0$  en ions chlorure. Compte tenu de la forte teneur en ions chlorure dans l'eau de mer, cette solution est diluée dix fois, on obtient la solution  $S_1$ . On appellera  $C_1$  la concentration en ions chlorure dans cette solution.

On prélève  $V_1 = 5,0$  mL de la solution  $S_1$ , on les place dans un bécher et on y ajoute 0,50 mL de solution de chromate de potassium de concentration  $C = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ . On appelle  $S_2$ , la solution ainsi obtenue d'un volume de 5,5 mL.

On ajoute alors, à la burette, une solution de nitrate d'argent de concentration  $C_{Ag} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le précipité rouge brique de chromate d'argent apparaît pour un volume versé  $V_{AgE} = 11,0$  mL de nitrate d'argent.

**1.1.** Écrire l'équation de la réaction de titrage ; écrire l'équation de la réaction se produisant à l'équivalence et permettant de repérer l'équivalence.

**1.2.** Quelle est la concentration des ions chlorure dans la solution  $S_1$  ? dans la solution  $S_0$  ? En déduire la chlorinité puis la salinité de l'échantillon d'eau de mer (on considérera pour simplifier que l'eau de mer a une densité de 1,00).

**1.3.** Montrer que le précipité de chlorure d'argent apparaît dès l'ajout de la première goutte de la solution de nitrate d'argent dans le bécher. On peut considérer que le volume d'une goutte est égal à  $V_{goutte} = 5,0 \cdot 10^{-2}$  mL.

**1.4.** Tracer un diagramme d'existence, en  $pAg$ , pour les deux précipités  $AgCl$  et  $Ag_2CrO_4$  dans les 5,5 mL de solution  $S_2$ , en considérant qu'il n'y a pas de variation de volume de la solution quand on ajoute la solution d'ions argent.

**1.5.** Déterminer la concentration en ions argent (I) dans le bécher lorsque le précipité rouge brique apparaît ; en déduire celle des ions chlorure à cet instant. Le dosage est-il quantitatif ? (une réponse justifiée est attendue).

**1.6.** Pourquoi ce dosage ne peut-il être effectué en milieu acide ou en milieu basique ?

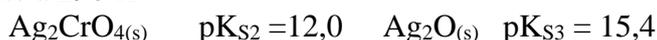
1.7. Dans la mise en œuvre du protocole expérimental, il est précisé que le pH de la solution doit être voisin de 7.

a. Calculer la valeur maximale acceptable pour le pH de la solution, pour que le précipité d'oxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$  n'apparaisse pas avant l'équivalence.

b. Expliquer pourquoi le chromate d'argent peut se redissoudre en milieu acide.

c. On veut que la précision théorique du dosage soit au moins égale à 2 %. Calculer la valeur minimale acceptable du pH dans ces conditions.

Données : produit de solubilité à 298 K



### **Exemple 2 : TITRAGE MANGANIMETRIQUE**

*La manganimétrie regroupe l'ensemble des titrages mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction au cours desquelles l'oxydant est l'ion permanganate en milieu acide.*

*Une utilisation fréquente consiste à réaliser le titrage d'une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ou eau oxygénée).*

*On souhaite vérifier la concentration d'une solution dite officinale d'eau oxygénée à une concentration  $C_{\text{com}}$  environ égale à  $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ .*

*On dilue 10 fois la solution officinale d'eau oxygénée, puis on titre une prise d'essai de cette solution diluée  $V_0 = (10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$  à l'aide d'une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium à la concentration  $C = (2,43 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .*

*Le volume de la solution de permanganate versé à l'équivalence est :  $V_E = (14,8 \pm 0,1) \text{ mL}$ .*

*Toutes les solutions sont incolores à l'exception de la solution de permanganate qui est rose-violet.*

**2.1.** Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage entre l'ion  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  après avoir écrit les demi-équations associées aux couples  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ .

