

**TD n°4 – CORRECTION
AQ4 – LES DOSAGES**

Correction Exercice AQ4-1 : Dosage de la caféine dans une tasse de thé (Agro Véto TB 2010)

1.

Pour réaliser la solution S_0 , on pèse **50 mg de caféine** que l'on introduit dans une **fiole jaugée de 1 L**. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

2.

La solution S_4 est diluée 10 fois par rapport à la solution S_0 .

On prélève **10 mL de S_0 avec une pipette jaugée de 10 mL**. On les introduit dans une **fiole jaugée de 100 mL**. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

3.

On mesure l'absorbance d'une solution avec un **spectrophotomètre**.

4.

Le spectre réalisé entre 200 et 320 nm correspond au domaine des **ultraviolets**.

5.

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$$

A : absorbance (sans unité)

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

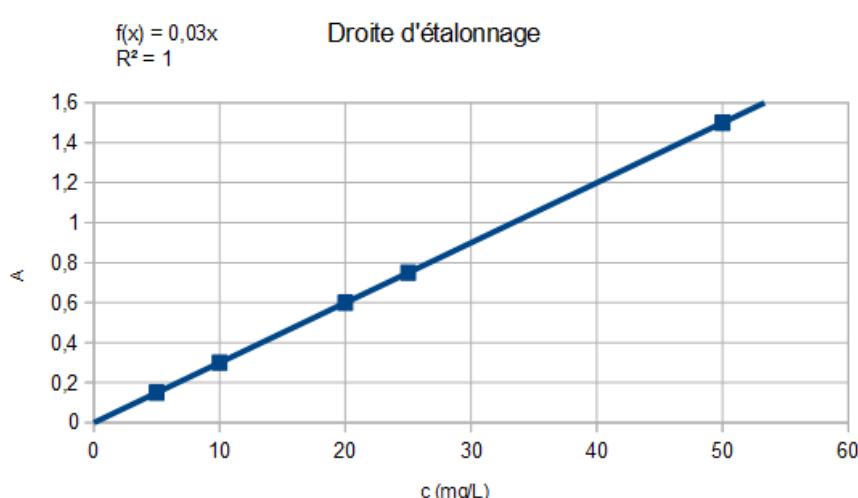
ℓ : longueur de la cuve (cm)

c : concentration de l'espèce qui absorbe ($mol \cdot L^{-1}$)

6.

En se plaçant au maximum d'absorption, on a la **meilleure sensibilité**.

7.



On obtient $A = 0,03 \cdot c$.

Pour la solution inconnue diluée 20 fois, $A = 0,45$ soit $c = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donc pour la tasse de thé, $c = 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

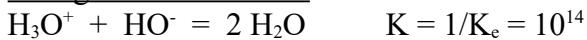
8.

$$m = c \cdot v = 300 \times 0,2 = 60$$

En buvant la tasse, on ingère **60 mg de caféine**.

Correction Exercice AQ4-2 : Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique

Dosage de la solution S



à l'équivalence $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HO}^-)$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}} \cdot V_{\text{essai}} = [\text{HO}^-] \cdot V_e$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}} = 0,1 \times 12,1 / 10 = 0,121 \text{ mol.L}^{-1}$$

La solution S a été diluée 100 fois par rapport à la solution initiale.

$$\text{D'où } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{bouteille}} = 12,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

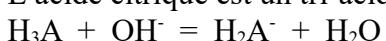
Utilisation des données de l'étiquette

1 L de solution pèse 1,19 kg (utilisation de la densité)
celui-ci contient 37 % en masse de HCl soit 0,440 kg
ce qui correspond à $440/36,5 = 12,1 \text{ mol}$

Les indications de l'étiquette sont donc correctes.

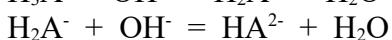
Correction Exercice AQ4-3 : Dosage de l'acide citrique

L'acide citrique est un tri-acide :



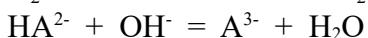
$$\log K_1 = pK_e - pK_{a1} = 10,9$$

$$K_1 = 10^{+10,9}$$



$$\log K_2 = pK_e - pK_{a2} = 9,2$$

$$K_2 = 10^{+9,2}$$



$$\log K_3 = pK_e - pK_{a3} = 7,6$$

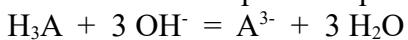
$$K_3 = 10^{+7,6}$$

$K_1/K_2 = 10^{+1,7} < 10^2$ Les deux premières acidités sont dosées simultanément

$K_2/K_3 = 10^{+1,6} < 10^2$ Les 2^{ème} et 3^{ème} acidités sont aussi dosées simultanément.

