

# Titrages

## Titrages simples

**Exercice 1 : Basicité d'un béton**

écrit Mines-Ponts MP-PSI 2016 | 2 | 1 |



- ▷ *Titrage acido-basique ;*
- ▷ *Suivi conductimétrique ;*
- ▷ *Suivi pH-métrique.*

**Extrait du rapport officiel :** L'analyse des pentes de la courbe de conductimétrie doit être réalisée en comparant les conductivités ioniques molaires à dilution infinie de **tous** les ions ajoutés par rapport aux ions consommés. Il ne suffit donc pas de dire que l'on consomme  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  pour conclure quant à la décroissance de la courbe  $\sigma = f(V)$ , erreur malheureusement bien trop souvent constatée sur les copies.

**1** L'ajout d'acide chlorhydrique permet de doser les ions  $\text{HO}^-$  selon la réaction



Sa constante d'équilibre vaut  $1/K_e = 10^{14}$ . Il s'agit donc d'une réaction quasi-totale, à même de servir de support de titrage.

**2** Déterminer le pH de la solution prélevée en surface du béton demande de déterminer sa concentration  $c_0$  en  $\text{HO}^-$ . À l'équivalence du titrage, comme les nombres stœchiométriques sont égaux,

$$cV_{\text{éq}} = c_0 V_0 \quad \text{d'où} \quad c_0 = \frac{cV_{\text{éq}}}{V_0}.$$

L'équivalence correspond à la rupture de pente sur la courbe de titrage,  $V_{\text{éq}} = 1,0 \text{ mL}$  (comme par hasard ...), d'où on déduit

$$c_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On détermine ensuite le pH via le produit ionique de l'eau,

$$K_e = c_0 [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \text{p}K_e + \log c_0 = 11,7.$$

**3** Distinguons les cas avant et après l'équivalence.

- ▷ Avant l'équivalence : le réactif limitant est  $\text{H}_3\text{O}^+$ , donc chaque ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajouté consomme un ion  $\text{HO}^-$  et est accompagné d'un ion  $\text{Cl}^-$ . Au global, tout se passe comme si un ion  $\text{Cl}^-$  avait remplacé un ion  $\text{HO}^-$ . Compte tenu des valeurs des conductivités molaires, la conductivité de la solution décroît.
- ▷ Après l'équivalence : cette fois, il n'y a plus de  $\text{HO}^-$ , et les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ajoutés ne font que s'accumuler sans consommer aucun autre ion. La conductivité de la solution augmente donc.
- ▷ Compte tenu des valeurs des conductivités molaires, la pente de la courbe est en valeur absolue plus élevée après l'équivalence qu'avant.

**4** La courbe part du pH déterminé précédemment et décroît car on consomme  $\text{HO}^-$  en ajoutant  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La courbe obtenue numériquement est représentée figure 1. Au point équivalent, les deux réactifs sont ajoutés dans les proportions stoechiométriques et presque totalement consommés : dans l'état final, ils sont présents à l'état de trace ... mais leur concentration  $\varepsilon = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$  vérifie toujours la loi d'action des masses de l'autoprotolyse de l'eau. Ainsi,

$$\varepsilon^2 = K_e \quad \text{d'où} \quad \text{pH}_E = -\log \varepsilon = -\log \sqrt{K_e} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH}_E = 7.}$$

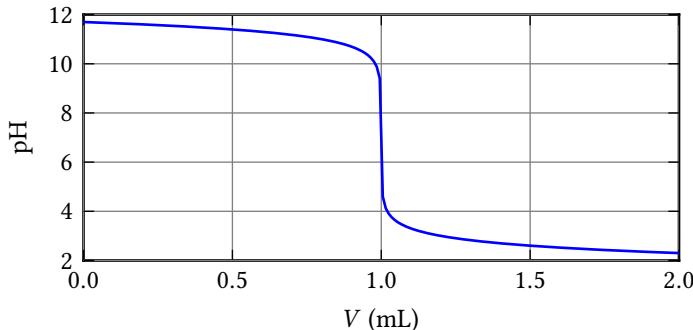


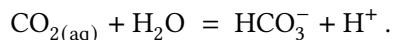
Figure 1 – Courbe de suivi pH-métrique.

