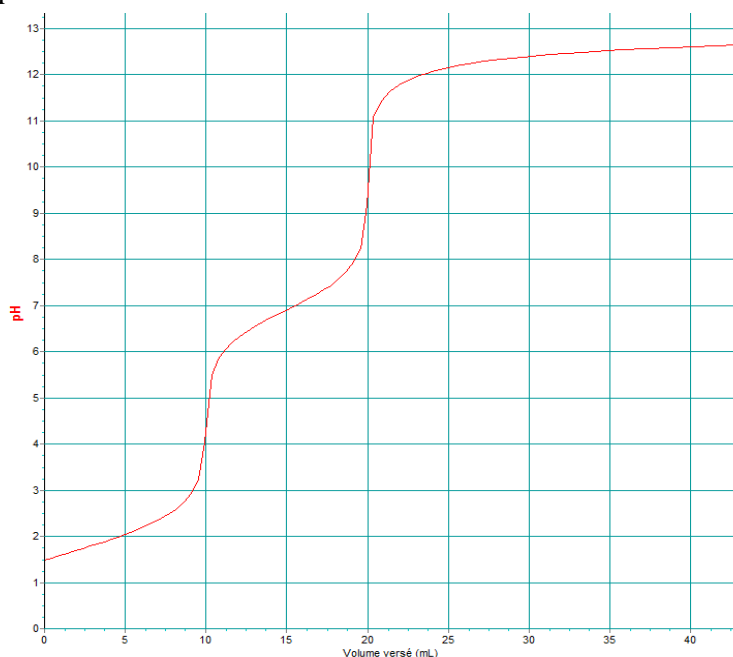


A/B-EXERCICE (STPI1) : Dosages acidobasiques (simulations de dosages sur <http://titrab.imag.fr/>)

Partie A : Dosage de l'acide sulfureux (H_2SO_3)

En utilisant la courbe de dosage de 10,0 mL d'acide sulfureux par la soude 0,100 mol/L, répondre aux questions suivantes :



- 1) Ecrire l'équation de la réaction principale observée sur chaque partie de la courbe.
- 2) Déterminer graphiquement les deux pK_a de l'acide sulfureux (acide diprotique).
- 3) Calculer les constantes d'équilibre des réactions écrites en 1).
- 4) Proposer un indicateur acido basique pour chaque point d'équivalence à partir de la liste donnée dans le cours.
- 5) Quelle est la concentration de l'acide sulfureux dosé ?

Partie B - Dosage de la soude carbonatée.

On a laissé accidentellement ouvert un flacon de soude pendant quelques jours. Or le dioxyde de carbone de l'air réagit quantitativement avec les ions hydroxyde pour former successivement les ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) puis les ions carbonates (CO_3^{2-}) et modifie la concentration de la soude. On effectue donc un dosage de la soude carbonatée présente dans le flacon.

On prélève $V_0=10,0$ mL de soude carbonatée et on la dose avec une solution titrante d'acide chlorhydrique de concentration $c=5,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L à l'aide d'une burette graduée de 50 mL.

On note c_0 la concentration de soude et c_0' la concentration d'ions carbonate au moment du dosage. On peut négliger la concentration des ions hydrogénocarbonate par rapport à c_0 et c_0' .

1/ Écrire les trois réactions de dosage qui ont lieu au fur et à mesure de l'ajout de la solution acide lors du dosage. On les appellera respectivement Réaction A, Réaction B et Réaction C et calculer leur constante d'équilibre.

Si on effectue un dosage pH-métrique de la solution, on n'obtient que 2 sauts de pH. Utiliser la valeur du pH à la première équivalence pour savoir quelle(s) espèce(s) a(ont) été dosée(s)