Les trois acidités sont dosées simultanément.

Ceci est confirmé par l'unique saut de pH.



à l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{A})/1 = n(\text{OH}^-)/3$

$$n(\text{H}_3\text{A}) = C \cdot V_e / 3 = 0,20 \times 10 \cdot 10^{-3} / 3 = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol (dans 2 mL de jus)}$$

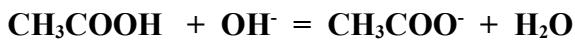
Donc dans 60 mL, $n(\text{H}_3\text{A}) = 30 \times 6,67 \cdot 10^{-4} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$m(\text{H}_3\text{A}) = n(\text{H}_3\text{A}) \cdot M(\text{H}_3\text{A}) = 2,0 \cdot 10^{-2} \times 192 = 3,84 \text{ g}$$

Dans 60 mL de jus de citron, il y a 3,84 g d'acide citrique soit une concentration massique de 64 mg.mL⁻¹.

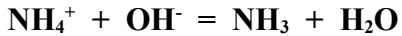
Correction Exercice AQ4-4 : Dosage d'un mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_4^+$

1.



$$\log K_1 = pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - 4,8 = 9,2$$

$$K_1 = 10^{+9,2}$$



$$\log K_2 = pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) - pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 14 - 9,2 = 4,8$$

$$K_2 = 10^{+4,8}$$

2.

$$K_1/K_2 = 10^{+4,4} > 10^{+4}$$

Les deux acides sont dosés successivement, d'abord CH_3COOH puis NH_4^+ (car $K_1 > K_2$).

3.

à la 1^{ère} équivalence : $n(\text{OH}^-) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$

$$c \cdot v_{e1} = c_1 \cdot V$$

$$c_1 = 0,10 \times 5,0 / 100$$

$$c_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

à la 2^{ème} équivalence : $n(\text{OH}^-) = n(\text{NH}_4^+)$

$$c \cdot (v_{e2} - v_{e1}) = c_2 \cdot V$$

$$c_2 = 0,10 \times 7,5 / 100$$

$$c_2 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.

Domaine $0 < v < v_{e1}$

On introduit Na^+ et OH^- . OH^- consomme CH_3COOH pour former CH_3COO^- .

Tout revient à ajouter progressivement Na^+ et CH_3COO^- . La conductivité augmente.

Domaine $v_{e1} < v < v_{e2}$

On introduit Na^+ et OH^- . OH^- consomme NH_4^+ pour former NH_3 .

Tout revient à ajouter Na^+ et à enlever NH_4^+ . Comme $\Lambda^\circ(\text{Na}^+) < \Lambda^\circ(\text{NH}_4^+)$, la conductivité diminue.

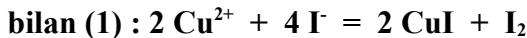
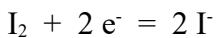
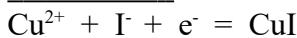
Domaine $v > v_{e2}$

On introduit Na^+ et OH^- , la conductivité augmente.

Comme $\Lambda^\circ(\text{OH}^-) > \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, la conductivité augmente plus que dans le premier domaine.

Correction Exercice AQ4-5 : Dosage indirect des ions Cu²⁺

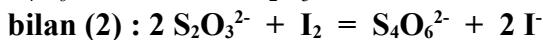
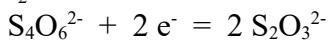
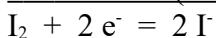
1^{ère} réaction :



$$\log K^{\circ}_1 = 2/0,06.(E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) - E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-))$$

$$\log K^{\circ}_1 = 8,7 \quad K^{\circ}_1 = 10^{+8,7} \quad \text{la réaction est totale}$$

2^{ème} réaction (réaction de dosage) :



$$\log K^{\circ}_2 = 2/0,06.(E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^{\circ}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))$$

$$\log K^{\circ}_2 = 17,7 \quad K^{\circ}_2 = 10^{+17,7} \quad \text{la réaction est totale}$$

La réaction (1) est totale, on introduit I⁻ en excès de manière à ce que la totalité de Cu²⁺ réagisse (Cu²⁺ est alors le réactif limitant)

$$n(\text{Cu}^{2+})/2 = n(\text{I}_2)/1$$

On réalise un dosage **indirect**.