**2.2.** Préciser l'intérêt de réaliser le titrage en milieu acide. À l'aide des données fournies en annexe, expliquer pourquoi ne peut-on pas utiliser l'acide chlorhydrique pour acidifier les solutions aqueuses de permanganate de potassium ?

**2.3.** Lors d'un titrage manganimétrique, on place la solution de permanganate dans la burette graduée pour éviter notamment une réaction parasite. Donner son équation chimique à l'aide des données fournies en annexe.

**2.4.** Comment repère-t-on précisément ici l'équivalence ?

**2.5.** Déterminer la concentration  $C_{\text{com}}$  de la solution officinale d'eau oxygénée avec son incertitude.

**2.6.** Le titrage pourrait-il être suivi par potentiométrie ?

### **Données numériques générales**

Numéros atomiques :  $Z(\text{Mn}) = 25$  ;  $Z(\text{O}) : 8$

Masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $M(\text{Mn}) : 54,9$  ;  $M(\text{O}) : 16,0$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

### **Données électrochimiques : Potentiels standard**

$E^\circ(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$

$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 1,68 \text{ V}$

$E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$

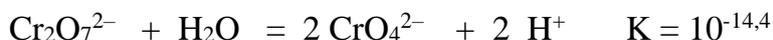
$E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

**Exemple 3**

On dose  $v_0 = 20$  mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration  $c_0$  par de la soude décimolaire. On note  $v$  le volume de soude ajouté et  $c = 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> la concentration de la soude.

La courbe de dosage est fournie à la fin de l'exercice

L'acidité des solutions de dichromate de potassium peut être interprétée grâce à l'équilibre :



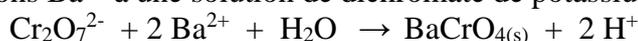
- 3.1.** Ecrire la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre.  
**3.2.** Ecrire la condition réalisée à l'équivalence. Lire sur le diagramme la valeur du volume à l'équivalence ; en déduire la concentration de la solution de dichromate de potassium.  
**3.3.** Calculer le pH de la solution de dichromate de potassium de concentration  $c_0$ .  
**3.4.** Calculer le pH à la demi-équivalence.  
**3.5.** La courbe de dosage est analogue à celle du dosage d'un monoacide faible par une base forte. Indiquer, par lecture sur la courbe, quelle serait la valeur du  $\text{pK}_a$  de ce monoacide faible. Commenter la valeur obtenue.  
**3.6** Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire en présence d'ions  $\text{Ba}^{2+}$ . Pour améliorer la précision du dosage précédent on ajoute 5 mL d'une solution de chlorure de baryum molaire (1 mol.L<sup>-1</sup>) à la solution précédente ( $v_0 = 20$  mL) de dichromate de potassium de concentration  $c_0$ . On dose la solution obtenue par de la soude décimolaire. On note  $v$  le volume de soude ajouté et  $c = 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> la concentration de la soude.

*Données*

Produit ionique de l'eau :  $\text{pK}_e = 14$

Constante d'équilibre de la réaction  $\text{BaCrO}_{4(s)} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$   $K_S = 10^{-9,9}$

- 3.6a.** Quand on ajoute des ions  $\text{Ba}^{2+}$  à une solution de dichromate de potassium, il se produit la réaction

