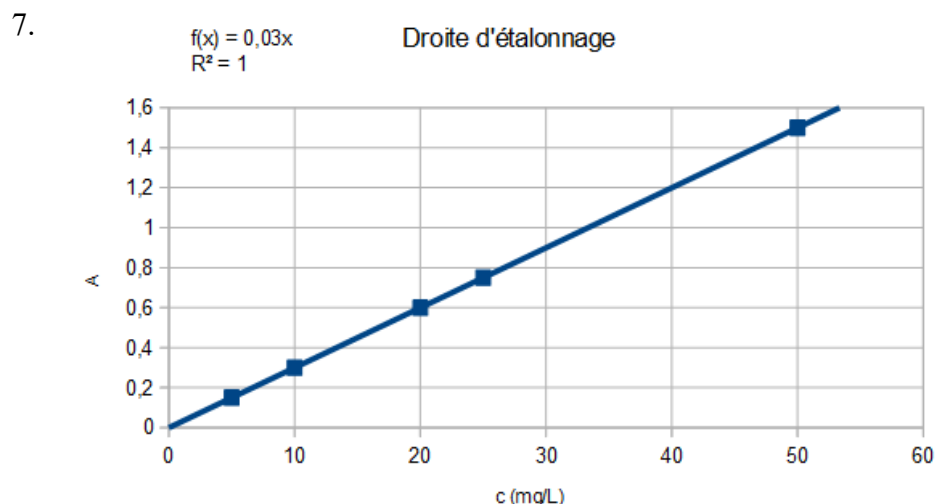


| |
|--|
| TD n°4 – CORRECTION AQ4 – LES DOSAGES |
|--|

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

1.
Pour réaliser la solution S_0 , on pèse **50 mg de caféine** que l'on introduit dans une **fiolle 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 **fiolle 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 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 ℓ : longueur de la cuve (cm)
 c : concentration de l'espèce qui absorbe ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
6.
En se plaçant au maximum d'absorption, on a la **meilleure sensibilité**.

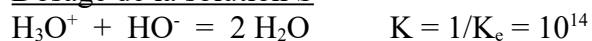


On obtient $A = 0,03 \cdot c$.
Pour la solution inconnue diluée 20 fois, $A = 0,45$ soit $c = 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
Donc pour la tasse de thé, **$c = 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$** .

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_S \cdot V_{\text{essai}} = [\text{HO}^-] \cdot v_e$$

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

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)

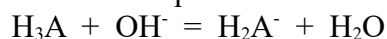
celui-ci contient 37 % en masse de HCl soit 0,440 kg

ce qui correspond à $440 / 36,5 = 12,1 \text{ mol}$

Les indications de l'étiquette sont donc correctes.

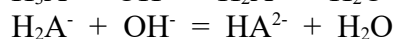
Correction Exercice AQ4-3 : Dosage de l'acide citrique

L'acide citrique est un tri-acide :



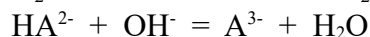
$$\log K_1 = \text{p}K_e - \text{p}K_{a1} = 10,9$$

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



$$\log K_2 = \text{p}K_e - \text{p}K_{a2} = 9,2$$

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



$$\log K_3 = \text{p}K_e - \text{p}K_{a3} = 7,6$$

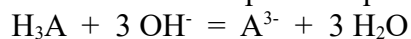
$$K_3 = 10^{+7,6}$$

$K_1/K_2 = 10^{+1,7} < 10^2$ 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 : $n(\text{H}_3\text{A})/1 = n(\text{OH}^-)/3$

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

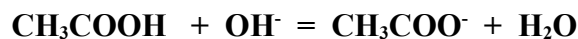
$$\text{Donc dans 60 mL, } n(\text{H}_3\text{A}) = 30 \times 6,67 \cdot 10^{-4} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

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

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.

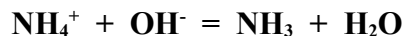
Correction Exercice AQ4-4 : Dosage d'un mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_4^+$

1.



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

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



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

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

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.

