

# Chapitre TRF 07

## Dosages en solution

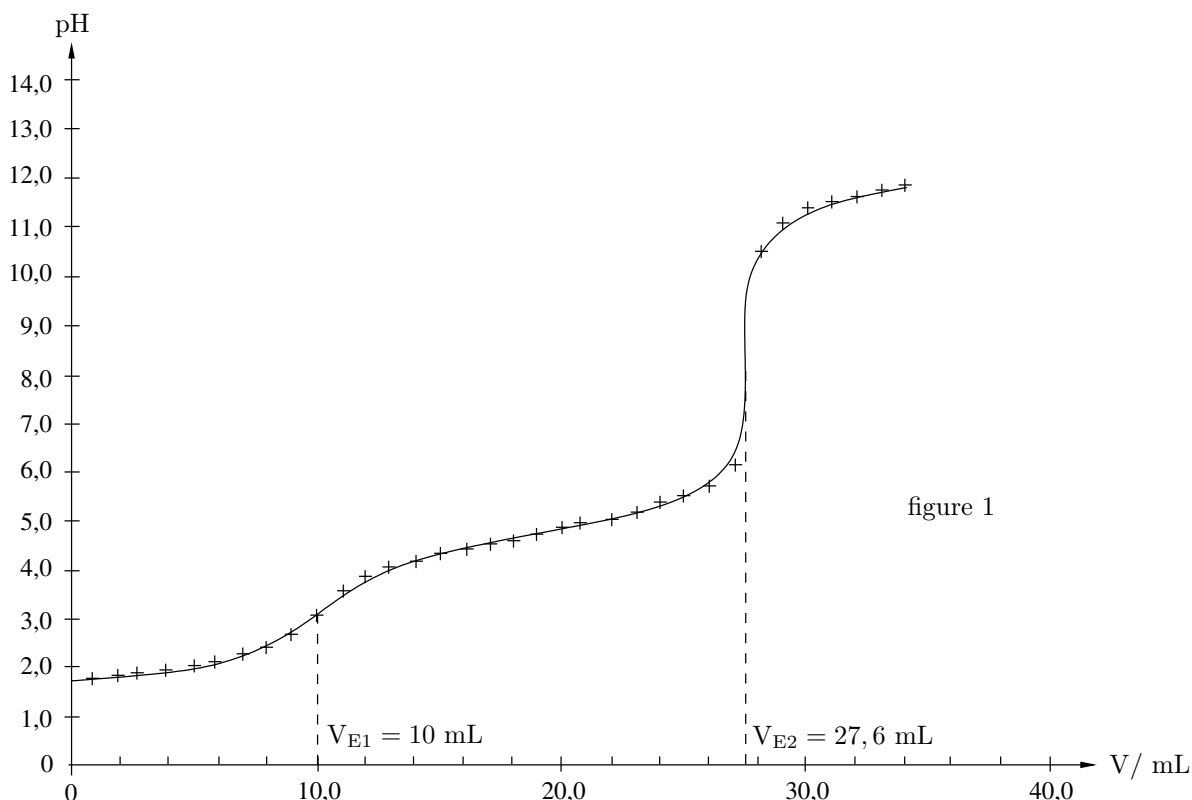
### Enoncés

#### Entraînement 1

##### *Dosage pH-métrie*

On veut réaliser le dosage pH-métrie d'un mélange d'acide fort, l'acide chlorhydrique, de concentration  $C_1$  et d'acide éthanóique ( $K_a = 10^{-4,8} \approx 1,6 \times 10^{-5}$ ) de concentration  $C_2$  par de la soude de concentration  $C_B = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On prélève  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  du mélange et on ajoute  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  d'eau distillée dans un bécher de 150 mL. La figure 1 suivante donne la courbe obtenue à l'issue du dosage.