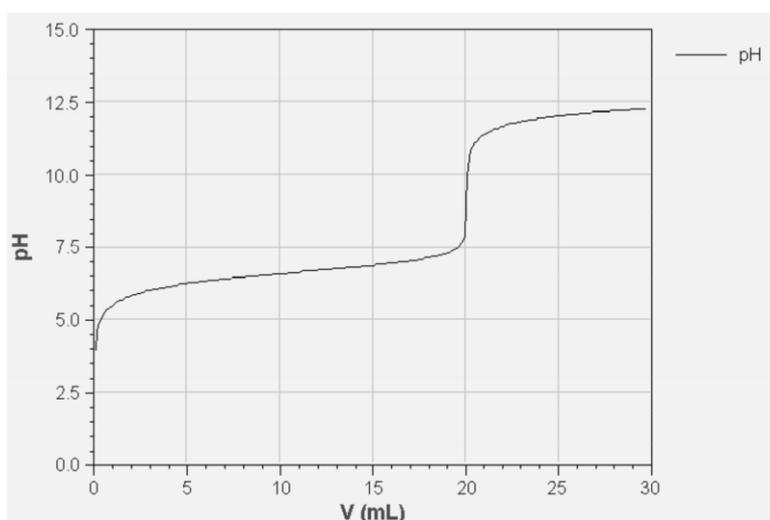


Montrer que cette réaction peut être considérée comme totale. En déduire que la solution de dichromate de potassium se comporte alors comme une solution d'acide fort dont on précisera la concentration.

**3.6.b** Indiquer la valeur du volume à l'équivalence.

**3.6.c** Calculer, brièvement, le pH de la solution pour  $v = 0$  mL,  $v = v_e / 2$ ,  $v = v_e$  et  $v = 1,5.v_e$ . (On admettra, pour cette question, que l'hydroxyde de baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (s) ne précipite pas au cours du dosage).

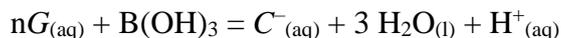
**3.6.d** . Représenter l'allure de la courbe de titrage. Expliquer pourquoi la précision du titrage a été améliorée.



**Figure 2** : courbe de dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude

**Exemple 4. Utilisation du glycérol en analyse chimique**

Le glycérol (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) peut jouer le rôle de ligand et former des complexes. Il peut notamment former un complexe avec l'acide borique B(OH)<sub>3</sub>. L'équation de la réaction de complexation, de constante  $\beta$  avec  $\log \beta < 0$ , est la suivante



Dans cette question  $G$  désigne le glycérol et  $C^-$  le complexe formé.

**4.1.** L'acide borique est un acide faible dont la base conjuguée est l'ion borate B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Écrire l'équation de réaction dont la constante d'équilibre est la constante d'acidité  $K_A$  de ce couple.

**Titration de l'acide borique en l'absence et en présence de glycérol**

L'objectif de cette partie est de montrer l'intérêt du glycérol pour titrer l'acide borique.

La courbe de titrage d'une solution d'acide borique par une solution de soude, en l'absence ou en présence de glycérol, est donnée figure 7.

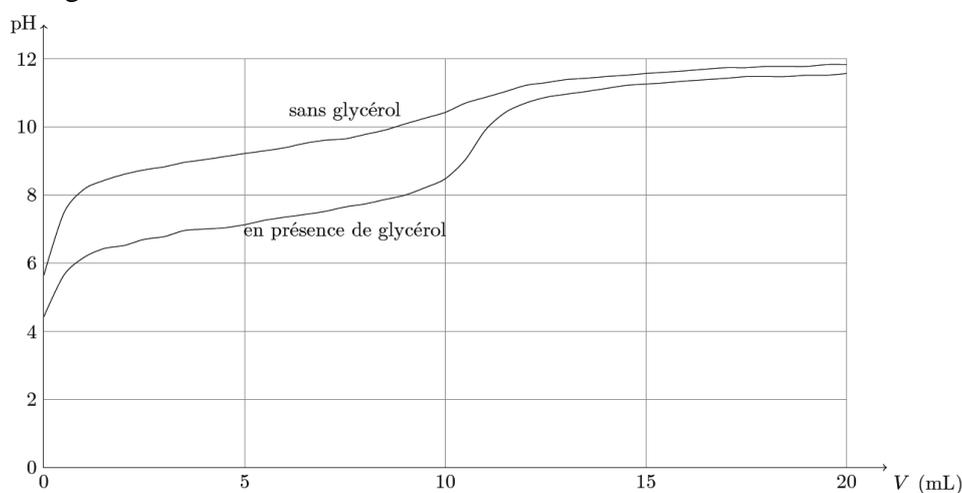


Figure 7

**4.2.** Proposer une explication à l'allure de la courbe dans le cas du titrage sans glycérol.

**4.3.** En présence d'un excès de glycérol, écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide borique par la soude. Déterminer l'expression de sa constante d'équilibre.

