

**Capacité exigible** : Adopter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.

### Première partie : Préparation d'une solution d'acide oxalique

#### 1. Protocole à suivre

**Capacité exigible** : Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.

Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé.

La préparation d'un solution de concentration fixée ne peut se faire que dans une fiole jaugée, choisie en fonction du volume de solution nécessaire, ici fiole jaugée de 100mL

L'indication « masse précise de l'ordre de 1 g » peut paraître surprenante mais elle est pertinente !

↳ Précise impose d'utiliser la balance de précision

↳ Ordre de 1 g donne l'ordre de grandeur de la masse à peser

☞ Il est impératif de noter sur le compte rendu la masse exacte pesée .

$m = 1,0611 \text{ g}$

#### Quelques rappels sur l'utilisation de la balance de précision



- la balance doit être de niveau. Pour cela mettre la balance hors tension et la placer sur une surface plane. Un niveau à bulle permet de vérifier et de contrôler le réglage du niveau.

Régler le niveau à l'aide des pieds réglables jusqu'à ce que la bulle soit au centre du niveau.

- les mesures doivent s'effectuer **portes fermées**.

- Après avoir effectué la tare, placer la substance à peser dans le contenant (verre de montre, sabot de pesée) puis **fermer la porte** de la balance pour relever la mesure. Cette précaution évite des erreurs dues aux courants d'air .

-Le contenant ne doit pas être sorti tant que la mesure n'est pas terminée, introduire progressivement le solide par les portes latérales, on ne doit pas avoir à retirer du solide .

- ne pas s'appuyer sur la paillasse supportant la balance. Les moindres vibrations perturbent la mesure.

- nettoyer avec précaution la balance après utilisation à l'aide d'un pinceau .

#### Protocole :

1. Peser à l'aide d'une coupelle de pesée et de la balance de précision la masse souhaitée d'acide oxalique solide .

2. Introduire dans une fiole jaugée préalablement rincée et contenant qqles mL d'eau, le solide, bien entrainer tout le solide à l'aide de la pissette d'eau distillée .

Solution  $S_0$



3. Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux 2/3 , agiter afin de bien homogénéiser .
4. Ajuster à l'aide d'une pipette Pasteur le niveau du liquide au trait de jauge .
- [Première évaluation de la concentration de la solution d'acide oxalique](#)

Ne pas oublier de vérifier la pureté du produit commercial fourni

Sans difficulté :

$$C_0 = \frac{n}{V} = \frac{\text{pureté} * m}{M V_{\text{fiolle}}}$$

Incertitude sur cette valeur : exemple de calcul d'une incertitude composée de type B

**La démarche :**

**1. Calcul de l'incertitude type pour  $C_0$**

$C_0$  est une grandeur (mesurande) fonction d'autres grandeurs ( mesurandes ) :  $m$  et  $V_{\text{fiolle}}$  :  
on est dans le cas d'une **incertitude composée**

$$\frac{u(C_0)}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

↓

Calcul de l'incertitude type pour chaque mesurande  $m$  et  $V$

↓

S'interroger sur la nature A ou B de l'incertitude

Pour une incertitude de type B , s'interroger sur les sources d'erreurs

Sources d'erreur : pesée , incertitude sur la balance 0,0001 g

Fiolle jaugée , tolérance lue sur la fiolle de 100 mL  $\pm 0,10$  mL

$$\frac{u(C_0)}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

Exemple

$$m = 1,0611 \text{ g} \quad C_0 = 0.0841 \text{ mol/L} \quad \frac{u(C_0)}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{1,0611\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,10}{100\sqrt{3}}\right)^2} = 5,8 \cdot 10^{-4}$$

$$u(C_0) = 5 \cdot 10^{-5}$$

on peut alors proposer comme valeur pour  $C_0$  :  **$C_0 = 0.08417 \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$**

**Deuxième partie , titrage redox avec suivi colorimétrique**

**Aspect expérimental**

La méthode de dosage mise ici en jeu est un **titrage volumétrique** et la méthode de suivi est la colorimétrie .

**•Titrage volumétrique** : introduction progressive à l'aide d'une **burette graduée** de la solution de solution titrante dans un échantillon de solution dont le volume doit être prélevé précisément :

⇒ la concentration de la solution titrante doit être connue avec précision .

⇒ la solution titrante est choisie de telle façon qu'elle puisse réagir quantitativement et rapidement sur l'espèce à doser .

La réaction entre espèce titrante et espèce dosée ( titrée) est désignée par réaction support du dosage .

⇒ l'échantillon dosé doit nécessairement être prélevé avec de la **verrerie jaugée** : pipette jaugée de 10 mL  
ici

### •Détection de l'équivalence :

Par définition le point équivalent est le point du dosage pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques ; en d'autres termes la quantité de solution titrante introduite jusqu'au point équivalent est la quantité nécessaire pour consommer la totalité de l'espèce dosée selon la stoechiométrie de la réaction de dosage .

Dans de nombreux cas , l'équivalence est assimilée à la fin de réaction .

☞ **L'objectif prioritaire est de déterminer l'équivalence avec le plus de précision .**

Pour un suivi colorimétrique , l'équivalence est repérée par un **changement de couleur** : 2 cas sont possibles

- 1) une espèce chimique impliquée dans la réaction support du dosage est colorée
- 2) utilisation d'un indicateur coloré

☞ **S'interroger sur la couleur attendue pour la fin de réaction et il est impératif de réaliser au moins deux dosages concordants .**

### Aspect expérimental

1. Préparer l'échantillon à doser

- le volume de la solution  $S_0$  à doser doit être connu avec précision : il ne peut être prélevé qu'avec de la verrerie jaugée : **pipette jaugée de 10 mL**

Ne pas oublier de noter ses caractéristiques : elles sont inscrites sur la pipette

Par exemple , pour les pipettes de 10 ,0 mL utilisées

Pipette 2 traits de classe AS  $\pm 0,02$  mL

Pipette 2 traits de classe B  $\pm 0,04$  mL



**Attention à bien respecter les traits de jauge de la pipette**

- l'acide sulfurique ne sert qu'à acidifier la solution et permettre la réaction : **une pipette graduée** suffit pour le prélever .

