

L7 : Réponses

1) Prenons le problème différemment en considérant qu'il s'agit du dosage d'un volume V_2 de solution de H_3PO_4 décimolaire par de la soude également décimolaire, dosage que l'on veut interrompre lorsque $pH = 8$ pour une valeur V_1 du volume versé V .

On peut donner quelques valeurs approchées relatives à cette courbe de titrage :

Volume versé V	0	$\frac{1}{2} V_2$	V_2	$\frac{3}{2} V_2$	$2 V_2$	$\frac{5}{2} V_2$
pH	$\sim 1,6$	$\sim 2,2$	$\sim 4,7$	7,2	$\sim 9,7$	$\sim 12,3$

En fait, pour $\frac{1}{2} V_2$, le pH est légèrement supérieur à 2,2 et, pour $\frac{5}{2} V_2$, le pH est nettement inférieur à 12,3. On voit donc que V_1 est compris entre $\frac{3}{2} V_2$ et $2 V_2$ et que le dosage doit être arrêté au cours du dosage de $H_2PO_4^-$ (en HPO_4^{2-}).

On peut ainsi remplacer le système initial $\{H_3PO_4 : CV_2, OH^- : CV_1\}$ par le système équivalent suivant (en s'arrêtant en $V = V_2$), puisque l'on sait que $V_1 > V_2$: $\{H_2PO_4^- : CV_2, OH^- : C(V_1 - V_2)\}$.

Il suffit maintenant de faire le bilan de la deuxième réaction de dosage sachant que OH^- est en défaut :

$H_2PO_4^-$	+	HO^-	=	HPO_4^{2-}	+	H_2O
CV_2		$C(V_1 - V_2)$		0		
$CV_2 - C(V_1 - V_2) = C(2V_2 - V_1)$		~ 0		$C(V_1 - V_2)$		

$$K_{a2} = 10^{-7,2} = 10^{-8} (V_1 - V_2) / (2V_2 - V_1)$$

Comme $V_1 + V_2 = 1000$ mL, on en déduit : $V_1 = 651$ mL et $V_2 = 349$ mL.

2) H_2SO_4 étant un acide fort, le système est équivalent à $\{H_3O^+ : C, HSO_4^- : C\}$; le bilan relatif à la RPP s'écrit :

HSO_4^-	+	H_2O	=	SO_4^{2-}	+	H_3O^+
C				0		C
$C - x$				x		$C + x$

On a donc un système de deux équations : $C + x = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-1,9} = 10^{-2} \frac{x}{C - x}$;

d'où, $x = 3,58 \cdot 10^{-3}$ et $C = 6,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) H_2SO_4 est un acide fort dans l'eau donc se dissocie totalement en HSO_4^- et H_3O^+ ; le système contient donc initialement : $\{H_3O^+ : C_1, HSO_4^- : C_1, H_2SO_3 : C_2\}$. Etant donnés les pK_a , sur la première partie du dosage, on dose simultanément H_3O^+ , HSO_4^- et la première acidité de H_2SO_3 ; d'où : $CV_{e1} = (2 C_1 + C_2)V_0$.

Sur la deuxième partie, on ne dose que HSO_3^- ($HSO_3^- + OH^- = SO_3^{2-} + H_2O$) ; d'où la relation :

$C(V_{e2} - V_{e1}) = C_2 V_0$. Ces deux équations conduisent à $C_1 = 0,0218$ et $C_2 = 0,0275 \text{ mol.L}^{-1}$.

4) L'état initial est équivalent à l'état suivant : $\{Fe(CN)_6^{4-} : 0,5/6, Fe^{2+} : 0,1/6, H^+ : 0,1 \text{ mol.L}^{-1}\}$.