**4.4.** On introduit une masse  $m$  de glycérol dans 100 mL de solution aqueuse d'acide borique de concentration molaire  $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On mesure, pour chaque valeur de  $m$ , la valeur du pH à la demi-équivalence.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$m$ (g)	3,0	5,0	10	15	20
$\text{pH}_{1/2}$	7,98	7,81	7,23	6,94	6,72

En considérant la réaction support du titrage comme quantitative et en négligeant la dilution, montrer comment l'exploitation des valeurs  $\text{pH}_{1/2}$  du pH à la demi-équivalence du titrage permet de déterminer la valeur de la constante  $\beta$  de formation du complexe et le nombre  $n$  de molécules de glycérol  $G$  fixées sur le bore dans le complexe  $C^-$ .

Effectuer cette exploitation et en déduire les valeurs de  $\beta$  et de  $n$ .

**4.5** Proposer une représentation de Lewis du complexe  $C^-$ . Expliciter votre démarche.

**4.6.** Quel intérêt présente l'utilisation du glycérol lors du titrage de l'acide borique ? Un argument quantitatif est attendu.

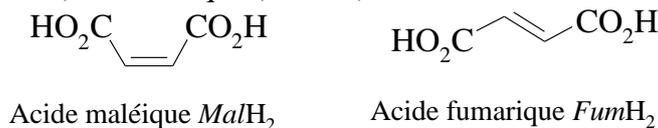
**Données**

Constante d'acidité du couple B(OH)<sub>3</sub> / B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, à 298 K :  $K_A = 10^{-9,2}$

Produit ionique de l'eau à 25°C :  $K_e = 10^{-14}$

**Exemple 5. Propriétés acido-basiques des deux diastéréoisomères**

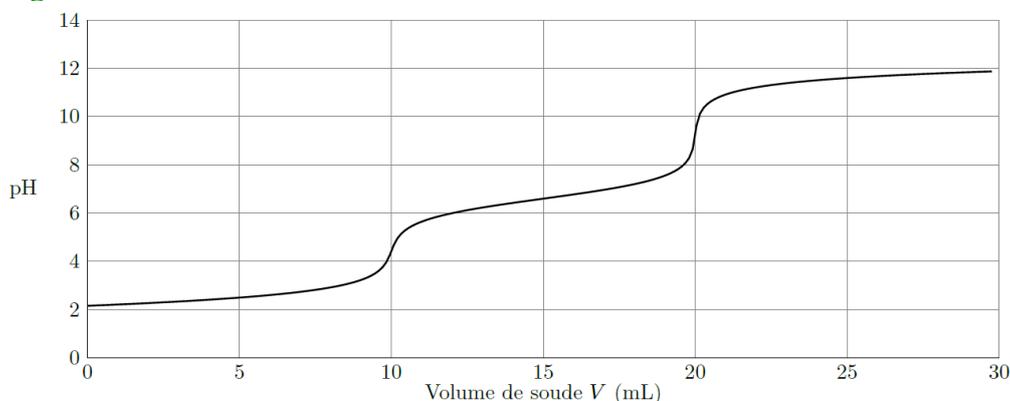
Les acides maléique (noté  $MalH_2$ ) et fumarique ( $FumH_2$ ) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques

**Figure 6**

4.7. Donner les noms des acides maléique et fumarique en nomenclature officielle.

**Titration de l'acide maléique seul**

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique  $MalH_2$  de concentration molaire  $C_0$  inconnue à l'aide de soude de concentration molaire  $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai  $V_0 = 0,100 \text{ L}$  d'acide maléique est représentée **figure 7**.

