

Exercice n°1: Titre alcalimétrique d'une eau minérale (10 points)

• Les eaux minérales contiennent de nombreuses espèces chimiques dissoutes. Ces eaux minérales sont particulièrement riches en ions « bicarbonate ». Ce nom désigne en fait les ions hydrogencarbonate HCO_3^- (aq).

Données :

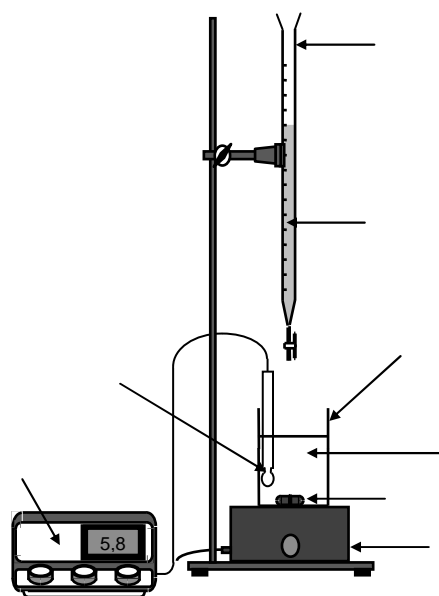
- Masses molaires : $M(\text{HCO}_3^-) = 61 \text{ g.mol}^{-1}$
- Valeurs de quelques pK_A de couples acido – basiques:
 $(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) : pK_{A1} = 0,0; (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) : pK_{A4} = 10,3$
 $(\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) : pK_{A2} = 14; (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) : pK_{A3} = 6,4$
- Indicateur coloré: vert de bromocrésol:
 Zone de virage: [3,8 – 4,5] ; teinte acide: jaune ;
 teinte sensible: vert ; teinte basique: bleu

• Pour effectuer le titrage des ions hydrogencarbonate HCO_3^- (aq), on prélève $V_0 = 200,0 \text{ mL}$ d'eau minérale que l'on titre par une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ (aq), Cl^- (aq)) de concentration molaire $C_A = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Un système d'acquisition permet de mesurer le pH au cours du dosage. On obtient ainsi la courbe donnant le pH en fonction de V_A , volume d'acide versé, et celle de sa dérivée $\frac{dpH}{dV_A} = f(V_A)$ voir ci-dessous.

I - Titre alcalimétrique complet TAC

- Le titre alcalimétrique complet TAC est lié à la concentration totale en ions hydrogencarbonate HCO_3^- (aq) et carbonate CO_3^{2-} (aq).
- Définition du TAC : c'est le volume, exprimé en millilitres, de solution d'acide chlorhydrique de concentration $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaires pour doser 100 mL d'eau minérale en présence de vert de bromocrésol.

- 1) Avec quel matériel prélève-t-on $V_0 = 200,0 \text{ mL}$ d'eau minérale ?
- 2) Quels sont le réactif titrant et le réactif titré ?
Légèrer le schéma-ci dessous :



- 3) Quel est le pH de l'eau minérale ? Justifier.

- 4) Établir sur un même diagramme, les diagrammes de prédominance des deux couples dans lequel intervient l'ion hydrogencarbonate HCO_3^- (aq).
Quelle est l'espèce qui prédomine dans cette eau minérale ?

- 5) Ecrire l'équation de la réaction de titrage entre les ions HCO_3^- (aq) et l'acide chlorhydrique (H_3O^+ (aq), Cl^- (aq)).

- 6) Calculer la constante d'équilibre K associée. Conclure.

- 7) Déterminer les coordonnées du point équivalent E. Indiquer soigneusement votre méthode et laisser les traits de construction.