A partir de là, la seule réaction susceptible de se produire est : $Fe(CN)_6^{4-} + 6 H^+ = Fe^{2+} + 6 HCN$ de constante $K = (10^{-24})(10^{9,2})^6 = 10^{31,2}$ qui est quantitative d'où $Fe(CN)_6^{4-} : 0,4/6, H^+ = \varepsilon \approx 0, Fe^{2+} : 0,2/6, HCN : 0,1$. On détermine la (faible) concentration de H^+ à l'aide de la loi de Guldberg et Waage : $10^{31,2} = (0,1)^6 (0,2/6) / \varepsilon^6 (0,4/6)$ d'où $\varepsilon = 10^{-6,25} \text{ mol.L}^{-1}$ et $pH = 6,25$.

5) a) $Ni^{2+} + H_2Y^{2-} = 2 H^+ + NiY^{2-}$ de constante $K^\circ = \beta \times Ka_3 \times Ka_4 = 10^{1,8}$. Si on suppose la réaction quantitative, alors on a : $Ni^{2+} : 0,01 ; H_2Y^{2-} : \varepsilon ; H^+ : 0,02 ; NiY^{2-} : 0,01$; on calcule $\varepsilon = 10^{-5,2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) On commence par doser H^+ : $H^+ + HO^- = H_2O$; $V_{e1} = 4$ mL puis on précipite l'excès de Ni^{2+} : $Ni^{2+} + 2 HO^- = Ni(OH)_2(s)$; $V_{e2} = 8$ mL. On vérifie que les dosages sont bien successifs en calculant par exemple le pH de début de précipitation de $Ni(OH)_2$: $pH = 7,9$ (le dosage de H^+ est bien terminé).

Remarque : il n'y a pas de 3^{ème} réaction de dosage car la réaction $NiY^{2-} + 2 HO^- = Ni(OH)_2(s) + Y^{4-}$ a une constante de $1/\beta K_s = 10^{-4}$.

6) a) Équation de la réaction de dosage : $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2 \text{CH}_3\text{CO}_2^- = \text{CuY}^{2-} + 2 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de constante $K = \beta_1 \times K_{a3} \times K_{a4} \times (1/K_a)^2 = 10^{11,8}$; sans le tampon, on aurait : $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = 2 \text{H}^+ + \text{CuY}^{2-}$ de constante $K' = \beta_1 \times K_{a3} \times K_{a4} = 10^{2,2}$ qui n'est peut être pas assez quantitative.

b) Concentration initiale des ions Cu^{2+} : $C_0 = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

c) Avant l'équivalence, $E_{\text{Cu}} = 302 + 29,5 \log (12,6 - V) - 29,5 \log (100 + V)$, V étant en mL ; après l'équivalence, $E_{\text{Cu}} = 24 - 29,5 \log (V - 12,6)$; on voit qu'il y a une chute de l'ordre de 300 mV.

7) Du premier dosage, on déduit $C_0 = 0,0912 \text{ mol.L}^{-1}$; dans le deuxième dosage, le mélange initial contient : $\text{HO}^- : C_0V_0 - 2n$ et $\text{CO}_3^{2-} : n$ (où n est la quantité de CO_2 « dissous » dans les 25 mL de soude) ; en V_{e1} , on a dosé HO^- et la première basicité de CO_3^{2-} soit $C(V_{e1} - 2n) + n = C_0V_0 - 2n$ d'où $n = 0,52 \text{ mmol}$; entre V_{e1} et V_{e2} , on dose les HCO_3^- soit $C(V_{e2} - V_{e1}) = n$; on trouve $n = 0,59 \text{ mmol}$. La différence vient certainement de l'imprécision sur V_{e1} car le palier de dosage de CO_3^{2-} se trouve vers $\text{pH} = 10,3$ et la zone de virage de la phénolphtaléine est vers 8-10.