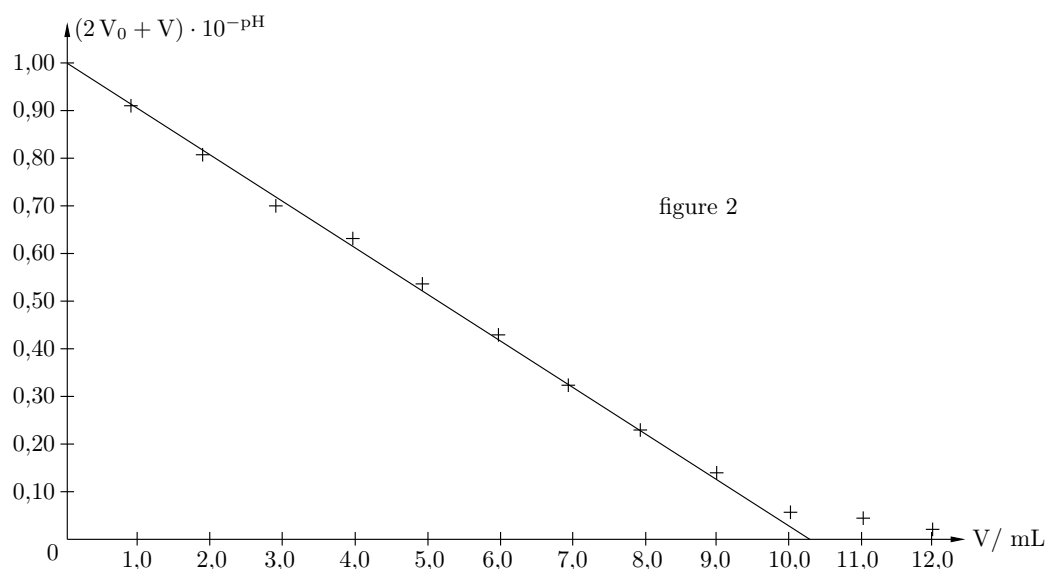
1. Représenter un schéma légendé du montage permettant de réaliser le dosage. On précisera clairement les électrodes utilisées et leur rôle.
2. Expliquer en cinq lignes maximum, pourquoi il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre.
3. Quelles sont les réactions de titrage qui ont lieu au cours de cette expérience? Calculer leur constante d'équilibre.

4. Écrire les relations aux équivalences et en déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .
5. Comment retrouver le pKa de l'acide éthanoïque à partir de la courbe de titrage ?

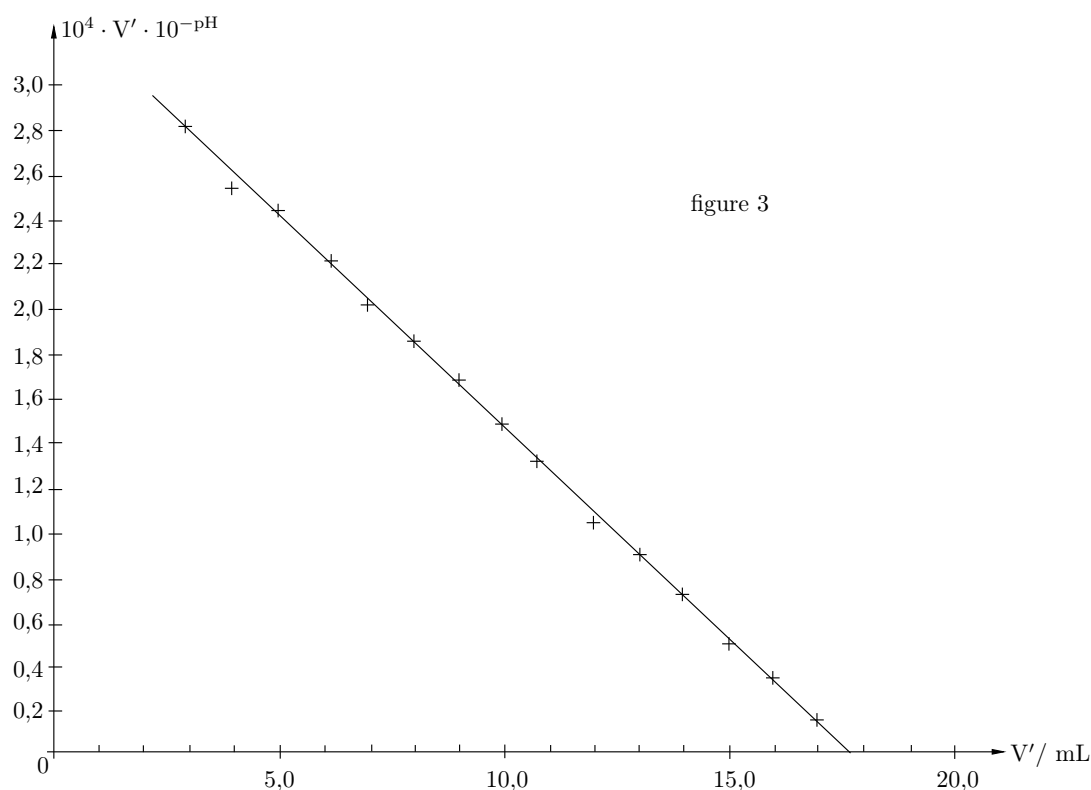
### Méthode de Gran (facultatif)