- pour le chauffage , placer l'erenmeyer lesté par un anneau dans un cristallisoir rempli d'eau et chauffer à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant .

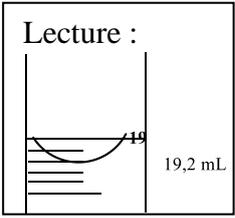
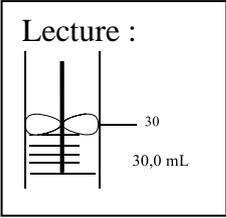
2. Remplissage de la burette graduée

-la rincer préalablement avec la solution de permanganate

- le zéro de la burette doit être ajusté précisément .

- s'assurer qu'il n'y a pas de bulle d'air au niveau de la partie basse

Rappel : les deux types de burette

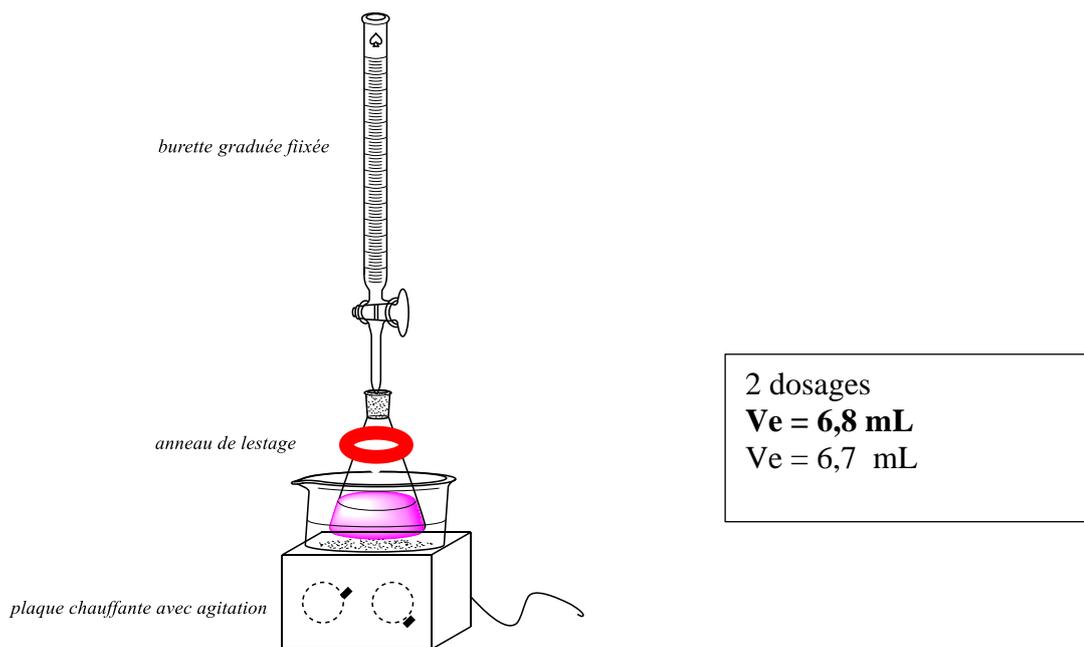
Burette classique	Burette avec bande photophore
 	 

### 3. Titrage

-Maintenir le chauffage tout le long du titrage .

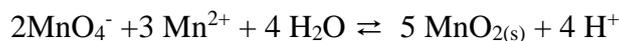
On a pu constater que si la température est inférieure à 60°C , la décoloration de la solution n'est pas instantanée .

- Comme il est indiqué introduire très progressivement la solution titrante ; le volume équivalent s'identifie au volume de fin de réaction , c'est-à-dire celui pour lequel la coloration rose-violet de la solution titrante persiste . Il doit être déterminé à la goutte près .



*Remarque* : au bout d'un certain temps , la coloration rose laisse la place à une coloration marron avec formation d'un solide .

Il s'agit de  $MnO_{2(s)}$  résultant de la réaction de médiamutation



#### *Evaluation de la concentration $C_0$*

La relation à l'équivalence s'écrit  $\frac{n(MnO_4^-)_{0 \rightarrow V_e}}{2} = \frac{n(H_2C_2O_4)_0}{5}$  soit  $C_0 = \frac{5}{2} C \frac{V_e}{V_0}$

Exemple de résultats expérimentaux

$$m = 1,0611 \text{ g} \quad C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1} \quad V_e = 6,7 \text{ mL} \quad C_0 = 0,0837 \text{ molL}^{-1}$$

**■ calcul d'incertitude**Sources d'erreur :  $V_0$  : , incertitude lue sur la pipette : 0,02 mL $V_e$  : tolérance de la burette :

C : concentration donnée à 1% pres

$$\frac{u(C_0)}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_e)}{V_e}\right)^2}$$

$$\frac{u(C_0)}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{0,01 C}{\sqrt{3}C}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{6,7\sqrt{3}}\right)^2}$$

A.N.  $u(C_0) = 6 \cdot 10^{-3}$

La valeur de la concentration que l'on peut déterminer par le titrage est  **$C_0 = 0,084 \pm 6 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$** 

Il apparaît que le titrage conduit à une valeur moins précise que la pesée .

**Troisième partie : titrage acido- basique****4.** La solution titrante est choisie de façon à ce que **la réaction support de dosage soit quantitative et rapide** voire instantanée .

( Le caractère rapide justifie le chauffage dans la partie précédente) .

L'acide oxalique étant un diacide , on peut envisager 2 réactions acide-base avec la soude :



Au vu des valeurs des constantes d'équilibre , les 2 réactions seront bien quantitatives : le choix de la soude est alors pertinent ; on supposera -comme c'est généralement le cas que ces réactions sont rapides .