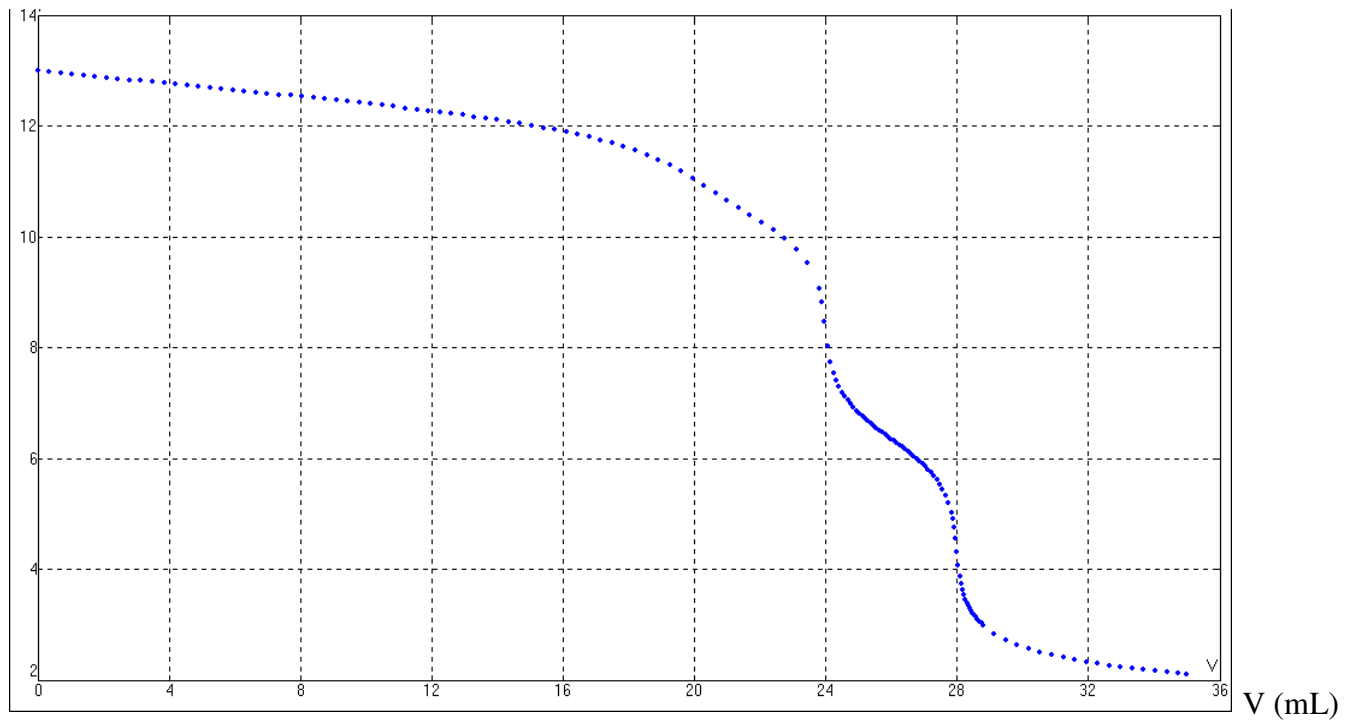
2/ La courbe de titrage obtenue est donnée ci-après.

En déduire $V_{\text{eq}1}$ et $V_{\text{eq}2}$.

3/ Calculer c_0 et c_0' .

4/ Proposer 2 indicateurs colorés pour repérer les 2 équivalences par colorimétrie.

pH

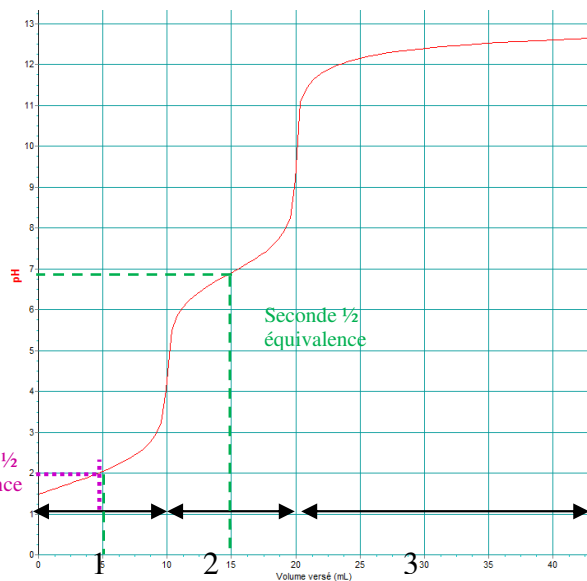


CORRECTION

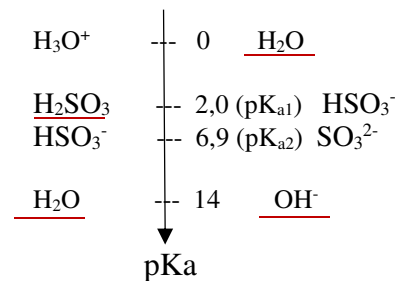
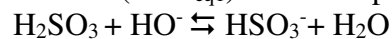
Partie A : Dosage de l'acide sulfureux (H_2SO_3)