L'une des difficultés pour obtenir avec précision les concentrations des acides est la détermination précise des volumes équivalents. Le premier saut de pH n'est pas très important ici, le premier volume équivalent est donc assez approximatif. Pour augmenter la précision du dosage on peut linéariser la courbe de pH par la méthode de Gran.

6. Grâce à un tableau d'avancement de la première réaction de dosage avant l'équivalence, déterminer la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour un volume de soude ajouté  $0 < V < V_{E1}$ .
7. Montrer que si l'on trace  $(2V_0 + V) \times 10^{-\text{pH}}$  en fonction de  $V$  on obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses au volume équivalent :  $V = V_{E1}$ . Que représente le coefficient directeur de cette droite ?
8. On a tracé  $(2V_0 + V) \times 10^{-\text{pH}} = f(V)$  sur la courbe suivante. Déterminer le volume équivalent et recalculer la concentration  $C_1$  obtenue.



9. En utilisant un tableau d'avancement de la deuxième réaction de dosage, déterminer pour  $V_{E1} < V < V_{E2}$  la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution.
10. On note  $V' = V - V_{E1}$ . Montrer que la courbe  $V' \times 10^{-\text{pH}}$  en fonction de  $V'$  est une droite qui coupe l'axe des abscisses en  $V' = V_{E2} - V_{E1}$ .
11. Sur la figure 3, on a représenté  $10^4 \times V' \times 10^{-\text{pH}}$  en fonction de  $V'$ . Déterminer  $V_{E2}$  et recalculer la valeur de  $C_2$  correspondante.
12. Quel est l'avantage de la méthode de Gran par rapport à la méthode classique utilisant la courbe du pH en fonction du volume de titrant ?
13. Peut-on déterminer le  $K_a$  de l'acide éthanoïque à partir de la figure 3 ? Si oui, préciser la méthode et donner le résultat obtenu.