Le dosage des 2 acidités suppose de verser un volume de solution de soude V vérifiant

 **$n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow v} = 2 n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_0$**  soit  $CV = 2 C_0 V_0$  avec  $V_0$  volume de l'échantillon de solution d'acide oxalique dosé .Numériquement :  $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  , pour  $C_0 = 0,08 \text{ molL}^{-1}$   **$V = 16 V_0$**  !!!!Cette condition n'est pas réaliste ; la conclusion qui s'impose est qu'il est nécessaire de diluer la solution  $S_0$  avant de procéder à son titrage par la solution de soude fournie , ce qui est proposé à la question suivante .**Q5. Dilution de la solution  $S_0$  :** c'est aussi une capacité exigibleComme il a été précisé à la question Q1 , la préparation de la solution diluée ne peut se faire que dans **une fiole jaugée** , choisie en fonction du volume de solution nécessaire , ici fiole jaugée de 50 mL .La solution  $S_0$  ne peut être prélevée qu'avec une **pipette jaugée** dont le volume vérifie  **$V(\text{pipette}) / V(\text{fiole}) = \text{facteur de dilution}$** Soit une **pipette jaugée de 5 mL**Le protocole à suivre est analogue à celui décrit pour préparer la solution  $S_0$  .

### Q6. Suivi pH-métrique

La mesure du pH est un cas particulier de potentiométrie, méthode générale qui consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode de mesure (ou électrode indicatrice) et une électrode de référence

Pour la mesure du pH, l'électrode de mesure est une électrode de verre, son potentiel est fonction du pH de la solution  $E_{\text{verre}} = a - b \text{ pH}$ , b dépend de la température

2 possibilités

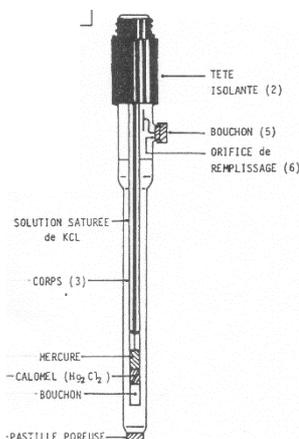
Electrode de verre simple	Electrode de verre combinée
Elle doit être associée à une électrode au calomel saturé comme référence (ECS) $E_{\text{ref, calomel}} = 0,25 \text{ V}$ à 25°C Pour le schéma de l'ECS, se reporter aux fiches générales	C'est une électrode <b>double</b> : elle contient déjà l'électrode de référence AgCl / Ag



#### Electrodes de verre simples

Références : XG100, TG100 ou TG110.

- Conservation pendant les périodes d'utilisation (T.P) dans l'eau distillée ou tampon légèrement acide (pH 4.00 par exemple).
- Pendant les périodes de non-utilisation prolongée, conservation possible à sec. Réimmerger dans eau distillée pendant quelques heures avant une nouvelle utilisation.
- Lavage possible tous les 2 mois pendant 1 minute dans l'eau de javel à 5 % puis rinçage à l'eau distillée et immersion une nuit dans l'eau distillée ou un tampon légèrement acide.



#### Electrodes combinées

Références : TC100, XC100 ou TC110, TC200, XC200, pHC3001-8, pHC3005-8.

- Solution de remplissage en KCl - AgCl saturée ou KCl 3M - AgCl saturée suivant le modèle d'électrode.
- Conservation et stockage dans une solution KCl saturée ou KCl 3M suivant le remplissage de l'électrode.
- En cas de stockage prolongé, obturer l'orifice de remplissage avec un film type PARAFILM®.
- Pour le lavage éventuel, procéder comme pour les électrodes de verre.

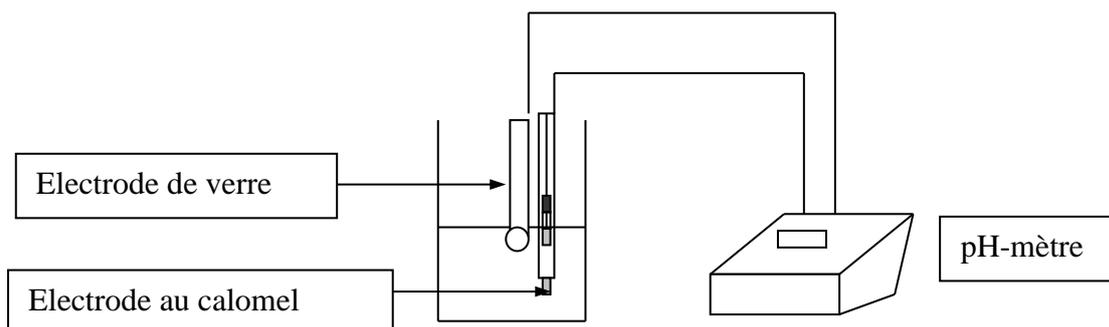
La grandeur physiquement mesurée est une différence de potentiel :  $U = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}}$ ; elle s'exprime en fonction du pH selon

$U = A - B \text{ pH}$  : pour accéder aux valeurs de pH, il faut donc connaître les valeurs de A et B : c'est précisément l'intérêt de l'étalonnage.

Lors de l'étalonnage, on fixe les valeurs de A et B à l'aide de deux solutions tampons (pH = 4 et pH = 7).

☞ Si lors de l'exploitation de la courbe, les valeurs de pH sont nécessaires, il est impératif d'étalonner le pH-mètre.

Dispositif expérimental de mesure d'un pH avec une électrode de verre simple :



Lors du TP , l'électrode de verre fournie est une électrode de verre combinée : il suffit de la tremper dans la solution (après l'avoir rincée à l'eau distillée et essuyée) et de la relier au pH -mètre .

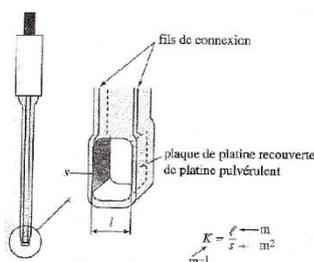
Retour épreuve orale MPonts -2024

Question de l'examinatrice :

- toutes les questions possibles et imaginables sur l'étalonnage d'un pH-mètre, l'électrode ECS, l'électrode de verre, les électrodes en potentiométrie ...

### Suivi conductimétrique

La conductimétrie consiste à mesurer la conductivité  $\sigma$  de la solution mais la grandeur effectivement mesurée est la **conductance G** de la portion de solution contenue dans la **cellule de conductimétrie** .