**Figure 7** Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie

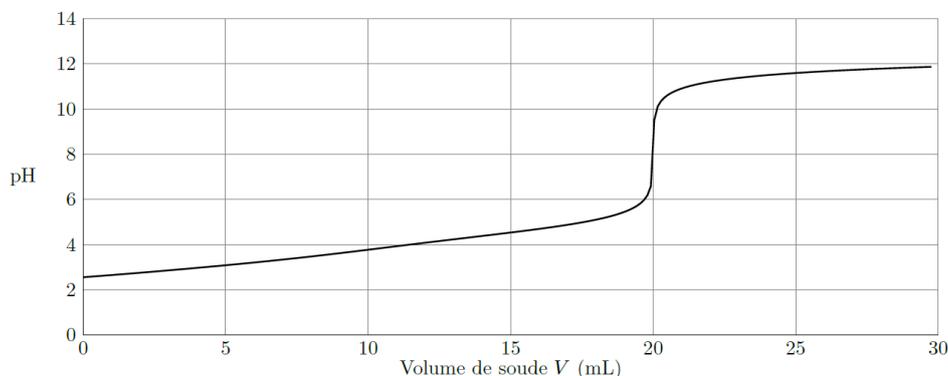
4.8. Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire  $C_0$ .

4.9. Évaluer très simplement  $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$  à l'aide de cette courbe.

4.10 On donne  $pK_{A1}(MalH_2/MalH^-) = 1,8$ . Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle du  $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$  ? Justifier.

**Titration de l'acide fumarique seul**

4.11. La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique  $FumH_2$  est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée **figure 8**.

**Figure 8** Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie

Interpréter cette courbe de titrage.

Les valeurs des  $pK_A$  de l'acide fumarique sont  $pK_{A1}(FumH_2/FumH^-) = 3,0$  et  $pK_{A2}(FumH^-/Fum^{2-}) = 4,5$ .

**Titration d'un mélange d'acides maléique et fumarique**

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire  $C_M$  et d'acide fumarique de concentration molaire  $C_F$  est donnée **figure 9**. La dérivée de la courbe simulée  $\text{pH} = f(V)$  est aussi tracée ; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de  $V_0 = 50,0$  mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire  $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**4.12.** Déterminer les valeurs des concentrations molaires  $C_M$  et  $C_F$ , en justifiant la méthode mise en oeuvre.

**4.13.** Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément  $C_M$  et  $C_F$  ? Justifier.

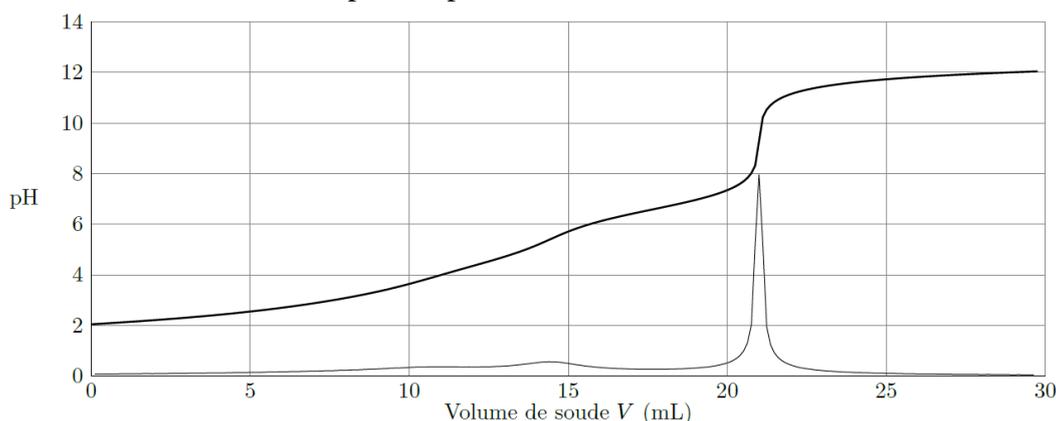


Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie

**Exemple 5.** Dans un bécher de 250 mL, on introduit  $V_A = 10,0$  mL d'une solution aqueuse (A) d'acide oxalique (de concentration molaire  $C_A$  inconnue), puis 90 mL d'eau distillée afin d'immerger les électrodes. On procède au titrage par une solution aqueuse de soude à  $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Soit  $V$  le volume de soude versée.