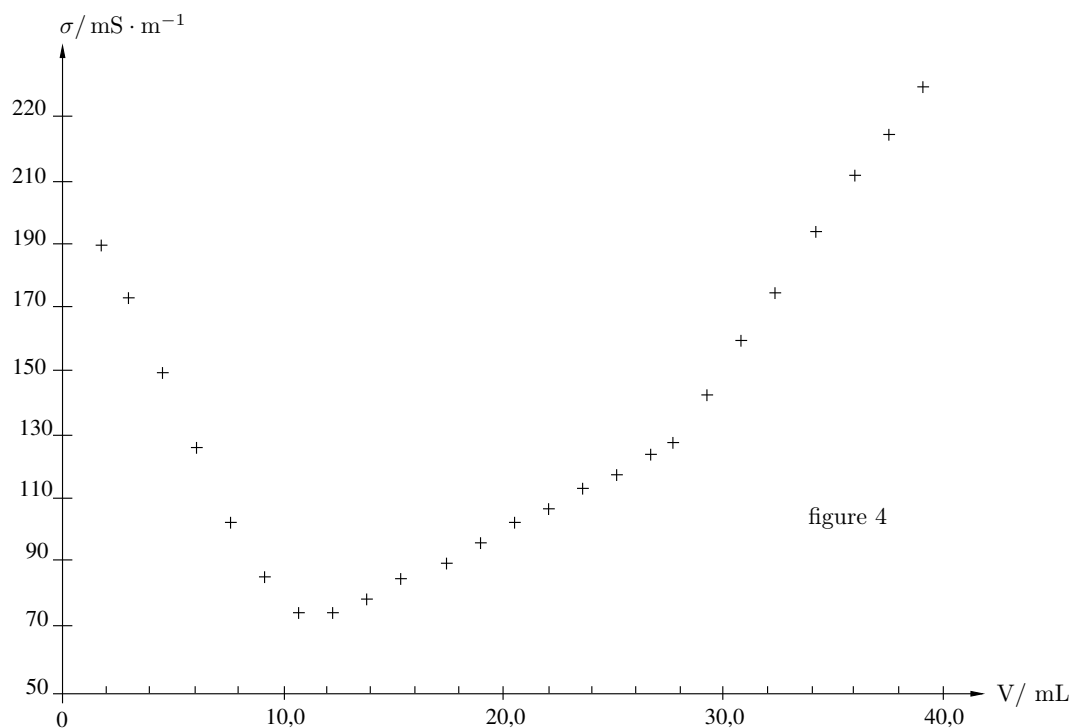


#### Dosage conductimétrique

Une autre méthode expérimentale permettant de réaliser ce dosage est la conductimétrie.

On dose le mélange d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1$  et d'acide éthanóique de concentration  $C_2$  précédé par de la soude à  $C_B = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On prélève  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  du mélange et on ajoute  $V'_0 = 175,0 \text{ mL}$  d'eau distillée dans un bécher de  $250 \text{ mL}$ . La conductivité de la solution en fonction du volume de titrant est représentée sur la courbe de la figure 4 :



14. Déterminer les volumes équivalents  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$  par cette méthode et en déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  obtenues.

15. En vous appuyant sur les conductivités ioniques molaires limites proposées, justifier le signe et les variations des pentes des différentes parties de la courbe de dosage.
16. Quel est l'intérêt d'ajouter un volume  $V'_0$  important d'eau distillée pour réaliser ce dosage ?
17. Quels avantages apporte la conductimétrie par rapport à la pH-métrie ? (précision, nombre de points de mesure, . . .).

On donne les conductivités ioniques molaires limites suivantes :

Ion	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\lambda^\circ$ ( $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	35,0	19,9	5,01	7,63	4,09

### Entraînement 2

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de  $\text{Cl}^-$  et de  $\text{ClO}^-$ . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration  $C_0$  en  $\text{ClO}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  d'un produit commercial.

#### Rappels

On rappelle que le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue.

#### Protocole

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume  $V_{\text{init}}$  de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration connue  $C_1$ . On note  $V_{\text{eq}}$  le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par le changement de couleur.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. L'ion iodate  $\text{IO}_3^-$  est formé au cours de la réaction. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?
2. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?
3. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.
4. Calculer sa constante d'équilibre.
5. Déterminer la concentration  $C_0$  en fonction de  $V_{\text{init}}$ ,  $V_{\text{eq}}$  et  $C_1$ .

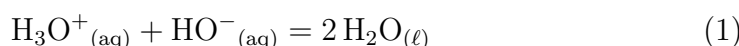
Potentils standard à 25 °C (toutes les espèces sont en solution aqueuse) :

Couple	$\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$	$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$E^\circ$ (V)	1,73	0,54	1,20	0,08

## Corrections

### Entraînement 1

1. *Schéma classique avec agitateur magnétique, bécher, burette et pH-mètre.*  
Les électrodes utilisées sont l'électrode de verre, dont le potentiel est fonction affine du pH, et une électrode de référence, dont le potentiel est connu, comme l'électrode au calomel saturée (ECS).
2. Le pH-mètre mesure une différence de potentiel  $\Delta E$ , fonction affine du pH de la solution  $\Delta E = a\text{pH} + b$ . L'étalonnage consiste à déterminer les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  en mesurant la différence de potentiel pour des solutions tampons, de pH connus.
3. Les réactions mises en jeu lors du titrage ont pour équations :