### Exercice 2 : Eau de piscine

oral banque PT | 2 | 1

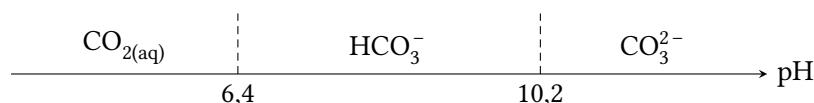
- ▷ Titrage acido-basique ;
- ▷ Utilisation d'échelle ad hoc.

**1** Le  $\text{CO}_2$  dissous est l'acide de son couple, car on peut écrire



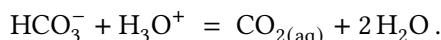
*L'écriture  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  est en pratique synonyme de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , formule chimique qui serait plus facile à manipuler dans cet exercice ... Néanmoins, je reste sur l'écriture imposée par l'énoncé.*

Les  $\text{pK}_a$  étant donnés, on en déduit directement le diagramme de prédominance :



L'eau étudiée ayant un pH de 7,2, c'est donc  $\text{HCO}_3^-$  qui est majoritaire.

**2** Les ions  $\text{HCO}_3^-$  présents dans l'eau réagissent avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés par l'acide chlorhydrique selon la réaction



**3** Tant qu'il reste des ions  $\text{HCO}_3^-$  dans la solution, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés sont consommés et le pH augmente lentement. En revanche, une fois passé l'équivalence, il n'y a plus de réaction possible et on a une brusque augmentation du pH. Du point de vue de la couleur observée, la solution est initialement jaune car le pH est supérieur à 4,4 puis vire au rouge à l'équivalence, lorsque le pH devient inférieur à 3,1.

*La solution d'acide chlorhydrique utilisée a un pH de  $-\log 0,020 = 1,7$ , elle peut donc bien permettre au pH de passer sous la valeur de 3,1 et donc d'observer le changement de teinte de l'hélianthine. Bien que cette vérification soit essentielle en pratique, je ne pense pas (je n'espère pas !) que l'auteur du sujet attende que le candidat y pense spontanément.*

**4** Notons  $C$  la concentration initiale en  $\text{HCO}_3^-$  dans l'eau de piscine, dont on dose un volume  $V = 100 \text{ mL}$ , et  $C_0 = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration de la solution d'acide chlorhydrique, dont il faut apporter un volume  $V_0 = 15 \text{ mL}$  à l'équivalence (TAC de 15 °F). L'équivalence correspondant à des réactifs apportés en proportions stoéchiométriques, et puisque les nombres stoéchiométriques sont égaux à 1, alors

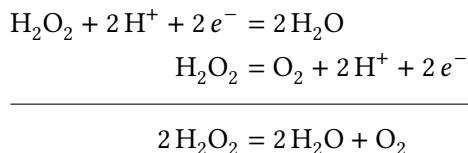
$$CV = C_0 V_0 \quad \text{soit} \quad C = \frac{V_0}{V} C_0 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### Exercice 3 : Dosage de l'eau oxygénée par manganimétrie

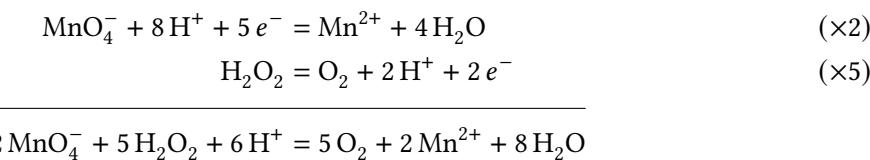


- 
- ▷ *Titrage redox;*
- ▷ *Utilisation d'échelle ad hoc.*

**1** L'eau oxygénée se décompose spontanément en réagissant avec elle-même en tant qu'oxydant *et* réducteur<sup>1</sup>.



**2** Le permanganate étant un oxydant, l'eau oxygénée agit en réducteur dans la réaction de titrage,



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, elle peut donc naturellement être suivie par **potentiométrie** (mais vous ne pouvez pas le savoir pour le moment), mais aussi par **colorimétrie** car les ions permanganate sont fortement colorés (en violet).