Cu²⁺ n'est pas directement dosé. On crée I₂ qui, lui, est dosé par le thiosulfate.
à l'équivalence de (2) : n(S₂O₃²⁻)/2 = n(I₂)/1

$$n(\text{Cu}^{2+})/2 = n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

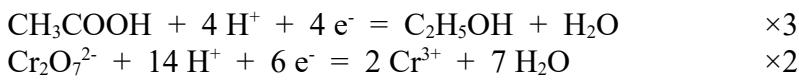
$$[\text{Cu}^{2+}] \cdot V = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_E$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,40 \times 12,4 / 20$$

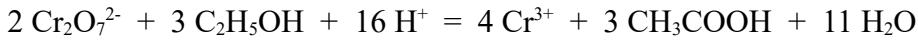
$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$$

Correction Exercice AQ4-6 : Dosage en retour de l'éthanol (CCP PSI 2011)

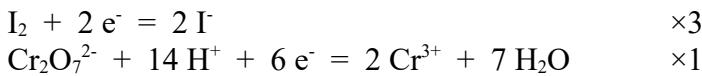
1.1.



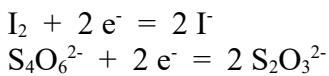
1.2.



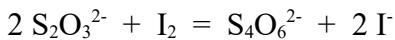
2.



3.1.



3.2.

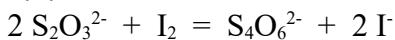


4.1.

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = c.v = 2,38 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3}$$

$$\mathbf{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

4.2.



$$\text{à l'équivalence : } n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2 = n(\text{I}_2) \quad n(\text{I}_2) = 5,00 \cdot 10^{-2} \times 15 \cdot 10^{-3} / 2$$

$$\mathbf{n(\text{I}_2) = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

4.3.

Le diiode formé provient de : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$

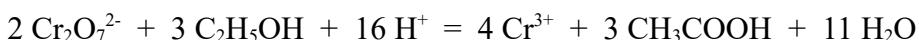
cette réaction est totale et consomme des ions dichromate : $n(\text{I}_2)/3 = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

elle consomme donc $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Ce sont les ions dichromate restant.

L'éthanol est consommé une partie des ions dichromate.

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{alcool}} = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 - n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$



$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{alcool}}/2 = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/3$$

$$\mathbf{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

4.4.

Masse molaire de l'éthanol : $2 \times 12 + 1 \times 16 + 6 \times 1 = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

Dans 10 mL, il y a $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'éthanol, soit $m = 7,82 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

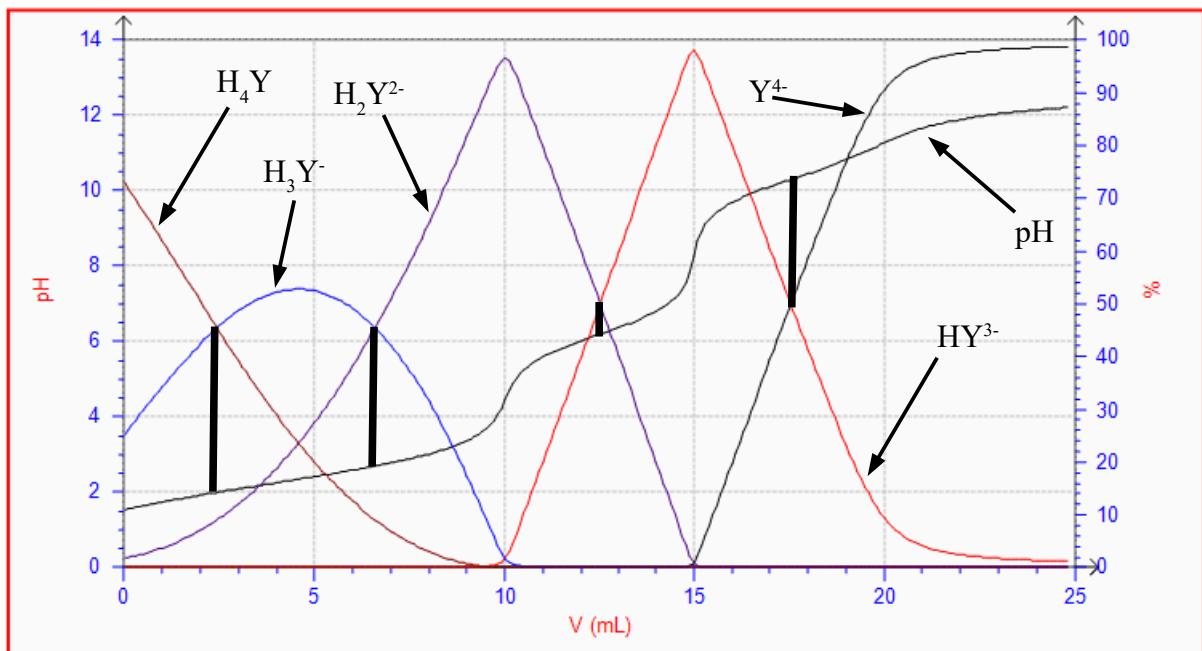
La concentration molaire vaut donc $c_m = 7,82 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3} = 0,782 \text{ g.L}^{-1}$