Constantes d'équilibre associées :

$$K_1^\circ = 10^{\text{p}K_e} = 10^{14,0}$$

$$K_2^\circ = 10^{\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) - \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)} = 10^{14,0-4,8} = 10^{9,2}$$

4. Relations aux équivalences :

$$C_1 V_0 = C_B V_{E1}$$

$$C_2 V_0 = C_B (V_{E2} - V_{E1})$$

Applications numériques :

$$C_1 = \frac{C_B V_{E1}}{V_0} = \frac{0,100 \times 10 \times 10^{-3}}{25,0 \times 10^{-3}} = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_2 = \frac{C_B (V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = \frac{0,100 \times (27,6 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3})}{25,0 \times 10^{-3}} = 0,070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. On sait que  $\text{pH} = \text{p}K_a$  lorsque  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ . Cette situation se produit lorsque la moitié de l'acide éthanoïque initialement présent a réagi, soit  $V = V_{E1} + \frac{V_{E2} - V_{E1}}{2}$ .  
Application numérique :  $V = 10 \times 10^{-3} + \frac{27,6 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3}}{2} = 18,8 \times 10^{-3} \text{ L} = 18,8 \text{ mL}$ .  
Cette valeur est cohérente avec la lecture graphique.
6. Tableau d'avancement avant la première équivalence :

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	=	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
Etat initial	$C_1 V_0$		$C_B V$		Solvant
Etat d'équilibre	$C_1 V_0 - \xi$		$C_B V - \xi$		Solvant

L'état initial considéré est l'état fictif dans lequel le volume  $V$  a été versé mais la réaction ne s'est pas encore produite.

Avant l'équivalence  $\text{HO}^-$  est limitant donc  $\xi = C_B V$ . On en déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{avant } V_{E1}} = \frac{C_1 V_0 - C_B V}{V_0 + V_0 + V}$$

7. On en déduit alors :

$$(2V_0 + V) \times 10^{-\text{pH}} = (2V_0 + V) \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} = \frac{C_1V_0 - C_BV}{C^\circ}$$

L'intersection avec l'axe des abscisses se produit pour  $C_1V_0 - C_BV = 0$  c'est-à-dire  $V = V_{E1}$ . Le coefficient directeur de la droite est  $-\frac{C_B}{C^\circ}$ .

8. Par lecture graphique  $V_{E1} = 10,3 \text{ mL}$ . Alors  $C_1 = \frac{0,100 \times 10,3 \times 10^{-3}}{25,0 \times 10^{-3}} = 0,041 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

9. Tableau d'avancement entre les deux équivalences (en notant  $V' = V - V_{E1}$ ) :

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} =$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
Etat initial	$C_2V_0$	$C_BV'$	0	Solvant
Etat d'équilibre	$C_2V_0 - \xi$	$C_BV' - \xi$	$\xi$	Solvant

Expression de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ \times K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = C^\circ \times K_a \times \frac{C_2V_0 - \xi}{\xi}$$

Entre les deux équivalences c'est toujours  $\text{HO}^-$  le réactif limitant donc  $\xi = C_BV'$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ \times K_a \times \frac{C_2V_0 - C_BV'}{C_BV'}$$

10. On en déduit :

$$V' \times 10^{-\text{pH}} = V' \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} = K_a \times \frac{C_2V_0 - C_BV'}{C_B}$$

$V' \times 10^{-\text{pH}}$  est donc une droite, qui coupe l'axe des abscisses pour  $C_2V_0 - C_BV' = 0$  soit  $V' = \frac{C_2V_0}{C_B} = V_{E2} - V_{E1}$ .

11. Par lecture graphique  $V_{E2} - V_{E1} = 17,6 \text{ mL}$  donc  $V_{E2} = 27,9 \text{ mL}$ . Alors :

$$C_2 = \frac{C_B(V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = \frac{0,100 \times (17,6 \times 10^{-3})}{25,0 \times 10^{-3}} = 0,070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

12. L'avantage de la méthode de Gran est qu'il n'est pas nécessaire de rapprocher les points vers les équivalences, et qu'il n'est pas nécessaire de poursuivre le titrage après la deuxième équivalence.