Les deux grandeurs sont reliées par la relation :

$$\sigma = K_{\text{cell}} G \quad \text{où } K_{\text{cell}} \text{ est la constante de cellule , grandeur spécifique de la cellule utilisée}$$

$\text{Sm}^{-1} \quad \text{m}^{-1} \quad \text{S}$

La valeur de  $K_{\text{cell}}$  est fixée lors de l'étalonnage du conductimètre ; il est réalisé à l'aide de solutions étalon de **chlorure de potassium (  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  )**  $0,01 \text{ molL}^{-1}$  ou  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  dont les valeurs de conductivité sont connues en fonction de la température.

Une solution aqueuse ne peut être conductrice que si elle contient des ions et sa conductivité est liée à la concentration des espèces ioniques par la relation

$$\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$$

$\lambda_i$  : conductivité molaire ionique de l'ion  $i$  , sa valeur dépend de la température ;

à dilution infinie on peut considérer qu'elle est indépendante des concentrations ioniques  $C_i$  , on la note  $\lambda_i^\circ$

**En pratique , on opère de façon à ce que la condition « dilution infinie » soit respectée ( ajout d'un grand volume d'eau distillée par exemple ) et ainsi  $\lambda_i^\circ$  peut être considérée comme une constante .**

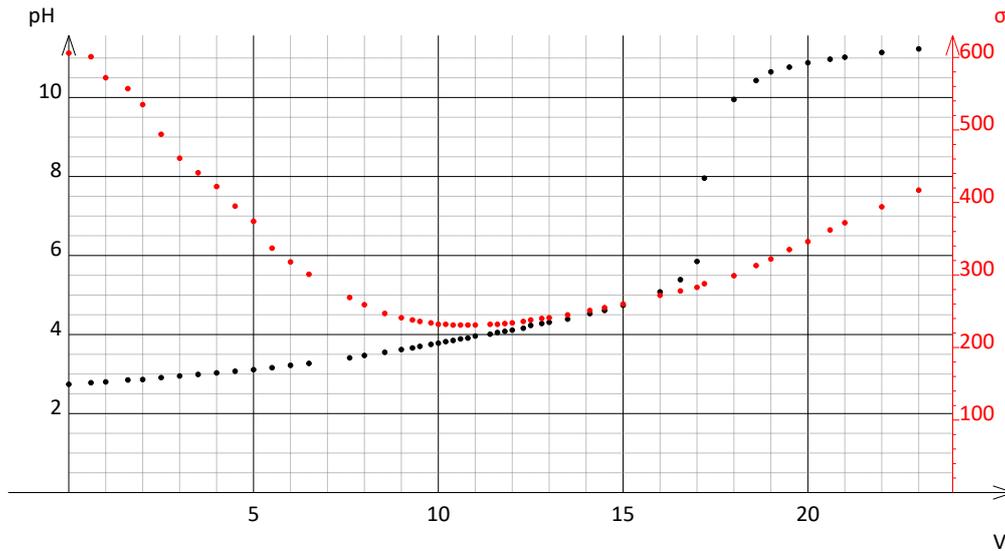
### **Q7. Protocole et résultats expérimentaux**

La verrerie utilisée pour prélever les différentes solutions doit être précisée et justifiée ....

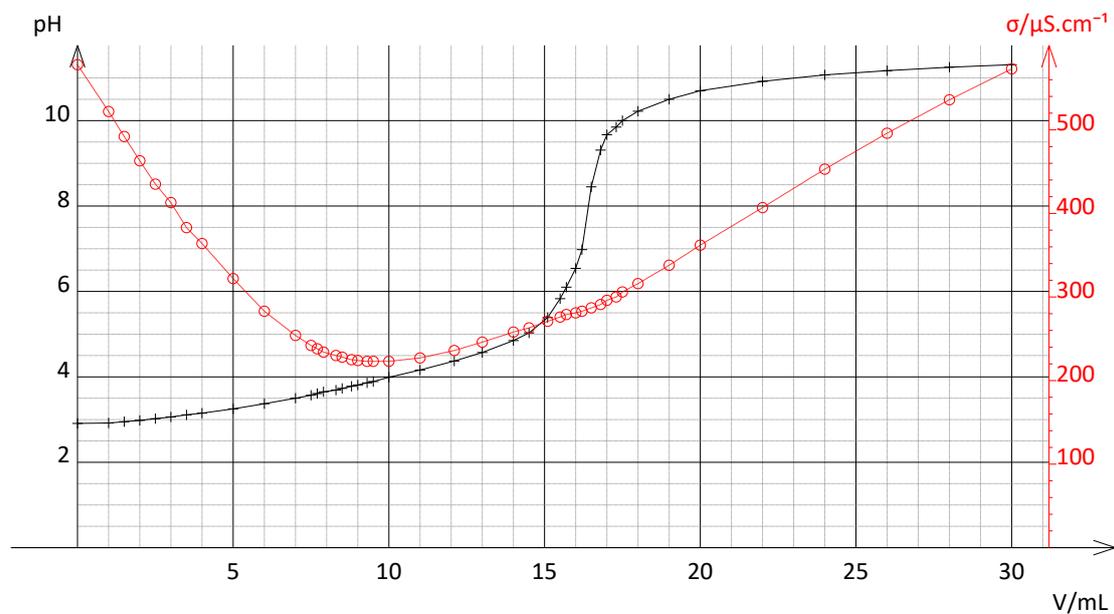
Echantillon à doser : pipette jaugée de 10 mL

Eau distillée : éprouvette graduée

Courbes expérimentales - exemples :



Jeudi 12 Septembre :



### Exploitation et analyse des courbes de titrage

8. Pour un titrage ou dosage volumétrique, la concentration de l'espèce titrée se déduit du volume équivalent, ce qui renvoie à la notion d'équivalence

**Rappel :** Par définition l'équivalence est le point particulier du dosage pour lequel les réactifs ( impliqués dans la réaction support du dosage) ont été introduits dans les proportions stoechiométriques, ce qui se traduit par la relation à l'équivalence.

A l'équivalence, on a introduit la quantité de solution titrante juste suffisante pour consommer la totalité de l'espèce à doser selon la réaction support du titrage.