En utilisant la courbe de dosage de 10,0 mL d'acide sulfureux par la soude 0,100 mol/L, répondre aux questions suivantes :

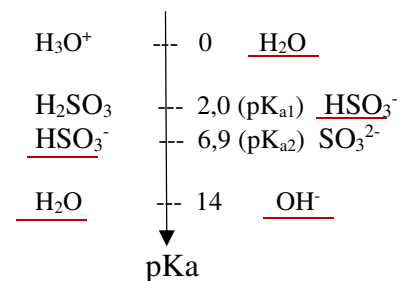
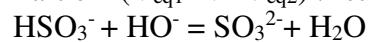
- 1) Ecrire l'équation de la réaction principale observée sur chaque partie de la courbe.



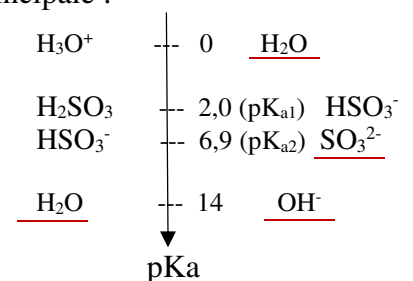
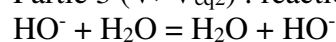
Partie 1 ($V < V_{\text{éq}1}$) : réaction principale :



Partie 2 ($V_{\text{éq}1} < V < V_{\text{éq}2}$) : réaction principale :



Partie 3 ($V > V_{\text{éq}2}$) : réaction principale :



2) Déterminer graphiquement les deux pK_a de l'acide sulfureux (acide diprotique).

Pour $V=V_{eq1}/2 = 5 \text{ ml} \Rightarrow [H_2SO_3] = [HSO_3^-]$ et $pH = pK_{a1} \approx 2$

Pour $V=V_{eq1}+[(V_{eq2}-V_{eq1})/2] = 15 \text{ ml} \Rightarrow [SO_3^{2-}] = [HSO_3^-]$ et $pH = pK_{a2} \approx 6,9$

3) Calculer les constantes d'équilibre des réactions écrites en 1).

$$K_1 = \frac{[HSO_3^-]}{[H_2SO_3][HO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = K_{a1}/K_e = 10^{12}$$

$$K_2 = \frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-][HO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = K_{a2}/K_e = 10^{14-6,91} = 10^{7,09}$$

$$K_3=1$$

4) Proposer un indicateur acido basique pour chaque point d'équivalence à partir de la liste donnée dans le cours.

Méthylorange pour la 1^{ère} équivalence. On ne peut pas utiliser la phénolphtaléine pour la 2^{ème} équivalence. En effet, elle passe de incolore (forme acide) à rose de pH 8 à 10. Expérimentalement on verrait l'apparition du rose clair vers pH=8 or le saut de pH est situé entre pH 8,5 et 11. On peut utiliser par exemple le thymolphtaléine (zone de virage 9,3-10,5)

5) Quelle est la concentration de l'acide sulfureux dosé ?