**3** L'acide sulfurique sert à fortement **acidifier le milieu**, ce qui est nécessaire car la réaction de titrage consomme des ions  $\text{H}^+$ , ils doivent donc être en excès dans le milieu réactionnel. L'eau distillée permet d'augmenter le volume du milieu réactionnel, ce qui est par exemple nécessaire pour plonger les électrodes du suivi potentiométrique. Ces deux ajouts n'ont aucun impact sur le résultat du dosage, car ils ne modifient pas la quantité de matière d'eau oxygénée présente dans le bêcher.

*Rappelons que dans un titrage, ce sont toujours les quantités de matière qui comptent, pas directement les concentrations !*

**4** La solution  $S$  est diluée vingt fois par rapport à la solution commerciale. Ainsi, il faut prélever à la pipette jaugée 5 mL de la solution commerciale ; les placer dans une fiole jaugée de 100 mL ; compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et agiter. L'erreur absolue étant à peu près toujours la même, préparer un volume conséquent de solution permet de diminuer les erreurs relatives sur les volumes prélevés.

*Remarque culturelle : comme on mélange deux solutions aqueuses dans la fiole jaugée, il n'est pas nécessaire de procéder en deux fois pour ajouter l'eau distillée.*

**5** La quantité de matière initiale d'eau oxygénée dans le bêcher vaut  $c_S V_S$  alors que la quantité de matière d'ions permanganate apportée à l'équivalence est  $c_0 V_E$ . À l'équivalence

$$\frac{c_S V_S}{5} = \frac{c_0 V_E}{2} \quad \text{d'où} \quad c_S = \frac{5}{2} \frac{V_E}{V_S} c_0 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

1. Une telle réaction est appelée dismutation, nous en reparlerons dans le chapitre sur l'oxydoréduction.

**6** La solution S est obtenue en diluant 20 fois la solution commerciale, donc

$$c = 20 c_S = 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ainsi, 1 L de solution commerciale contient 8 mol d'eau oxygénée. L'équation bilan établie question 1 montre qu'il faut 2 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire 1 mol de  $\text{O}_2$ . Un litre de solution commerciale peut donc libérer 4 mol de dioxygène, ce qui correspond à température et pression ambiante à  $4 \times 24 = 96$  L. Ainsi,

$$\tau = 96,$$

ce qui est inférieur au titre annoncé de plus de 10 % ... la solution commerciale a donc vieilli de façon non négligeable !

### Exercice 4 : Dosage de Mohr

3 |

- ▷ *Titrage par précipitation ;*
- ▷ *Indicateur coloré.*

**1**  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$ . La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $1/K_s = 10^{pK_s} = 10^{9,8}$ .

**2** Calculons la concentration en ions argent dans le bêcher une fois la première goutte mélangée,

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{C_1 V_{\text{goutte}}}{V_0} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme  $[\text{Cl}^-]_i \approx C_0$ , alors le quotient de la réaction de dosage vaut

$$Q_{\text{r},i} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = 1,6 \cdot 10^{-7} < 1/K_s$$

Le système évolue donc dans le sens de formation du précipité, ce qui signifie que **le titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée**.

**3** D'après la stoéchiométrie de l'équation de réaction, les deux ions ont été versés en même quantité à l'équivalence, donc

$$C_1 V_E = C_0 V_0 \quad \text{soit} \quad V_E = \frac{C_0}{C_1} V_0 = 8 \text{ mL}.$$

Le volume de la solution a alors augmenté de 20 % : supposer la dilution négligeable devient alors presque audacieux.

**4** L'équivalence du titrage correspond à *la fin* de la précipitation de  $\text{AgCl}$ , ce qui n'est pas possible à repérer visuellement de manière fine.