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

L'acide oxalique est un diacide :  $\text{p}K_{a1} = 1,2$ ,  $\text{p}K_{a2} = 4,2$

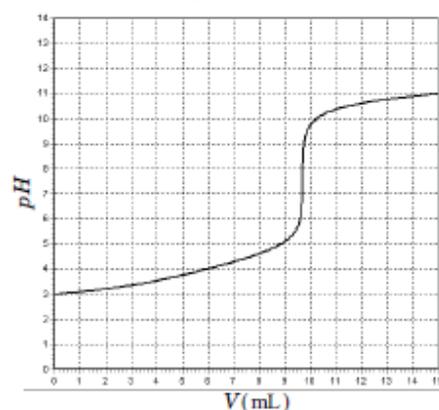
**5.1.** Quelles électrodes doit-on choisir pour effectuer ce suivi pH-métrie ?

**5.2** Déterminer la valeur de la concentration molaire  $C_A$  de la solution (A) d'acide oxalique.

**5.3.** Vérifier, à l'aide d'un calcul simple, la valeur du  $\text{pH}$  initial (à 0,1 unité près).

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

Figure 1 : courbe  $\text{pH} = f(V)$  pour le titrage de l'acide oxalique



**Exemple 6** . La L-cystéine est un acide aminé naturel représenté sur la Figure 2 sous forme protonée et sous forme acétylée. Les valeurs des  $pK_a$  mesurés pour la L-cystéine en solution aqueuse sont respectivement 1,9, 9,1 et 10,3. Lorsque la L-cystéine est acétylée sur l'amine (Figure 2b), les  $pK_a$  mesurés en solution aqueuse sont respectivement 3,2 et 9,5.

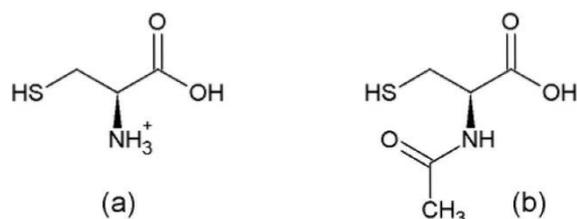


Figure 2 : L-cystéine protonée (ou L-cystéinium) (a) et forme acétylée de la L-cystéine (b)

**6.1** Donner les couples acido-basiques auxquels correspondent la plus petite valeur de  $pK_a$  pour la L-cystéine libre et la L-cystéine acétylée.

**6.2** Confronter les valeurs de  $pK_a$  à celles habituellement mesurées pour ces couples, et commenter.

**6.3** Justifier la différence de  $pK_a$  entre les deux couples étudiés question 5.

**6.4** Donner la forme prédominante de la L-cystéine à  $pH = 4$ .

La Figure 3 représente le suivi par pH-métrie du titrage de 20,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure de L-cystéinium à une concentration de  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration de  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