On utilise la première équivalence par exemple

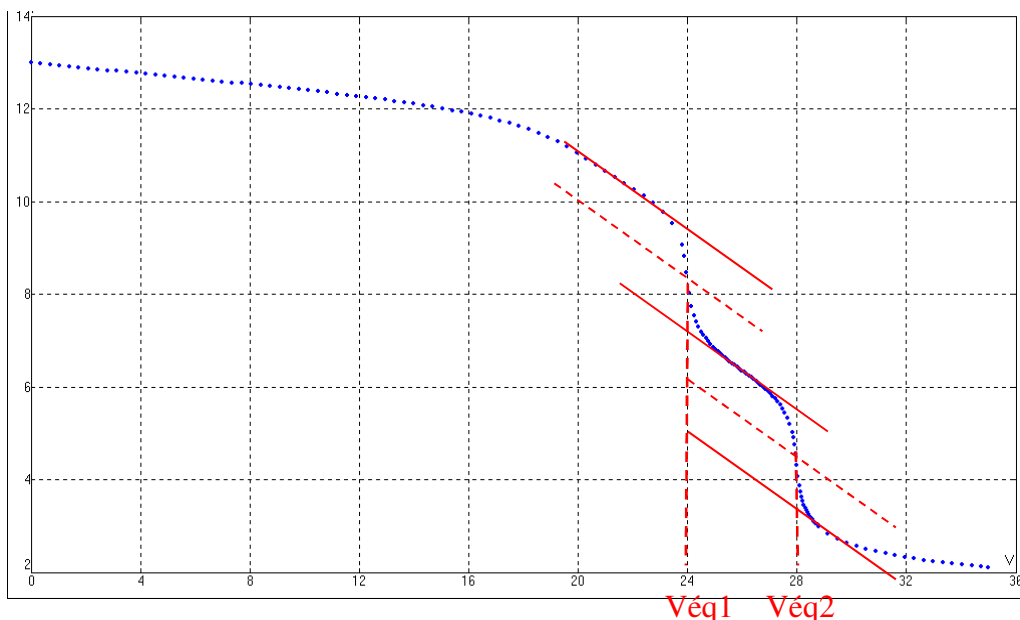
$$n_{OH^-}^{eq} = n_{H_2SO_3}^0 \text{ soit } [H_2SO_3] = [OH^-]V_{eq1}/V = 0,100 \text{ mol/L}$$

Partie B

On a laissé accidentellement ouvert un flacon de soude pendant quelques jours. Or le dioxyde de carbone de l'air réagit quantitativement avec les ions hydroxyde pour former successivement les ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) puis les ions carbonates (CO_3^{2-}) et modifie la concentration de la soude. On effectue donc un dosage de la soude carbonatée présente dans le flacon.

On prélève $V_0=10,0 \text{ mL}$ de soude carbonatée et on la dose avec une solution titrante d'acide chlorhydrique de concentration $c_1=5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ à l'aide d'une burette graduée de 50 mL.

On note c_0 la concentration de soude et c_0' la concentration d'ions carbonate au moment du dosage. On peut négliger la concentration des ions hydrogénocarbonate par rapport à c_0 et c_0' .



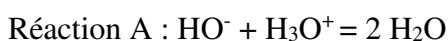
1/ Écrire les trois réactions de dosage qui ont lieu au fur et à mesure de l'ajout de la solution acide lors du dosage. On les appellera respectivement Réaction A, Réaction B et Réaction C et calculer leur constante d'équilibre.

Si on effectue un dosage pH-métrique de la solution, on n'obtient que 2 sauts de pH. Utiliser la valeur du pH à la première équivalence pour savoir quelle(s) espèce(s) a(ont) été dosée(s)

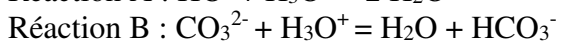
Le bécher contient initialement les bases OH^- et CO_3^{2-} . ($\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$)

La réaction la plus favorable est celle entre H_3O^+ et la base la plus forte et OH^- (réaction A) puis entre H_3O^+ et CO_3^{2-} (réaction B).

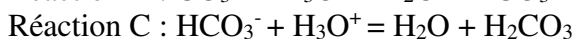
La réaction B produit un ampholyte HCO_3^- qui est donc aussi une base et peut réagir aussi avec H_3O^+ (réaction C).



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

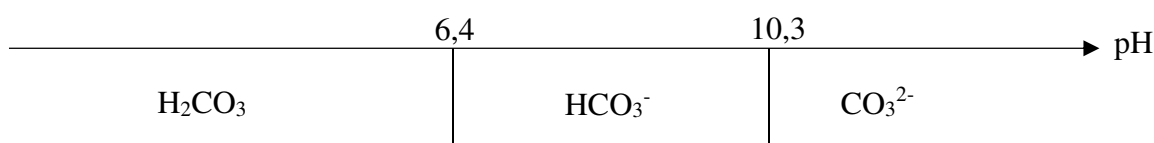


$$K_2 = 1/K_{a2} = 10^{10,3}$$



$$K_3 = 1/K_{a1} = 10^{6,4}$$

Si on effectue un dosage pH-métrique de la solution on n'obtient que 2 sauts de pH. Utiliser la valeur du pH à la première équivalence pour savoir quelle(s) espèce(s) a(ont) été dosée(s)