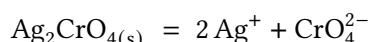
**5** Calculons la concentration  $\varepsilon$  résiduelle en ions  $\text{Ag}^+$  à l'équivalence. Les réactifs à l'équivalence étant par définition versés en proportions stoéchiométriques alors

$$[\text{Ag}^+]_E = [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon$$

ce qui permet d'exploiter la condition d'existence du précipité sous la forme

$$K_s = [\text{Ag}^+]_E [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon^2 \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'équation de dissolution du chromate d'argent s'écrivant



on en déduit que la précipitation démarre à l'équivalence si

$$K'_s = \varepsilon^2 C_2 \quad \text{d'où} \quad C_2 = \frac{K'_s}{\varepsilon^2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

*Le fait que la précipitation démarre à l'équivalence apparaît dans le calcul par le fait que la concentration en ion chromate est prise égale à la concentration apportée  $C_2$  : on suppose ainsi que presque aucun ion chromate n'a été consommé par précipitation.*

*On considère  $[\text{CrO}_4^{2-}]_E = C_2$  car la dilution est négligée dans l'exercice. Si on choisissait d'en tenir compte, la condition de précipitation s'écrirait en remplaçant  $C_2$  par*

$$C'_2 = \frac{V_0}{V_0 + V_E} C_2 = \frac{C_2}{1,2},$$

*ce qui ne change pas les ordres de grandeur.*

- 6 Si on introduit en début de titrage une concentration  $10 C_2$  en chromate de sodium, le précipité rouge apparaît avant l'équivalence, lorsque

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{10 C_2}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

... mais alors la concentration restante en ions chlorure dans la solution n'est que de

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

c'est-à-dire qu'il reste moins de 1 % des ions à doser. On en conclut donc que **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible.**

Réciproquement, si seule une concentration  $C_2/10$  en ions chromate est apportée, alors le précipité de chromate d'argent apparaîtra après l'équivalence, lorsque la concentration en ions argent aura atteint

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{10 K'_s}{C_2}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On aura donc apporté un excès de concentration de  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  après l'équivalence. Néanmoins, cela n'implique qu'un volume supplémentaire  $V_{\text{exc}}$  tel que

$$\frac{C_1 V_{\text{exc}}}{V_0} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad V_{\text{exc}} = 0,03 \text{ mL},$$

ce qui correspond à moins d'une goutte de burette, de l'ordre de 0,05 mL. On en déduit que là encore **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible.**

Il est rassurant que la concentration apportée en indicateur coloré n'ait pas beaucoup d'influence sur le résultat du titrage : le contraire voudrait dire qu'il faudrait très bien connaître la concentration cherchée pour la déterminer. On remarque cependant qu'il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la concentration cherchée pour pouvoir faire un titrage de qualité.

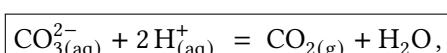
## Titrages en deux étapes

### Exercice 5 : Carbonate de sodium

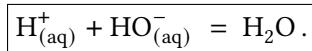


-  ▷ *Titrage acido-basique ;*
- ▷ *Titrage en deux étapes ;*
- ▷ *Titre massique.*

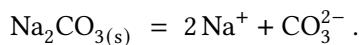
- 1 Les ions sodium  $\text{Na}^+$  et chlorure  $\text{Cl}^-$  étant spectateurs, la première étape peut alors être modélisée par la réaction



La deuxième réaction s'écrit ensuite



**2** La réaction de dissolution du carbonate de sodium s'écrit



Une mole de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  libère donc une mole de  $\text{CO}_3^{2-}$ . En raisonnant sur un volume  $V$  de solution, on a donc

$$t_0 = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} M}{V} = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}} M}{V} \quad \text{d'où} \quad \boxed{t_0 = C_0 M}.$$

**3** Après dilution,

$$C_1 = \frac{10}{100} C_0 = \frac{C_0}{10}.$$

Procérons à un bilan de matière de la première étape.

	$\text{CO}_3^{2-}$	$+ 2\text{H}^+$	$= \text{CO}_2$	$+ \text{H}_2\text{O}$
initial	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	0	solvant
final	$C_1 V_1 - \xi_{F1}$ $= 0$	$C_2 V_2 - 2\xi_{F1}$ $= C_2 V_2 - 2C_1 V_1$	$\xi_{F1}$ $= C_1 V_1$	solvant

Ainsi, il reste une quantité de matière d'ions  $\text{H}^+$  égale à

$$\boxed{n_r = C_2 V_2 - 2C_1 V_1 = C_2 V_2 - \frac{C_0 V_0}{5}.}$$

**4** Notons  $C_3 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration de la solution de soude. La quantité de  $\text{H}^+$  dosée est celle restant à la fin de la première étape. Ainsi, à l'équivalence

$$\frac{C_2 V_2 - 2C_1 V_1}{1} = \frac{C_3 V_{3E}}{1}.$$

*En cas d'hésitation, ce résultat peut se redémontrer par un bilan de matière de la réaction de titrage en considérant le volume versé égal au volume équivalent.*