Se pose alors la question de la méthode de détermination du volume équivalent qui doit être la plus précise

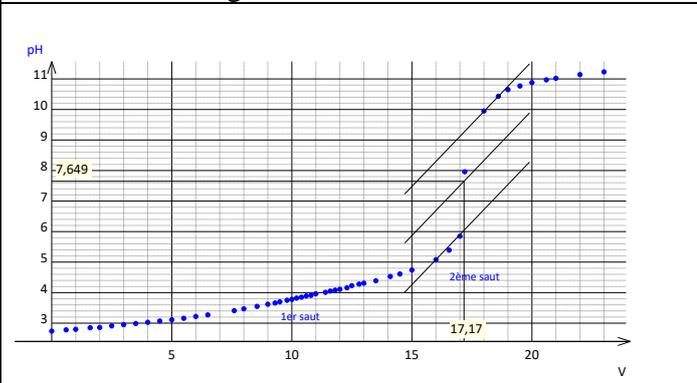
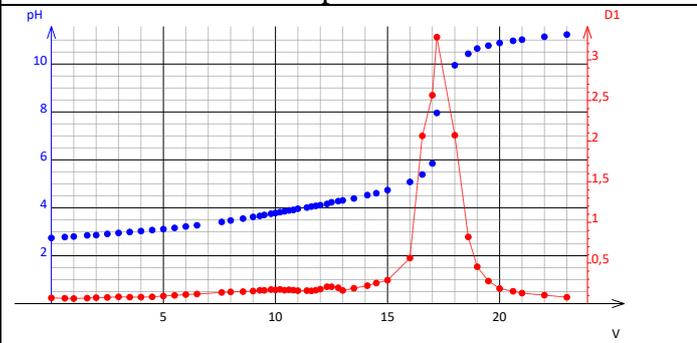
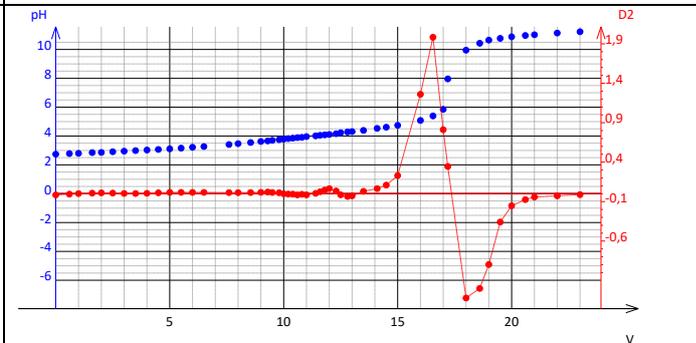
ⓄDétermination de  $V_e$  pour un suivi pH-métrique , à partir de la courbe pH ( V)

▪L'équivalence correspond à un saut de pH : il faut privilégier le saut de pH de plus grande amplitude pour gagner en précision .

On peut distinguer deux sauts de pH , mais le premier est tres faible : on exploite le deuxième saut

▪Pour déterminer la valeur de  $V_e$  , les principales méthodes usuelles sont

- la méthode des tangentes : tracé manuel des tangentes ou tracé via le logiciel REGRESSI
  - la méthode utilisant les dérivées :ici vu le saut important du pH on peut avoir recours indifféremment à la dérivée première(extremum) ou à la dérivée seconde (annulation).
- A noter : si le saut de pH n'est pas très important l'utilisation de la dérivée seconde est plus pertinente que celle de la dérivée première .

<p>Méthode des tangentes</p> 	<p><math>V_{e2} = 17,17 \text{ mL}</math></p>
<p>Méthodes de la dérivée première</p>  <p>Valeur maximale de la dérivée <math>V_e = 17,2 \text{ mL}</math></p>	<p>Méthode de la dérivée seconde</p>  <p>Annulation de la dérivée seconde : cette approche est à privilégier <math>V_e = 17,2 \text{ mL}</math></p>

Pour la suite on retient comme valeur  $V_{e2} = 17,2 \text{ mL}$

**2ème phase : Relation à l'équivalence**

La question qui se pose ici est la suivante : **Quelle est l'espèce dosée pour  $V_e = 17,2 \text{ mL}$  ?**

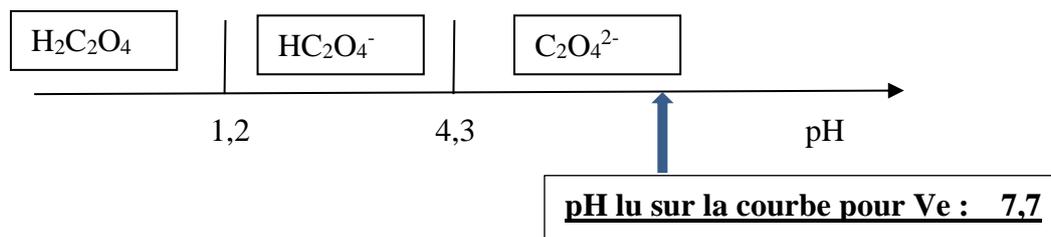
**Hypothèse : au départ la solution que l'on dose (solution d'acide oxalique ) est composée de l'acide  $H_2C_2O_4$**

L'acide oxalique étant un **di**acide , le questionnement qui suit doit être :

**Les deux acidités sont –elles dosées ?**

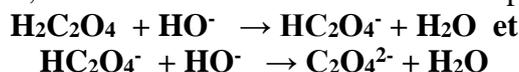
**Si oui , sont –elles dosées successivement ou simultanément ?**

Pour répondre à ces questions , rechercher les espèces présentes dans la solution à l'équivalence en utilisant la valeur du pH et les domaines de prédominance .



Ce pH se situe dans le domaine de prédominance de l'ion oxalate  $C_2O_4^{2-}$  : par conséquent les espèces  $H_2C_2O_4$  et  $HC_2O_4^-$  ont été consommées , ce qui confirme que pour  $V = 17,2$  mL les deux acidités ont été dosées .

Ainsi , pour  $0 < V < V_e = 17,2$  mL , les deux réactions suivantes se sont produites



Alors la relation à l'équivalence s'écrit

$$n ( HO^- )_{0 \rightarrow V_e = 17,2} = n ( H_2C_2O_4 )_0 + n ( HC_2O_4^- ) = 2 n ( H_2C_2O_4 )_0$$

Soit

$$C_{NaOH} V_e = 2 C V_0$$

Application numérique :  $V_0 = 10$  mL

$$C = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} , V_e = 17,2 \text{ mL}$$

$$C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1} , V_e = 17,2 \text{ mL}$$

$$C = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ et } C_0 = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$C = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ et } C_0 = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

Reamarque : on peut aussi utiliser la réaction globale :  $H_2C_2O_4 + 2 HO^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + 2 H_2O$  , l'expression de la relation à l'équivalence reste inchangée .