Comme $\text{pH}_{\text{eq1}} \approx 8,2$ ($> \text{pK}_{a1} + 1$ et $< \text{pK}_{a2} - 1$) ; à la première équivalence on est dans le domaine de stabilité de HCO_3^- ce qui implique que les ions CO_3^{2-} ont été dosés par la réaction B en même temps que la réaction A transformait les ions OH^- en H_2O .

NB : En général 2 bases (ou 2 acides) sont dosées simultanément (1 seul saut) si $K_{\text{dosage1}}/K_{\text{dosage2}} < 10^4$.

C'est bien le cas ici $K_{\text{réaction A}}/K_{\text{réaction B}} = 10^{14}/10^{10,3} < 10^4 \Rightarrow$ les réactions A et B se font simultanément (1^{er} saut de pH).

$\text{pH}_{\text{eq2}} \approx 4$ ($< \text{pK}_{a1} - 1$) ; on est bien dans le domaine de stabilité de H_2CO_3 . Le deuxième saut de pH correspond à la réaction C.

2/ La courbe de titrage obtenue est donnée ci-après. En déduire $V_{\text{éq1}}$ et $V_{\text{éq2}}$.

On détermine les volumes équivalents avec la méthode des tangentes :
 $V_{\text{eq}2}=28,0 \text{ mL}$ et $V_{\text{eq}1}=24,0 \text{ mL}$

3/ Calculer c_0 et c_0' .

Etude de la première partie du dosage :

Comme CO_3^{2-} et HO^- sont dosés simultanément, on établit un tableau d'avancement pour les réactions A (avancement à l'équivalence $\xi_{\text{eq}A}$) et B (avancement à l'équivalence $\xi_{\text{eq}B}$) pour la première équivalence :

1ère éq:	HO^- (-1, 0)	CO_3^{2-} (0, -1)	H_3O^+ (-1, -1)	HCO_3^- (0, 1)
Etat initial (mol)	$c_0 V$	$c_0' V$	$c_1 V_{\text{eq}1}$	0
Equilibre	$c_0 V - \xi_{\text{eq}A}$ $\equiv 0$	$c_0' V - \xi_{\text{eq}B}$ $\equiv 0$	$c_1 V_{\text{eq}1} - \xi_{\text{eq}A} - \xi_{\text{eq}B}$ $\equiv 0$	$+ \xi_{\text{eq}B}$

On déduit $(c_0 + c_0')V = c_1 V_{\text{eq}1}$ (Équation I)

Etude de la seconde partie du dosage :

A la première équivalence, tout le CO_3^{2-} a été transformé en HCO_3^- qui est maintenant dosé par H_3O^+ .

Le système étudié est constitué du bécher à la première équivalence + le volume ajouté à la burette pour arriver à la seconde équivalence soit $c_0(V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1})$

On établit un tableau d'avancement pour la réaction C

2ème éq:	HCO_3^- (-1)	H_3O^+ (-1)	H_2CO_3 (+1)
Etat initial (mol)	$c_0' V$	$c_1 V_{\text{eq}2} - c_1 V_{\text{eq}1}$	
Equilibre	$c_0' V - \xi_{\text{eq}C}$ $\equiv 0$	$c_1 V_{\text{eq}2} - c_1 V_{\text{eq}1} - \xi_{\text{eq}C}$ $\equiv 0$	$+ \xi_{\text{eq}C}$

On déduit $c_0' V = c_1 (V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1})$ (Équation II)

2 équations à 2 inconnues.

Soit $c_0' = 0,0200 \text{ mol/L}$ et $c_0 = 0,100 \text{ mol/L}$

4) proposer 2 indicateurs colorés pour repérer les 2 équivalences par colorimétrie.

1^{ère} équivalence : aucun des indicateurs du cours ne convient. On peut proposer un autre indicateur :

rouge de crésol : virage entre 8,8-7,2

2^{ème} équivalence : Méthylorange : virage entre 4,4-3,2