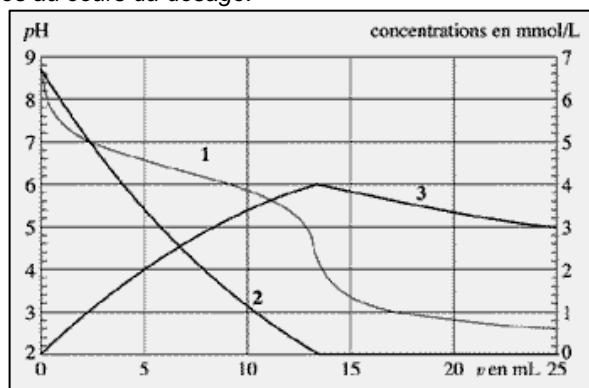
- 8) Déterminer la concentration molaire, notée C, en ions hydrogencarbonate dans cette eau minérale.
En déduire la concentration massique, notée t, en ions hydrogencarbonate dans cette eau minérale.

- 9) Déterminer le TAC de cette eau minérale. Justifier.

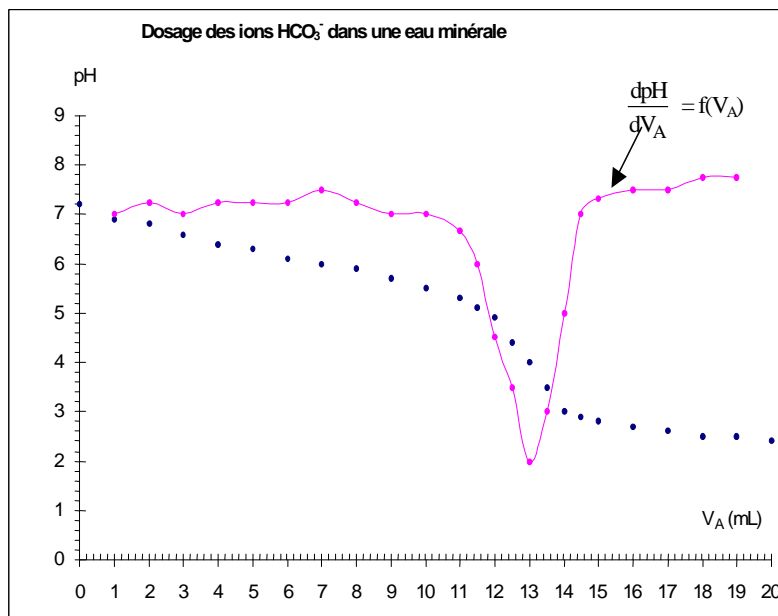
- 10) Quel autre type de titrage aurait-on pu réaliser ? Comment aurait-on alors visualiser l'équivalence ?

II - Simulation du dosage des ions hydrogencarbonate par l'acide chlorhydrique

• La courbe 1 est celle du dosage par l'acide chlorhydrique d'une solution contenant des ions hydrogencarbonates. Les courbes 2 et 3 représentent les variations des concentrations de deux espèces au cours du dosage.



- 1) A quelle espèce chimique peut-on associer les courbes 2 et 3 ? Justifier.
- 2) En utilisant l'ensemble des courbes, déterminer la valeur du pK_A du couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-)$ en justifiant votre réponse.



Exercice n°2: Titrage des ions chlorure (10 points)

• **Données** : $M_{\text{Na}} \approx 24 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} \approx 36 \text{ g.mol}^{-1}$

• Sur le sachet d'une soupe en poudre « poireaux-pommes de terre » on peut lire :

« 200 g de matière déshydratée, dont 10% en masse de sel (chlorure de sodium). »

• On considérera que les autres ions présents dans la matière sèche sont en quantité suffisamment faible pour que l'on n'en tienne pas compte. Le but de cet exercice est de choisir, en fonction du matériel mis à disposition, les solutions à utiliser pour titrer les ions chlorure effectivement présents dans ce sachet.

A. Protocole opératoire

• On dissout le contenu du sachet dans 50 mL d'eau tiède (on considère que tous les ions passent en solution). On filtre les résidus solides (poireaux, pommes de terre, ...) et le filtrat obtenu est complété à 1,00 L par de l'eau distillée.

On en prélève 10,0 mL que l'on place dans un erlenmeyer.

On y ajoute un excès $n_0(\text{Ag}^+)$ de nitrate d'argent en versant un volume de $V_0 = 35,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent à la concentration $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On appelle A le mélange ainsi constitué.