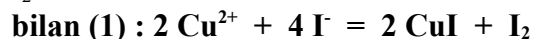
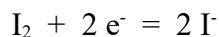
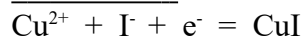
Domaine $v > v_{e2}$

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 Cu^{2+}

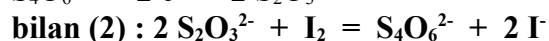
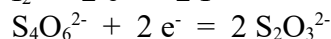
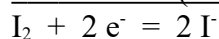
1^{ère} réaction :



$$\log K_1 = 2/0,06 \cdot (E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-))$$

$$\log K_1 = 8,7 \quad K_1 = 10^{+8,7} \quad \text{la réaction est totale}$$

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



$$\log K_2 = 2/0,06 \cdot (E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))$$

$$\log K_2 = 17,7 \quad K_2 = 10^{+17,7} \quad \text{la réaction est totale}$$

La réaction (1) est totale, on introduit I^- en excès de manière à ce que la totalité de Cu^{2+} réagisse
(Cu^{2+} est alors le réactif limitant)

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

On réalise un dosage **indirect**.

Cu^{2+} n'est pas directement dosé. On crée I_2 qui, lui, est dosé par le thiosulfate.

à l'équivalence de (2) : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2 = n(\text{I}_2)/1$

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

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

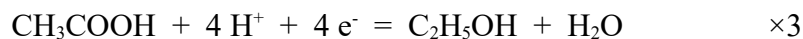
$$[\text{Cu}^{2+}] \cdot V = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_E$$

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

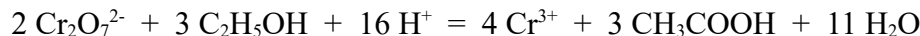
$$[\text{Cu}^{2+}] = \mathbf{0,25 \text{ mol.L}^{-1}}$$

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

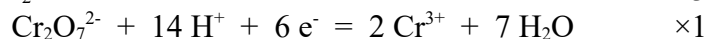
1.1.



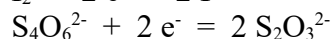
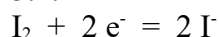
1.2.



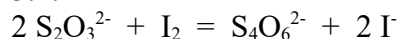
2.



3.1.



3.2.

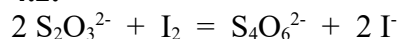


4.1.

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = c.v = 2,38.10^{-2} \times 10.10^{-3}$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 = \mathbf{2,38.10^{-4} \text{ mol}}$$

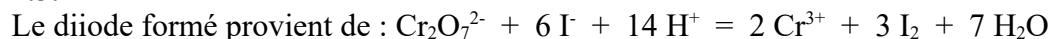
4.2.



$$\text{à l'équivalence : } n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2 = n(\text{I}_2) \quad n(\text{I}_2) = 5,00.10^{-2} \times 15.10^{-3} / 2$$

$$n(\text{I}_2) = \mathbf{3,75.10^{-4} \text{ mol}}$$

4.3.



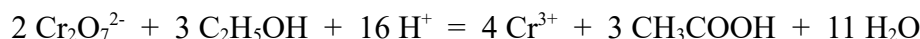
cette réaction est totale et consomme des ions dichromate : $n(\text{I}_2)/3 = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$

elle consomme donc $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,25.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Ce sont les ions dichromate restant.

L'éthanol est consommé une partie des ions dichromate.

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{alcool}} = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_0 - n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,13.10^{-4} \text{ mol}$$



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

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \mathbf{1,70.10^{-4} \text{ mol}}$$

4.4.

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

$$\text{Dans 10 mL, il y a } 1,70.10^{-4} \text{ mol d'éthanol, soit } m = 7,82.10^{-3} \text{ g.}$$