13. La pente de la droite précédente vaut  $-K_a$  donc la valeur de  $K_a$  peut être obtenue par lecture graphique.

La droite semble passer par les points  $(6,0; 2,2 \times 10^{-4})$  et  $(14,0; 0,8 \times 10^{-4})$ . Alors :

$$K_a = -\frac{0,8 \times 10^{-4} - 2,2 \times 10^{-4}}{14,0 - 6,0} = 1,8 \times 10^{-5}$$

soit une valeur du même ordre de grandeur que celle fournie.

14. En traçant des droites (*faute de meilleure méthode possible compte-tenu des données fournies*) sur chaque intervalle, et en recherchant leurs points d'intersections, on obtient  $V_{E1} = 10,1 \text{ mL}$  et  $V_{E2} = 27,2 \text{ mL}$ . On en déduit :

$$C_1 = \frac{C_BV_{E1}}{V_0} = \frac{0,100 \times 10,1 \times 10^{-3}}{25,0 \times 10^{-3}} = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_2 = \frac{C_B(V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = \frac{0,100 \times (27,2 \times 10^{-3} - 10,1 \times 10^{-3})}{25,0 \times 10^{-3}} = 0,068 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

15. Avant la première équivalence, chaque ion  $\text{HO}^-$  introduit réagit avec un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et est accompagné d'un ion  $\text{Na}^+$ . Donc globalement un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est remplacé par un ion  $\text{Na}^+$ . Compte-tenu des conductivités ioniques molaires limites, la conductivité va donc légèrement diminuer.

Entre les deux équivalences, chaque ion  $\text{HO}^-$  introduit réagit avec une molécule neutre  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  pour former un ion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , et est accompagné d'un ion  $\text{Na}^+$ . Donc globalement le milieu gagne un ion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et un ion  $\text{Na}^+$ , la conductivité augmente.

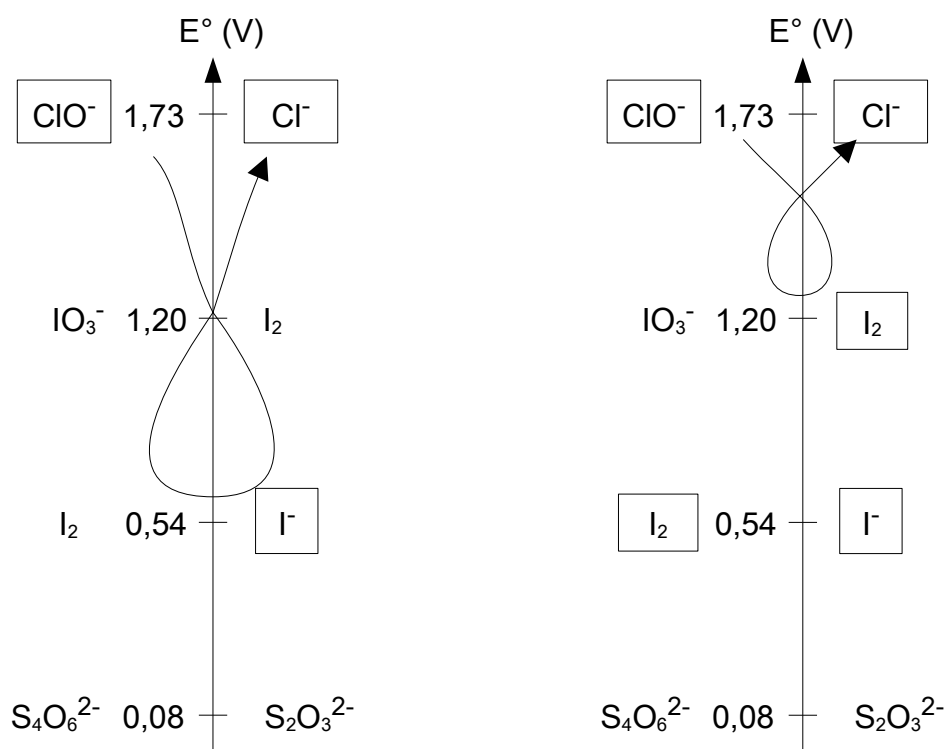
Après la deuxième équivalence, chaque ion  $\text{HO}^-$  introduit ne réagit pas, et est accompagné d'un ion  $\text{Na}^+$ . La conductivité augmente. Comme la conductivité ionique molaire limite de l'ion  $\text{HO}^-$  est plus élevée que celle de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , la conductivité augmente plus fortement que dans l'intervalle précédent.