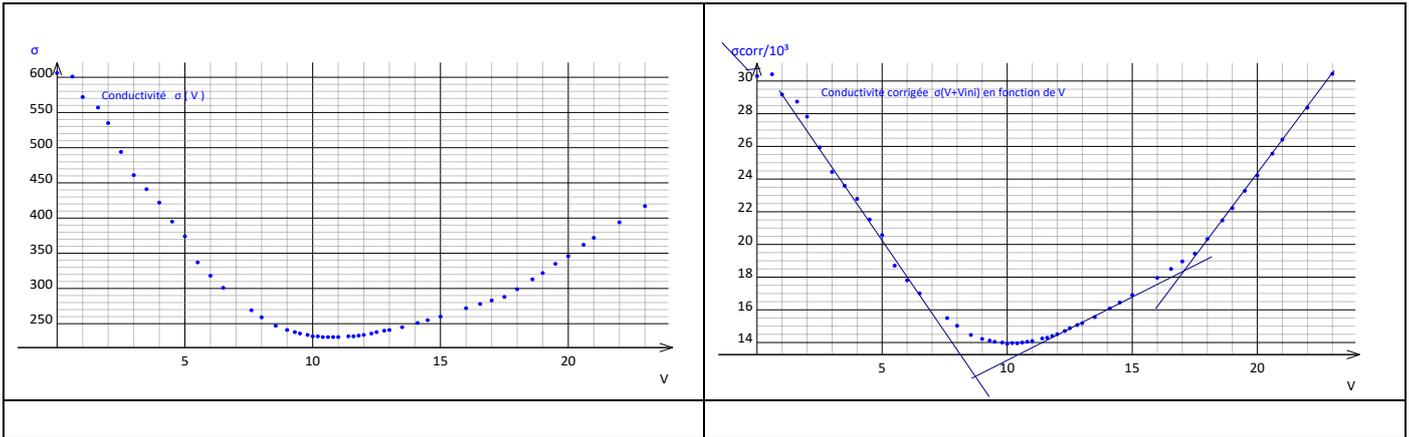
## ② Détermination de $V_e$ pour un suivi conductimétrique

▪ **L'équivalence correspond à un point anguleux** (changement de pente) .... A condition que la courbe soit constituée de segments de droite !

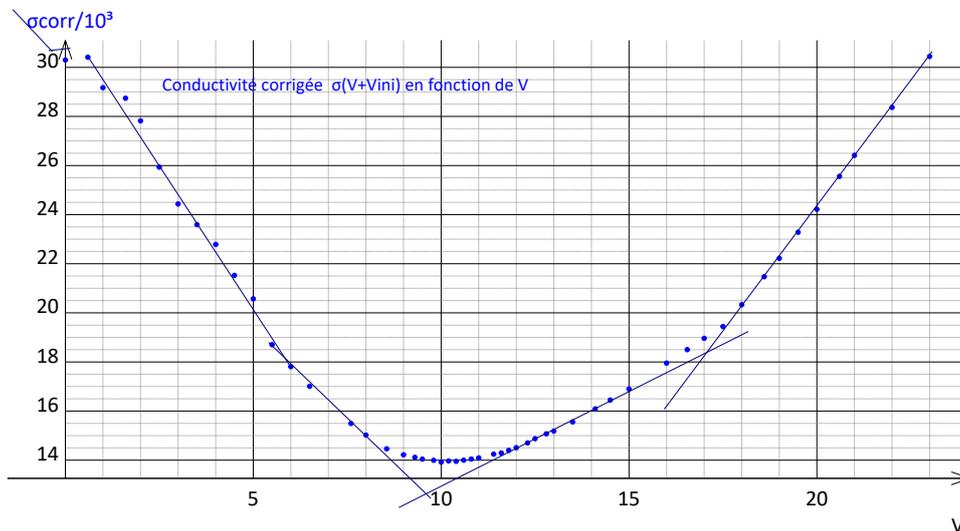
Comme le confirmeront les expressions de la conductivité , la condition pour observer des segments de droite est que la dilution soit négligeable , c'est-à-dire que l'on puisse négliger le volume introduit par rapport au volume initial de l'échantillon . Ceci justifie l'addition d'un grand volume d'eau ( en plus d'avoir des  $\lambda^\circ$  fixes)

Si on ne peut pas négliger la dilution , on peut retrouver des segments de droite en utilisant la **conductivité corrigée** :  $\sigma' = s ( V + V_{initial} )$

$$\text{Ici } V_{initial} = 10 + 40 \text{ mL} = 50 \text{ mL}$$



Le suivi conductimétrie met mieux en évidence deux équivalences .  
On peut déterminer :  $V_{e1} = 8,7 \text{ mL}$  et  $V_{e2} = 17,03 \text{ mL}$



9. Cependant l'allure de la courbe et en particulier la forte décroissance dans la première partie n'est pas compatible avec le dosage de la première acidité selon :



En effet si tel était le cas , la concentration des espèces ioniques présentes dans la solution devrait augmenter et donc la conductivité aussi !

Par ailleurs la forte décroissance suggère la disparition d'un ion fortement conducteur ....comme  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{HO}^-$

**Interprétation de la courbe de titrage obtenue :**

**Il faut s'interroger sur la composition de la solution initiale d'acide oxalique .**

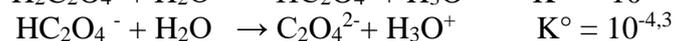
■ Démarche :

Bilan des espèces introduites / Analyse des réactions possibles / Choix de la réaction prépondérante ...

■ La seule espèce introduite dans la solution est l'acide oxalique lui-même ( sous forme cristallisée ) .