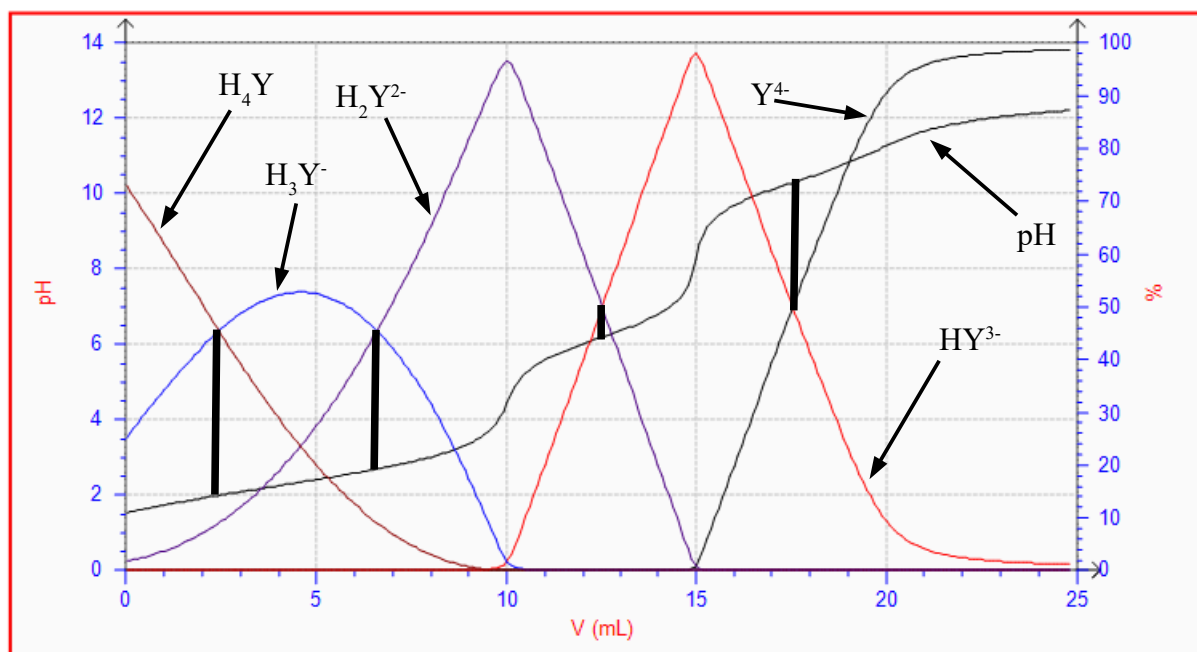
$$\text{La concentration molaire vaut donc } c_m = 7,82.10^{-3} / 10.10^{-3} = 0,782 \text{ g.L}^{-1}$$

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

L'automobiliste est donc en infraction.

Correction Exercice AQ4-7 : Dosage de l'EDTA H_4Y

1.



2.

A chaque intersection des courbes acide/base conjugués on a $pH = pK_a$.

On lit alors :

$pK_{a1} = 2,0$; $pK_{a2} = 2,4$; $pK_{a3} = 6,2$; $pK_{a4} = 10,2$.

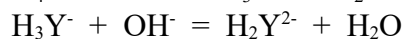
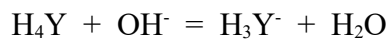
3.

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.

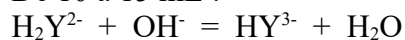
Les deux premières acidités sont dosées simultanément car pK_{a1} et pK_{a2} sont proches.

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 :

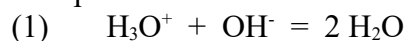


La 4^{ème} acidité n'est pas dosée car trop faible, il n'y a pas de saut à 20 mL.

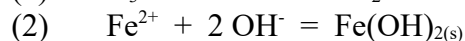
Correction Exercice AQ4-8 : Titrage d'un mélange de cations

1.

Il se produit :

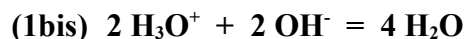


$$K_1 = 1/K_e = 10^{+14}$$

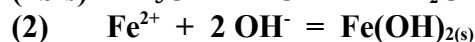


$$K_2 = 1/K_s = 10^{+15,1}$$

Pour de 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 : $n(\text{OH}^-)_{\text{versé}}/1 = n(\text{H}_3\text{O}^+)/1$

$$c \cdot V_{e1} = c_1 \cdot V_0$$

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

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

$$c \cdot (V_{e2} - V_{e1})/2 = c_2 \cdot V_0$$

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

3.

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

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

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

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.

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

$$(V_A = 10,0 + 2,5 = 12,5 \text{ mL})$$

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