16. L'ajout d'un grand volume d'eau initialement permet de négliger la dilution au cours du titrage, donc évite le calcul d'une conductivité corrigée.

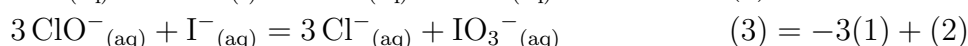
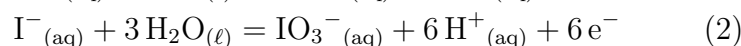
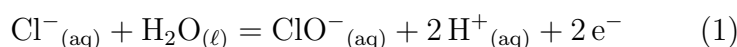
17. La conductimétrie permet de ne pas avoir à rapprocher les points vers les équivalences. En outre il n'y a pas le problème de la faible hauteur de saut rencontrée ici en pH-métrie.

### Entraînement 2

1. Une prévision simple, ci-dessous laisse penser que l'ion iodure serait oxydé en diiode.

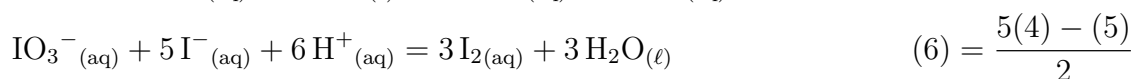
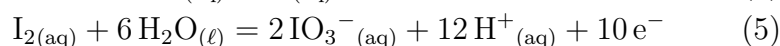


Néanmoins l'énoncé indique la formation de l'ion  $\text{IO}_3^-$ , issu de l'oxydation du diiode formé. Le couple considéré sera donc  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ .

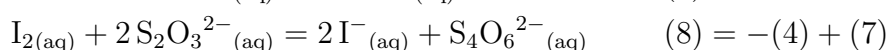
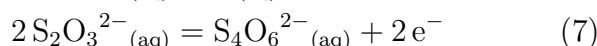
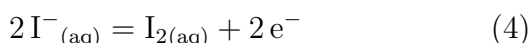


L'ion iodure est introduit en excès pour que la totalité des ions  $\text{ClO}^-$  réagisse, afin d'avoir une relation entre la quantité de matière d'ion iodate formée, qui sera déterminée grâce au dosage ultérieur, et la quantité de matière d'ion hypochlorite initialement présente.

2. L'apparition de la couleur jaune montre la formation de diiode, par une réaction de médiamutation (ou rétro-dismutation) :



3. Equation de la réaction de titrage :



4. Constante d'équilibre à 25 °C :

$$K^\circ = 10^{\frac{n_{\text{ech.}}}{0,06} (E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}))} = 10^{\frac{2}{0,06}(0,54-0,08)} = 10^{15,3}$$

5. On a les relations suivantes, toutes les réactions étudiées étant considérées totales :

$$n(\text{ClO}^- \text{ prélevé}) = \frac{C_0}{100} V_{\text{init}}$$

$$n(\text{IO}_3^- \text{ formé par la réaction (3)}) = \frac{1}{3} n(\text{ClO}^- \text{ prélevé})$$

$$n(\text{I}_2 \text{ formé par la réaction (6)}) = 3n(\text{IO}_3^- \text{ formé par la réaction (3)})$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ versé à l'équivalence}) = 2n(\text{I}_2 \text{ formé par la réaction (6)})$$

soit finalement :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ versé à l'équivalence}) = 2 \times 3 \times \frac{1}{3} \times \frac{C_0}{100} V_{\text{init}}$$

$$\Leftrightarrow C_1 V_{\text{éq}} = \frac{C_0}{50} V_{\text{init}}$$

$$\Leftrightarrow C_0 = 50 \frac{C_1 V_{\text{éq}}}{V_{\text{init}}}$$