	$\text{H}^+$	$+ \text{HO}^-$	$= \text{H}_2\text{O}$
initial	$C_2 V_2 - 2C_1 V_1$	$C_3 V_{3E}$	excès
final	$C_2 V_2 - 2C_1 V_1 - \xi_E$ $= 0$	$C_3 V_{3E} - \xi_E$ $= 0$	excès

En reprenant successivement toutes les relations établies au cours de l'exercice

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{C_2 V_2 - C_3 V_{3E}}{2V_1} = \frac{C_0}{10} \\ C_0 &= 5 \frac{C_2 V_2 - C_3 V_{3E}}{V_1} = \frac{t_0}{M} \end{aligned}$$

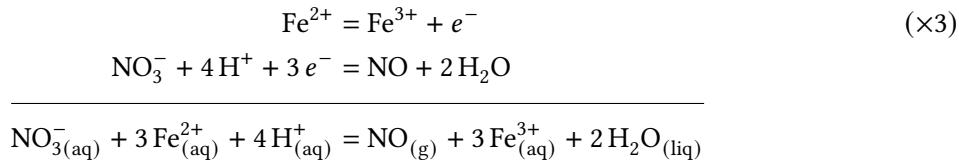
et ainsi

$$\boxed{t_0 = 5M \frac{C_2 V_2 - C_3 V_{3E}}{V_1} = 185,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.}$$

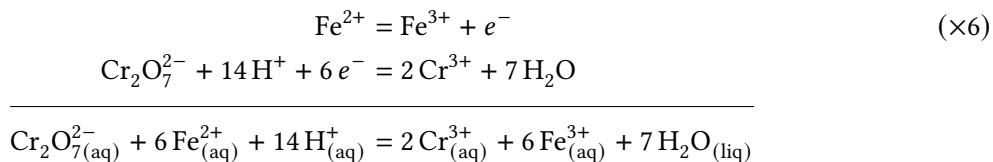
**Exercice 6 : Engrais**

- 
- ▷ Titrage en deux étapes ;
  - ▷ Titrage redox ;
  - ▷ Titre massique.

**1** La réaction ( $R_1$ ) s'écrit



La réaction ( $R_2$ ) s'écrit



**2** L'équivalence du titrage se traduit par

$$\frac{n_1}{6} = \frac{c_2 V_2}{1} \quad \text{donc} \quad n_1 = 6 c_2 V_2 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

**3** Procédons au bilan de matière de la réaction ( $R_1$ ), totale, dans laquelle les ions nitrate sont limitants.

	$\text{NO}_3^-$	$+ 3 \text{Fe}^{2+}$	$+ 4 \text{H}^+$	$= \text{NO}$	$+ 3 \text{Fe}^{3+}$	$+ 2 \text{H}_2\text{O}$
initial	$n$	$c_1 V_1$	excès	0	0	excès
final	$n - \xi_1$ $= 0$	$c_1 V_1 - 3\xi_1$ $= n_1$	excès	$\xi_1$ $= n$	$3\xi_1$ $= 3n$	excès

On en déduit

$$\xi_1 = n \quad \text{donc} \quad n_1 = c_1 V_1 - 3n$$

et ainsi

$$n = \frac{c_1 V_1 - n_1}{3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

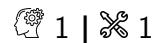
**4** En utilisant la masse molaire du nitrate donnée en introduction,

$$m_{\text{NO}_3^-} = n M_{\text{NO}_3^-} = 99 \text{ mg}$$

L'échantillon dosé pesant 400 mg, le pourcentage massique en nitrate est de l'ordre de 25 %.

## Titrages compétitifs

### Exercice 7 : Limonade



-  ▷ *Titrage acido-basique ;*  
▷ *Courbes de distribution.*

**1** La limonade est pétillante grâce à du CO<sub>2</sub> dissous (les bulles sont dues à la formation de CO<sub>2</sub> gazeux lorsque la pression baisse à l'ouverture de la bouteille), or celui-ci possède des propriétés acido-basiques qui viendraient perturber le titrage.