Les réactions possibles sont

Les solvolyses associées aux deux acidités



L'autoprotolyse de l'eau  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \quad K^\circ = 10^{-14}$

Compte tenu des valeurs respectives des constantes d'équilibre, on peut négliger les deux dernières et ne considérer que la solvolysse de la première



.... On a  $K^\circ > 10^{-4}$  : il ne s'agit pas d'une réaction peu avancée, autrement dit la quantité d'ions  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui en résultent ne peut pas être négligée par rapport à celle de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

En conclusion, la solution initiale est composée de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  avec

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = C_1 \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = C - C_1$$

On notera que le pH initial se trouve dans le domaine de prédominance de  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , ce qui confirme que cette réaction se fait bien et qu'elle est même très avancée :  $C - C_1 < C_1$

Conséquence : lors du titrage lorsqu'on ajoute la solution de soude, les réactions à envisager sont  
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad K_0 = 10^{14}$  : diminution de la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et donc de la conductivité  
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HO}^- \rightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \quad K^\circ = 10^{12,8}$  augmentation de la quantité d'ions  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  et donc de la conductivité  
 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \quad K^\circ = 10^{9,7}$  augmentation de la quantité d'ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  et donc de la conductivité

**Remarque** : la détermination de la concentration à l'aide de la courbe pH-métrique reste correcte : à l'équivalence observée, tout a été dosé, autrement dit  $n(\text{OH}^-)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ini}} + n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ini}} + n(\text{HC}_2\text{O}_4^-)_{\text{tot}} = (C_1 + C - C_1 + C)V_0$ ; on retrouve  $C_{\text{NaOH}}V_e = 2CV_0$

Par ailleurs, au vu des valeurs des constantes d'équilibre, les deux premières réactions se produisent simultanément.

Ainsi, en notant  $V_{\text{initial}}$  le volume initial (dans le bécher :  $10 + 40 = 50 \text{ mL}$ )

$0 < V < V_{e1}$	
Réactions qui se produisent	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HO}^- \rightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^-$
Expression de la conductivité	$\sigma = \lambda^\circ_{(\text{H}_3\text{O}^+)} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} [\text{Na}^+] + \lambda^\circ_{(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ $\sigma \approx \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}} \frac{C_{10}V'_0 - \xi_1}{V'_{\text{initial}} + V} + \lambda^\circ_{\text{Na}} \frac{CV}{V'_{\text{initial}} + V} + \lambda^\circ_{\text{HC}_2\text{O}_4} \frac{C_{10}V'_0 + \xi_2}{V'_{\text{initial}} + V}$ <p style="text-align: center;">avec <math>\xi_1 + \xi_2 = CV</math></p> <p>Pour <math>\xi_2 \ll \xi_1</math></p> $\sigma \approx \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}} \frac{C_{10}V'_0 - CV}{V'_0 + V} + \lambda^\circ_{\text{Na}} \frac{CV}{V'_0 + V} = \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}} \frac{C_{10}V'_0}{V'_0 + V} + \frac{CV}{V'_0 + V} (\lambda^\circ_{\text{Na}} - \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}})$
$V_{e1} < V < V_{e2}$	
Réaction qui se produit	$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
	$\sigma = + \lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} [\text{Na}^+] + \lambda^\circ_{(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + \lambda^\circ_{(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ $\sigma \approx + \lambda^\circ_{\text{Na}} \frac{CV}{V'_{\text{initial}} + V} + \lambda^\circ_{\text{HC}_2\text{O}_4} \frac{C V'_0 - C(V - V_{e1})}{V'_{\text{initial}} + V} + \lambda^\circ_{\text{C}_2\text{O}_4} \frac{C(V - V_{e1})}{V'_{\text{initial}} + V}$

	$\sigma \approx \lambda^{\circ}_{HC2O4} \frac{C V_0 + CVe1}{V_{initial} + V} + \lambda^{\circ}_{C2O4} \frac{CVe1}{V_{initial} + V}$ $+ \frac{CV}{V_{initial} + V} (\lambda^{\circ}_{Na} - \lambda^{\circ}_{HC2O4} + \lambda^{\circ}_{C2O4})$
	<b>V &gt; Ve2</b> <b>HO- en excès</b>
Réaction qui se produit	<b>HO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → HO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O</b>
	$\sigma = + \lambda^{\circ}_{(Na^+)} [Na^+] + \lambda^{\circ}_{HO} [HO^-] + \lambda^{\circ}_{(C2O4^{2-})} [C_2O_4^{2-}]$ $\sigma \approx + \lambda^{\circ}_{Na} \frac{CV}{V_{initial} + V} + \lambda^{\circ}_{HO} \frac{C(V - Ve2)}{V_{initial} + V} + \lambda^{\circ}_{C2O4} \frac{CaV_0}{V_{initial} + V}$ $\sigma \approx \lambda^{\circ}_{C2O4} \frac{C_a V_0}{V_{initial} + V} - \lambda^{\circ}_{HO} \frac{CV_2}{V_{initial} + V} + \frac{CV}{V_{initial} + V} (\lambda^{\circ}_{Na} - \lambda^{\circ}_{HO})$

**Q10** . Avant tout ajout de soude , le système chimique contenu dans le bécher est caractérisé par la réaction

$$\mathbf{H_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow HC_2O_4^- + H_3O^+ \quad K^{\circ} = 10^{-1,2}}$$

Pour déterminer sa composition il suffit de déterminer son avancement volumique x à l'équilibre et donc d'appliquer la loi d'action des masses à cette réaction , soit

$$\frac{x^2}{(C_{ini} - x)} = K^{\circ}$$

Avec  $C_{ini}$  représentant la concentration avant toute évolution dans la solution contenue dans le bécher :