8) Dosages de la glycine

A) Étude de la glycine en solution aqueuse

On note $\text{H}_2\text{A}^+ : \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $\text{HA}^{+-} : \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ (appelé amphion ou zwitterion) et $\text{A}^- : \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

a) Diagramme de prédominance :

H_2A^+	AH^{+-}	A^-
2,3	9,6	pH

b) pH d'une solution aqueuse de glycine de concentration égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$: On raisonne sur la RP : $2 \text{AH}^{+-} = \text{H}_2\text{A}^+ + \text{A}^-$ de constante $K^\circ = K_{a2}/K_{a1} = 10^{-7,3}$; cette réaction montre que $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$ qui s'écrit aussi $[\text{AH}^{+-}]^2/K_{a1} = [\text{AH}^{+-}][K_{a2}/b]$ soit $b^2 = K_{a1}K_{a2}$ ou $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ et $\text{pH} = 6,0$ (5,95). On vérifie que la RPS ($\text{HA}^{+-} = \text{H}^+ + \text{A}^-$) a un avancement négligeable devant $[\text{A}^-]$ ($10^{-5,95} \ll 10^{-4,65}$) et ainsi n'invalide pas l'égalité $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$.

B) Étude du dosage d'une solution aqueuse de glycine

a) Dosage de S par une solution d'acide chlorhydrique : $\text{AH}^{+-} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{A}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (constante $1/K_{a1} = 10^{2,3}$).

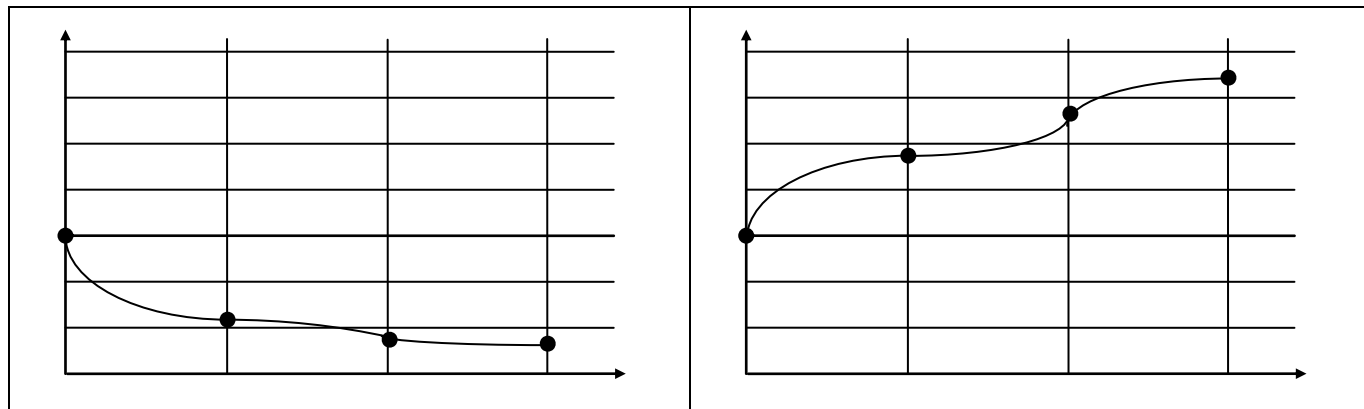
Dosage de S par une solution d'hydroxyde de sodium : $\text{AH}^{+-} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ (constante $1/K_{b2} = 10^{4,4}$).

b) Electrodes utilisées : électrode de verre et ECS : $\text{Pt(s)} \mid \text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl(s)} \parallel$.

c) Valeurs du pH en quelques points :

V (mL)	0	5	10	15	V (mL)	0	5	10	15
pH	6,0	2,3	1,7	1,3	pH	6,0	9,6	11,3	12,7
Dosage par HCl					Dosage par NaOH				

D'où les courbes suivantes :



Le saut de pH est visible dans le 2^{ème} cas et peut-être exploitable ce qui n'est pas le cas dans le 1^{er} titrage.

C) Dosage de la glycine « acidifiée »

a) Espèces majoritaires avant l'ajout d'hydroxyde de sodium : essentiellement H_3O^+ et H_2A^+ ; en effet, il s'est produit la réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HA}^{+-} = \text{H}_2\text{A}^+ + \text{H}_2\text{O}$ et H_3O^+ est en excès.

b) Sur la 1^{ère} partie, on dose simultanément les deux acides (le $\text{p}K_{a1} = 2,3$ est trop faible pour que H_2A^+ soit dosé séparément) : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{A}^+ + \text{HO}^- = \text{HA}^{+-} + \text{H}_2\text{O}$; sur la 2^{ème} partie, on dose la deuxième acidité : $\text{HA}^{+-} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$.