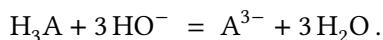
**2** Il faut utiliser une **pipette jaugée**.

**3** Les courbes correspondent aux formes acido-basiques successives dérivées de l'acide citrique : H<sub>3</sub>A (courbe 1), H<sub>2</sub>A<sup>-</sup> (courbe 2), HA<sup>2-</sup> (courbe 3) et A<sup>3-</sup> (courbe 4). D'après la relation d'Henderson, le pK<sub>a</sub> est égal au pH lorsque les deux formes acido-basiques sont en même proportion, d'où

$$\text{p}K_a(\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-) = 3,0 \quad \text{p}K_a(\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}) = 4,7 \quad \text{p}K_a(\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}) = 6,2.$$

**4** Les pK<sub>a</sub> sont proches, les trois acidités sont donc **dosées simultanément**, si bien qu'un seul saut de pH est visible. Les courbes de distribution confirment la nature simultanée des titrages des acidités successives.

**5** Compte tenu des courbes de distribution, la forme A<sup>3-</sup> est majoritaire à l'équivalence. Ainsi, du point de vue du bilan de matière, tout se passe comme si le titrage se faisait selon la réaction apparente



En notant C<sub>0</sub> la concentration de l'acide citrique dans la limonade, C celle de la soude, et V<sub>0</sub> le volume de limonade dosé, la condition d'équivalence s'écrit donc

$$C_0 V_0 = \frac{C V_e}{3} \quad \text{d'où} \quad C_0 = \frac{C V_e}{3 V_0} = 8,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

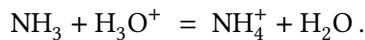
### Exercice 8 : Destop



-  ▷ *Titrage en deux étapes ;*  
▷ *Titrages compétitifs ;*  
▷ *Suivi pH-métrique ;*  
▷ *Suivi conductimétrique.*

**1** Le Destop contient de la soude, base forte, à une concentration très supérieure à celle de l'ammoniac. Titrer simultanément ces deux bases nécessiterait d'utiliser un acide fort de concentration du même ordre de grandeur que celle de la soude. Même si les deux titrages seraient bien successifs, l'écart entre les volumes équivalents serait très faible et donc difficile à mesurer précisément.

**2** L'ammoniac dissout NH<sub>3(aq)</sub> réagit avec les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dus à l'acide chlorhydrique selon la réaction

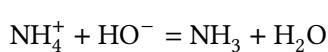


Sa constante d'équilibre vaut 1/K<sub>a</sub> = 10<sup>9,2</sup>.

**3** L'acide chlorhydrique étant en excès, les espèces présentes dans la solution (S) sont H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Les réactions de titrage sont donc



$$K_1 = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$



$$K_2 = \frac{K_a}{K_e} = 10^{4,8}$$

Les titrages sont successifs puisque  $K_1/K_2 > 10^4$ .

**4** On raisonne qualitativement sur la loi de Kohlrausch, sans oublier les ions spectateurs : la concentration en ions chlorure ne varie pas, mais celle en ions sodium dépend du volume de soude versé.

- ▷ Avant la première équivalence, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont progressivement consommés et la soude apporte en même quantité des ions  $\text{Na}^+$  de moindre conductivité ionique, ce qui explique que la conductivité diminue.
- ▷ Entre les deux équivalences, les ions  $\text{NH}_4^+$  sont progressivement consommés et la soude apporte des ions  $\text{Na}^+$  en même quantité, on peut donc s'attendre à ce que la conductivité varie peu. Il n'est pas possible de prévoir qu'elle diminue avec les informations données par l'énoncé : en pratique,  $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{NH}_4^+}$ .
- ▷ Après la deuxième équivalence, il n'y a plus de réaction et les ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{Na}^+$  versés s'accumulent dans la solution, ce qui explique que la conductivité augmente fortement.