$$\mathbf{c_m = 782 \text{ mg.L}^{-1} > 500 \text{ mg.L}^{-1}}$$

L'automobiliste est donc en infraction.

Correction Exercice AQ4-7 : Dosage de l'EDTA H₄Y

1.



2.

A chaque intersection des courbes acide/base conjugués on a $\text{pH} = \text{pK}_a$.

On lit alors :

$$\text{pK}_{a1} = 2,0 ; \text{pK}_{a2} = 2,4 ; \text{pK}_{a3} = 6,2 ; \text{pK}_{a4} = 10,2.$$

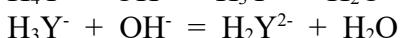
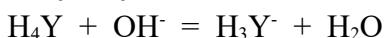
3.

Un tétraacide (H_4Y) peut présenter jusqu'à quatre sauts de pH régulièrement espacés.

On observe deux sauts de pH à 10 et 15 mL.

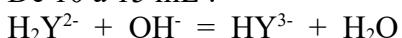
Les deux premières acidités sont dosées simultanément car pK_{a1} et pK_{a2} sont proches.

De 0 à 10 mL :



La 3^{ème} acidité est dosée seule (pK_{a3} est bien séparé de pK_{a2} et pK_{a4}).

De 10 à 15 mL :

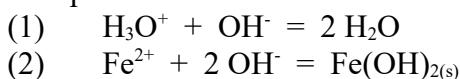


La 4^{ème} acidité n'est pas dosée car trop faible, il n'y a pas de saut à 20 mL.

Correction Exercice AQ4-8 : Titrage d'un mélange de cations

1.

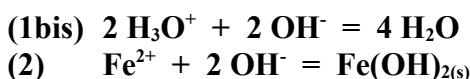
Il se produit :



$$K_1 = 1/K_e = 10^{+14}$$

$$K_2 = 1/K_s = 10^{+15,1}$$

Pour savoir quelle réaction se produit en premier, il est nécessaire d'abord la même stœchiométrie pour l'espèce commune (OH^-) pour comparer les constantes d'équilibre.



$$K_{1\text{bis}} = K_1^2 = 10^{+28}$$

$$K_2 = 1/K_s = 10^{+15,1}$$

$$K_{1\text{bis}}/K_2 = 10^{+12,9} > 10^4$$

donc les deux réactions se déroulent successivement, (1bis) en premier, (2) ensuite.

2.

A la 1^{ère} équivalence : $n(\text{OH}^-)_{\text{versé}}/1 = n(\text{H}_3\text{O}^+)/1$

$$c_v v_e = c_1 V_0$$

$$c_1 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

A la 2^{ème} équivalence : $n(\text{OH}^-)_{\text{versé}}/2 = n(\text{Fe}^{2+})/1$

$$c_v (V_e - V_{e1})/2 = c_2 V_0$$

$$c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

3.

Un point anguleux (ici noté A) est caractéristique de l'apparition d'un précipité, ici $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$.

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}]_A \cdot [\text{OH}^-]_A^2$$

$$\text{pH}_A = 7,0 \text{ soit } \text{pOH}_A = 7,0 \text{ d'où } [\text{OH}^-]_A = 10^{-7,0} \text{ mol.}$$

En A, il n'y a qu'un grain de précipité donc le fer est sous forme de Fe^{2+} .

Pour calculer les concentrations en A, il est nécessaire de tenir compte de la dilution engendrée par l'ajout de 2,5 mL de solution titrante.

$$[\text{Fe}^{2+}]_A = c_2 \cdot V_0 / (V_0 + V_A) = 0,080 \text{ mol.L}^{-1} \quad (V_A = 10,0 + 2,5 = 12,5 \text{ mL})$$

$$K_s = 8,0 \cdot 10^{-16} \text{ soit } \text{pK}_s = 15,1 \text{ (en accord avec la valeur de l'énoncé).}$$