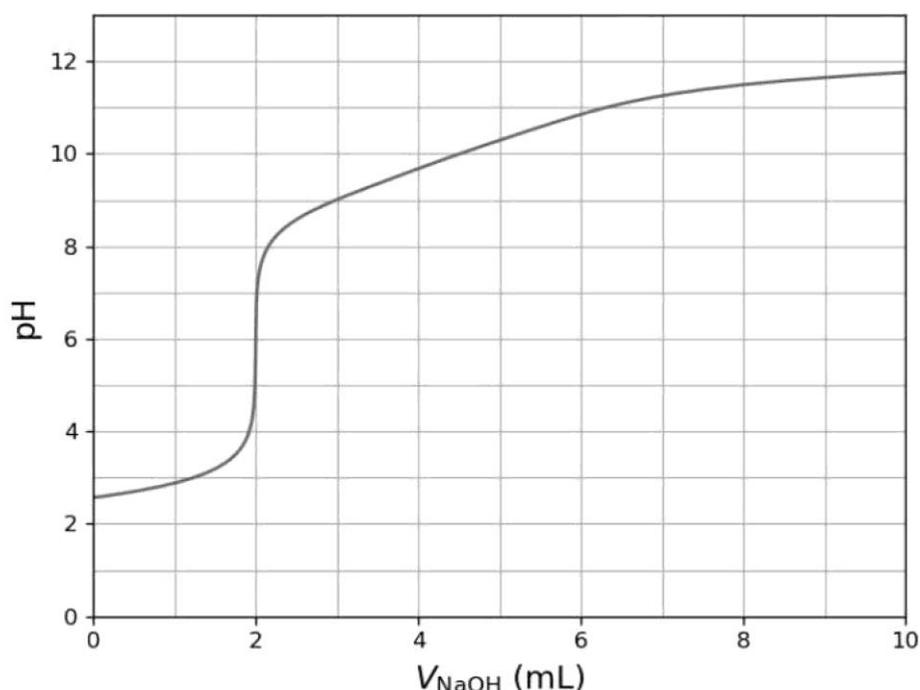


Figure 3 : suivi par pli-métrie du titrage d'une solution aqueuse de chlorure de L-cystéinium par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

**6.5** Analyser le plus précisément possible la courbe de titrage en relation avec les réactifs mis en jeu dans la réaction support du titrage et leurs  $pK_a$ .

**6.6** Donner l'allure schématique de la courbe qui serait obtenue lors du suivi de ce même titrage par conductimétrie en justifiant les évolutions relatives et les points particuliers.

**6.7** Comparer avec le résultat du dosage pH-métrique.

**Exemple 7.** 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

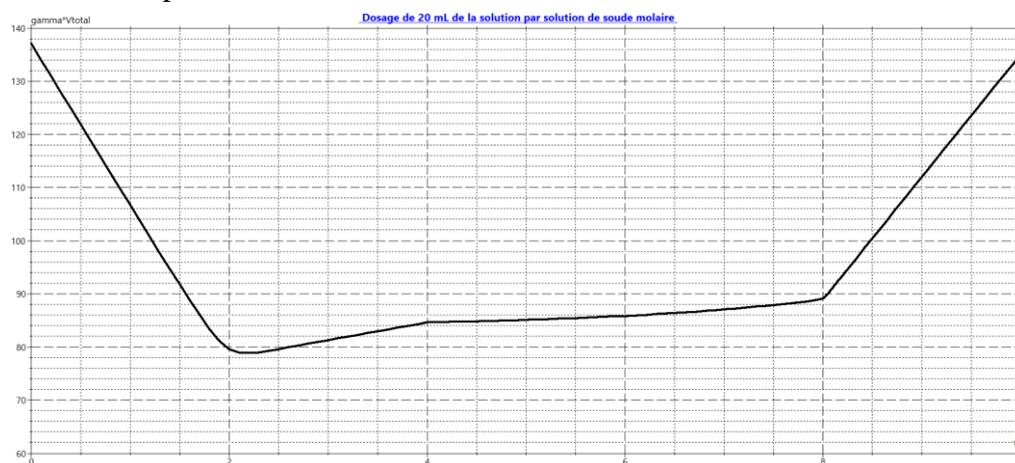
**7.1** Ecrire l'équation-bilan de chacune des trois réactions de l'ion hydroxyde sur l'acide chlorhydrique, l'acide méthanoïque et le chlorure de magnésium ; on les notera respectivement (1), (2), (3).