**5** Le  $pK_a$  du couple dosé est égal au pH à la demi-équivalence ... mais ici le titrage de l'ammoniac a lieu en deuxième. Le volume utile est donc

$$V_{E2/2} = V_{E1} + \underbrace{\frac{V_{E2} - V_{E1}}{2}}_{\text{demi-équivalence du 2e titrage}} = \frac{V_{E1} + V_{E2}}{2} = 12,7 \text{ mL}$$

en prenant  $V_{E1} = 5,7 \text{ mL}$  et  $V_{E2} = 19,7 \text{ mL}$  (obtenu en prolongeant par intersection des droites de la courbe de conductivité). On retrouve ainsi  $pK_a \approx 9$ , ce qui est cohérent ... mais la lecture est vraiment peu précise.

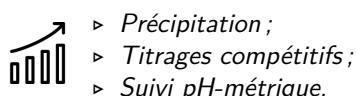
**6** Compte tenu de la stoechiométrie de la réaction de titrage, la quantité de matière de  $\text{HO}^-$  versée entre les deux équivalences est égale à la quantité de matière d'ammoniac dissout, égale à celle contenue dans l'échantillon de Destop. Ainsi,

$$C_3(V_{E2} - V_{E1}) = C_1 V_1 \quad \text{d'où} \quad C_1 = \frac{C_3(V_{E2} - V_{E1})}{V_1} = 0,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est conforme à celle annoncée par le fabricant.

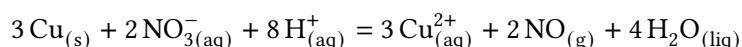
### Exercice 9 : Or rouge

3 | 2



- ▷ Précipitation ;
- ▷ Titrages compétitifs ;
- ▷ Suivi pH-métrique.

**1** La couleur bleue que prend la solution est caractéristique des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , c'est donc **le cuivre** présent dans l'alliage qui se dissout.



**Remarque pour le futur :** L'or ne réagit pas avec les ions nitrate en raison de la valeur élevée du potentiel standard du couple  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$ .

**2** La pesée indique que l'alliage contient 750 mg d'or, et donc 250 mg de cuivre. La fraction molaire en or est alors donnée par

$$x_{\text{Au}} = \frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Au}} + n_{\text{Cu}}} = \frac{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}}{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} + \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}}$$

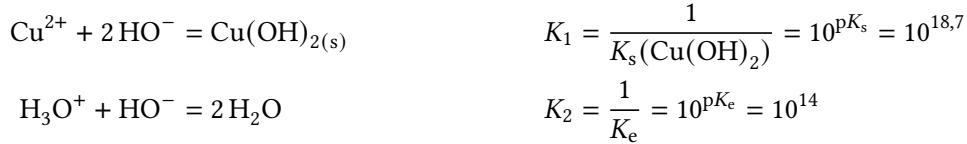
soit

$$x_{\text{Au}} = \frac{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}}{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} + \frac{m - m_{\text{Au}}}{M_{\text{Cu}}}} = 0,492.$$

On en déduit

$$x_{\text{Cu}} = 1 - x_{\text{Au}} = 0,51.$$

**3** La solution contient des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  susceptibles de réagir avec les ions  $\text{HO}^-$  de la soude selon les réactions



Puisque  $K_1 > K_2$ , ce sont a priori les ions  $\text{Cu}^{2+}$  qui réagissent avant les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Or la courbe de titrage fait apparaître un point anguleux, signe de l'apparition d'un précipité, seulement une fois que 10 mL de soude ont été versés : au début du titrage, le pH est trop faible pour que  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  précipite.

Montrons-le en déterminant le pH de début de précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Notons  $C_1$  la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution titrée. Il y a précipitation si

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > K_s \quad \text{soit} \quad C_1 \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} > K_s \quad \text{donc} \quad \log C_1 + 2 \log K_e - 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] > \log K_s$$

ce qui donne comme condition de précipitation

$$\text{pH} > \text{p}K_e - \frac{1}{2}(\text{p}K_s + \log C_1).$$

La pesée permet une estimation de  $C_1$ ,

$$C_1 = \frac{m_{\text{Cu}} / M_{\text{Cu}}}{V_{\text{tot}}} = 2,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

d'où on déduit que la précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  n'est possible que si

$$\text{pH} > 5,3.$$

En conclusion, la première réaction à avoir lieu en réalité est donc la réaction acido-basique, suivie de la réaction de précipitation.