• Pour titrer les ions chlorure contenus dans cette soupe, on va utiliser la méthode de Charpentier-Volhard, en réfléchissant au choix des solutions à utiliser pour mener à bien ce type de titrage.

B. Principe de la méthode de Charpentier-Volhard

• Cette méthode de titrage des ions chlorure Cl^- consiste à introduire des ions argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ en excès (quantité notée $n_0(\text{Ag}^+)$) qui précipitent avec les ions chlorure.

Les ions argent restants sont ensuite titrés par des ions thiocyanate $\text{SCN}^-_{(\text{aq})}$ (issus d'une solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{SCN}^-_{(\text{aq})}$)), en présence d'ions fer III.

Deux réactions successives se produisent :

- (1) Les ions argent réagissent avec les ions thiocyanate pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent.
- (2) Les ions fer III réagissent avec les ions thiocyanate pour former un complexe rouge.

Cette seconde réaction n'a lieu que lorsque tous les ions argent sont épuisés, la réaction (1) se produisant de façon préférentielle et prioritaire.

Cette méthode nécessite que l'on soit en milieu fortement acide pour éviter d'éventuelles réactions parasites.

Solutions à disposition :

solutions de thiocyanate de potassium de concentration $[\text{SCN}^-]$ égales à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Matériel à disposition :

- béchers de 100 mL et 250 mL
- burette graduée de 25 mL
- pipettes jaugées de 10,0 mL, 20,0 mL
- fioles jaugées de 1,00 L, 500,0 mL et 250,0 mL
- erlenmeyers de 100 mL et 250 mL

C. Questions

I. Etude du mélange A

1) Calculer la quantité d'ions chlorure $n_0(\text{Cl}^-)$ contenus dans un sachet de soupe d'après les indications du fabricant sachant que $n_0(\text{Cl}^-) = n_0(\text{NaCl})$.

2) Montrer que la quantité $n(\text{Cl}^-)$ d'ions chlorure supposée être présente dans les 10,0 mL du prélèvement est $n(\text{Cl}^-) = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

3) Qu'observe-t-on dans l'erlenmeyer lorsque l'on a ajouté le nitrate d'argent ?

Ecrire l'équation de la réaction observée.

Quel est le nom du produit formé ?

4) Quels sont, parmi les ions suivants, ceux qui sont présents dans le mélange A ?

Ag^+ , Cl^- , NO_3^- , SCN^- , Fe^{3+} , K^+ , Na^+

II - A propos de la méthode de Charpentier-Volhard

1) S'agit-il d'un dosage direct ou indirect ? Justifier.

2) Comment observera-t-on expérimentalement l'équivalence de ce titrage ? Pourquoi ?

Quel sera l'indicateur de fin de réaction du titrage ?

III - Etude de la réaction de titrage

1) Ecrire l'équation de la réaction de titrage.

2) Exprimer littéralement la quantité d'ions Ag^+ titrés $n(\text{Ag}^+)_{\text{titrés}}$ en fonction de la quantité d'ion SCN^- versée à l'équivalence $n_E(\text{SCN}^-)$.

3) Exprimer littéralement la quantité d'ions Ag^+ qui a réagi avec les ions Cl^- , notée $n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}}$, en fonction de $n_0(\text{Ag}^+)$ et $n(\text{Ag}^+)_{\text{titrés}}$.

4) En déduire l'expression littérale de la quantité de matière d'ions Cl^- , notée $n(\text{Cl}^-)$, contenue dans l'erlenmeyer en fonction de $[\text{Ag}^+]$, $[\text{SCN}^-]$, V_0 et $V_E(\text{SCN}^-)$.

5) On cherche à déterminer la concentration de la solution à placer dans la burette graduée. Pour cela, on évalue le volume à verser pour atteindre l'équivalence.

On propose deux relations permettant de calculer ce volume.

Une de ces relations est manifestement impossible.