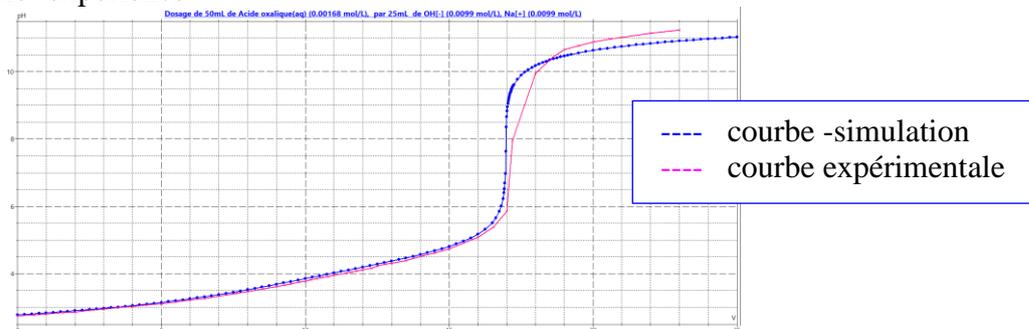
$$C_{ini} = \frac{CV_0}{V_0 + V_{eau}} = \frac{8,5 \cdot 10^{-3} \times 10}{10 + 40} = 1,710 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_{ini} = \frac{CV_0}{V_0 + V_{eau}} = \frac{8,42 \cdot 10^{-3} \times 10}{10 + 40} = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

La résolution de l'équation conduit à  $x = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  et **pH = - log x = 2,77**  
 $x = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  et **pH = - log x = 2,78**

**La valeur expérimentale du pH est pH = 2,7**

**Q13.** Confrontation modèle -expérience



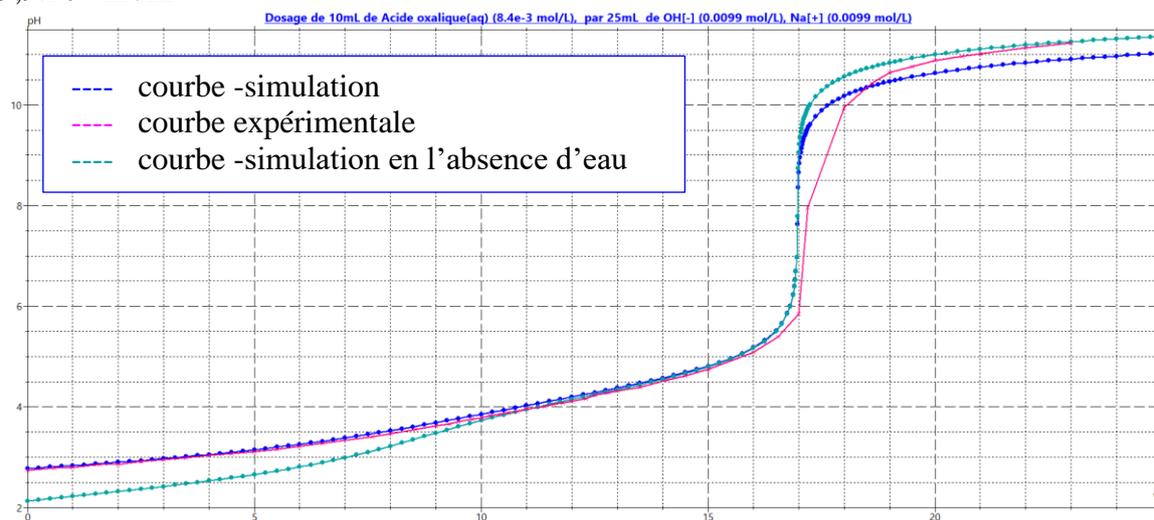
Avant l'équivalence , on a un excellent accord entre simulation et expérience .

Ce n'est plus le cas après l'équivalence , il apparaît qu'il manque quelques points expérimentaux juste après l'équivalence , le volume expérimental est supérieur au  $V_e$  attendu .

A noter : l'absence de point d'inflexion en début de courbe qui confirme le comportement d'acide fort pour la première acidité , on ne peut pas non plus retrouver la valeur de  $pK_{a1}$  sur la courbe . ...

### Influence des 40 mL d'eau

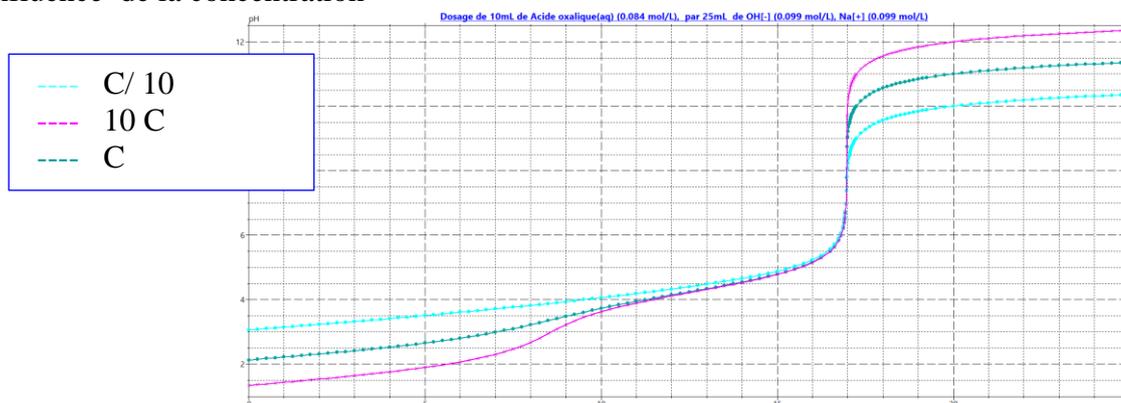
On trace la courbe de titrage dans les conditions : 10 mL de solution d'acide oxalique  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  et  $C_{\text{NaOH}} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$



Observations :

- bien entendu la valeur du volume équivalent n'est pas modifiées
  - la présence d'eau modifie les valeurs des concentrations , ainsi on observe une différence au niveau des valeurs du pH , en particulier au début et en fin du titrage .
  - en l'absence d'eau , la première équivalence est plus marquée , aussi aurait-il été plus judicieux de réaliser le titrage sans eau ... cependant on aurait été confronté à un problème pratique : la difficulté à immerger totalement l'électrode de verre si on n'a que 10 mL de liquide dans le bécher.
- Par ailleurs , l'ajout des 40 mL d'eau peut se justifier ici par l'optimisation du titrage conductimétrique ...

### Influence de la concentration



Observations :

- la diminution de la concentration s'accompagne à la diminution de l'amplitude du saut à la deuxième équivalence , résultat classique connu
- la diminution de la concentration rend de moins en moins visible la première équivalence .