*Notons que ce pH théorique n'est pas la valeur exacte à laquelle le début de précipitation sera observé lors du titrage : en raison de la dilution par mélange du prélèvement titré avec la solution titrante, la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  au point anguleux n'est pas égale à  $C_1$  mais à*

$$C'_1 = \frac{V_0}{V_0 + V_{E1}} C_1$$

*en notant  $V_0 = 20 \text{ mL}$  le volume du prélèvement. Cependant, l'effet sur le résultat est minime : on trouve un pH de début de précipitation égal à 5,4 au lieu de 5,3.*

**4** Notons  $C = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration de la soude,  $C_1$  et  $C_2$  celles des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  dans la solution titrée,  $V_0 = 20,0 \text{ mL}$  le volume du prélèvement et  $V$  le volume de soude versé. À la première équivalence,  $V = V_{E1} = 14,5 \cdot 10^{-3} \text{ mL}$ , et

$$\frac{C_2 V_0}{1} = \frac{C V_{E1}}{1} \quad \text{d'où} \quad C_2 = \frac{C V_{E1}}{V_0} = 0,29 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

À la deuxième équivalence,  $V = V_{E2} = 22,4 \text{ mL}$ , et

$$C_1 V_0 = \frac{C(V_{E2} - V_{E1})}{2} \quad \text{d'où} \quad C_1 = \frac{C(V_{E2} - V_{E1})}{2V_0} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**5** Puisque l'échantillon d'or rouge a été dissout dans un volume  $V_{\text{tot}} = 50 \text{ mL}$ , alors la quantité de matière de cuivre qu'il contenait vaut

$$n_{\text{Cu}} = C_1 \times V_{\text{tot}} = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

La quantité de matière d'or contenue dans l'échantillon se déduit de la masse obtenue par filtration,

$$n_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} = 3,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d'où on déduit la fraction molaire

$$x_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{Cu}} + n_{\text{Au}}} = 0,508.$$

On vérifie bien  $x_{\text{Cu}} + x_{\text{Au}} = 1$  : les deux résultats sont cohérents.

**6** Le titrage permet de déterminer la quantité de matière de  $\text{H}^+$  restant dans la solution titrée après dissolution :

$$n_{\text{H}^+, \text{r}} = C_2 V_{\text{tot}}.$$

De plus, l'avancement final  $\xi$  de la réaction de dissolution est tel que

$$n_{\text{Cu}} - 3\xi = 0 \quad \text{d'où} \quad \xi = \frac{n_{\text{Cu}}}{3} = \frac{C_1 V_{\text{tot}}}{3}.$$

On en déduit alors la concentration  $C'$  de la solution d'acide nitrique concentrée,

$$n_{\text{H}^+, \text{r}} = C' V_{\text{tot}} - 8\xi = C' V_{\text{tot}} - \frac{8}{3} C_1 V_{\text{tot}}.$$

Par identification des deux expressions de  $n_{\text{H}^+, \text{r}}$ ,

$$C_2 V_{\text{tot}} = C' V_{\text{tot}} - \frac{8}{3} C_1 V_{\text{tot}}$$

ce qui conduit à

$$C' = C_2 + \frac{8}{3} C_1 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**7** La première équivalence correspond au début de précipitation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Au point anguleux, le solide est présent mais en très petite quantité, ce qui permet d'appliquer la loi d'action des masses avec  $[\text{Cu}^{2+}]_{E1} = C_1 V_0 / (V_0 + V_{E1})$  : la concentration n'a changé que par dilution liée à l'ajout de solution titrante. Ainsi,

$$[\text{Cu}^{2+}]_{E1} \times [\text{HO}^-]_{E1}^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad K_s = [\text{Cu}^{2+}]_{E1} \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{E1}^2}$$

et ainsi

$$\log K_s = \log [\text{Cu}^{2+}]_{E1} - 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{E1} + 2 \log K_e$$

ce qui donne finalement

$$\text{p}K_s = -\log \frac{C_1 V_0}{V_0 + V_{E1}} - 2\text{pH}_E + 2\text{p}K_e = 18,5$$

en prenant la valeur lue graphiquement  $\text{pH}_E = 5,4$ , ce qui est conforme à la valeur donnée.