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?

### 7.2. Suivi du titrage par conductimétrie

- Quelle différence faites-vous entre les termes « conductance » et « conductivité »?
- Décrire avec précision le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ce suivi .
- Citez les conditions nécessaires pour obtenir des segments de droite lors d'un titrage par conductimétrie.
- 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  $Y = \text{conductivité} * V_{\text{total}}$



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

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

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

**Exemple 8 . Préparation du réactif de Nessler****Données :**Composé peu soluble :  $\text{HgI}_2$   $pK_s = 28,3$ 

Complexes en solution :

 $\text{HgI}^+$   $\log\beta_1 = 12,8$   $\text{HgI}_2$   $\log\beta_2 = 23,8$  $\text{HgI}_3^-$   $\log\beta_3 = 27,6$   $\text{HgI}_4^{2-}$   $\log\beta_4 = 29,8$ 

Une constante globale de formation  $\beta_n$  est par définition la constante d'équilibre de la réaction admettant Comme équation-bilan



Le réactif de Nessler, préparé à partir d'ions mercuriques (mercure (II)) et d'ions iodure, est utilisé en analyse qualitative afin de caractériser l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ . On étudie ici quelques étapes de sa préparation.

La figure 1 représente les courbes de répartition du mercure (II) en solution lors du titrage simulé d'une solution  $0,01 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  par une solution  $1 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{I}^-$ . On admettra que, dans ces conditions, la dilution est négligeable.

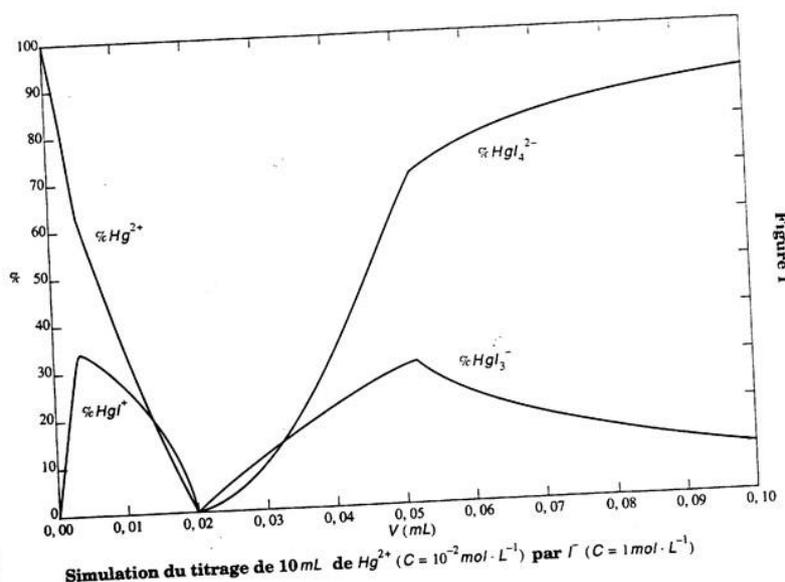
La courbe %X représente la grandeur :

$$\%X = \frac{100 \times \text{concentration de l'espèce X en solution}}{\text{somme des concentrations des espèces en solution contenant Hg}}$$

où X représente successivement  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgI}^+$ ,  $\text{HgI}_3^-$  et  $\text{HgI}_4^{2-}$ .

**8.1-** Dédurre des courbes de la figure 1, les réactions prépondérantes provoquées par l'addition des ions  $\text{I}^-$  en précisant les domaines approximatifs de volume (lus sur la figure) pour lesquels ces réactions se déroulent.

**8.2-** Calculer l'état de la solution ainsi que la quantité n1 d'ions iodure ajoutée à un litre de la solution initiale  $0,01 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  lorsque le précipité de  $\text{HgI}_2$  apparaît .



**Les volumes doivent être multipliés par 10**