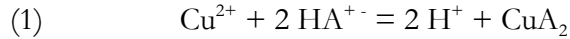
c) Il a fallu 14 mL de soude à 1 mol.L^{-1} pour doser H_3O^+ restant et H_2A^+ (dont la quantité est celle de H_3O^+ consommé) d'où $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduit}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant}} + n(\text{H}_2\text{A}^+)_{\text{dosé}} = n = 14 \text{ mmol}$.

d) La glycine est dosée entre V_{e1} et V_{e2} ; on a donc la même allure et la même mauvaise précision sur V_{e2} .

D) Dosage d'une solution aqueuse de glycine réalisé en présence de Cu^{2+}

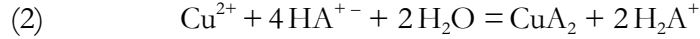
a) Le ligand A^- est qualifié de bidentate ou bidentate.

b) On pourrait penser qu'il suffit de « déprotonner » HA^{+-} en A^- qui réagit « aussitôt » avec Cu^{2+} et, ainsi, écrire la réaction suivante :



dont la constante vaut : $K_1 = \beta \times (\text{Ka}_2)^2 = 10^{15,4} \times (10^{-9,6})^2 = 10^{-3,8}$. Cette réaction permet de comprendre la diminution du pH.

Mais, en fait, la réaction (1) n'étant pas quantitative, il reste de HA^{+-} et les H^+ formés se retrouvent dans un milieu contenant la base HA^{+-} et réagissent avec elle ; d'où le bilan (2) suivant :



de constante $K_2 = \beta \times (\text{Ka}_2 / \text{Ka}_1)^2 = 10^{15,4} \times (10^{2,3-9,6})^2 = 10^{0,8}$; cette réaction permet également de comprendre la diminution de pH puisque le rapport $[\text{HA}^{+-}] / [\text{H}_2\text{A}^+]$ diminue et $\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log([\text{HA}^{+-}] / [\text{H}_2\text{A}^+])$ également. Même si cette réaction n'est pas tout à fait quantitative, elle sera déplacée dès qu'on ajoute la soude (consommation de H_2A^+ et production de HA^{+-}).

c) Sur la 1^{ère} partie, les réactions de dosage sont : $\text{H}_2\text{A}^+ + \text{HO}^- = \text{HA}^{+-}$ ($10^{11,7}$) et au fur et à mesure que HA^{+-} est produit : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{HA}^{+-} + 2 \text{HO}^- = \text{CuA}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($10^{24,2}$) ;

$V_{e1} \times C = C_0 \times V_0$ d'où $C_0 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Remarque : On peut aussi raisonner sur la réaction (1) qui permet mieux de comprendre que les HO^- va juste réagir avec les H^+ venant de la déprotonation de HA^{+-} .

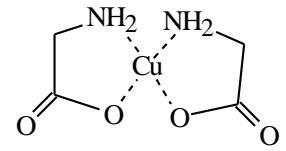
d) Sur la deuxième partie de la courbe, on dose l'excès de Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{HO}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Les Cu^{2+} sont donc dosés entre 0 et $V_{e2} = 14 \text{ mL}$, d'où $n^2 = 7 \text{ mmol}$.

e) En $V = 8 \text{ mL}$, il reste 3 mmol de Cu^{2+} d'où $[\text{Cu}^{2+}] = 3/108 \approx 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et comme le pH de début de précipitation est de 5,7, on en déduit que $K_s = 2,8 \cdot 10^{-2} \times (10^{-8,3})^2 \approx 7 \cdot 10^{-19}$.

f) Oui, même si le saut de pH permettant de mesurer V_{e1} n'est pas plus important que précédemment, la présence du point anguleux et du palier de précipitation (plus plat) améliore la précision.

Remarque : Il y a certainement une troisième partie dans ce dosage puisque la précipitation peut provoquer la « décomplexation » de CuA_2 suivant la réaction (quantitative) :



Représentation du complexe