Laquelle ? Pourquoi ?

$$V_{E1} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot V_0 - n(\text{Cl}^-)}{[\text{SCN}^-]} \quad (1)$$

$$V_{E2} = ([\text{Ag}^+] \cdot V_0 - n(\text{Cl}^-)) \times [\text{SCN}^-] \quad (2)$$

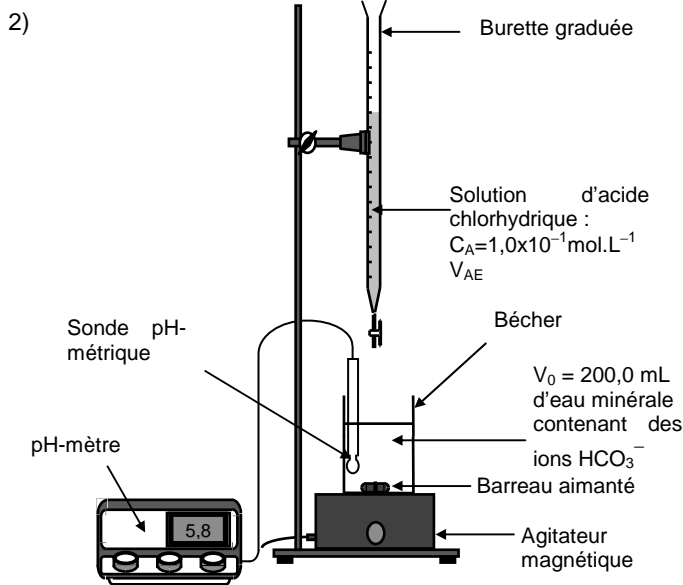
6) Plusieurs solutions à placer dans la burette sont disponibles. Pour chacune d'elles, calculer le volume équivalent prévisible.

En déduire, compte tenu du matériel disponible, quelle solution il est préférable d'utiliser.

Ex n°1: Titre alcalimétrique d'une eau minérale (10 points)

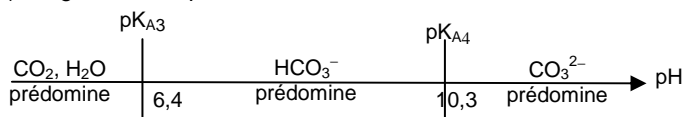
I. Titrage alcalimétrique complet TAC

1) Le volume $V_0 = 200,0$ mL est prélevé avec une fiole jaugée.



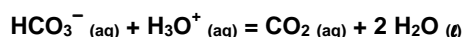
3) Le pH de l'eau minérale est celui lu sur la courbe $pH = f(V_A)$ pour $V_A = 0,0$ mL soit **pH = 7,2**.

4) Diagramme de prédominance:



L'espèce qui prédomine à **pH = 7,2** est l'ion hydrogénécarbonate HCO_3^- car $6,4 < pH < 10,3$.

5) Equation de la réaction:



6) Constante d'équilibre:

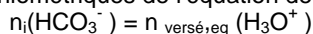
$$K = \frac{[CO_2, H_2O]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}} = \frac{1}{K_{A3}} = 10^{pKA3} = 10^{6,4}$$

$K \gg 10^3$ donc la réaction est totale.

7) On trace une verticale qui passe par le minimum du graphe $\frac{dpH}{dV_A} = f(V_A)$. Cette verticale coupe le graphe $pH = f(V_A)$ au point

équivalent du dosage dont les coordonnées sont:
($V_{AE} = 13,0$ mL et $pH_E = 4,0$).

8) A l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de l'équation de dosage:



Donc $C \cdot V_0 = C_A \cdot V_{AE} \Leftrightarrow C = \frac{V_{AE}}{V_0} C_A$;

$$C = (13 \times 1,0 \cdot 10^{-1}) / 200 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Et: $t = C \cdot M = 6,5 \cdot 10^{-3} \times 61 \approx 0,40 \text{ g} \cdot L^{-1}$

9) Pour $V_0 = 200,0$ mL on a $V_{AE} = 13,0$ mL
Donc pour 100 mL d'eau minérale à doser il faudrait $V_{AE}' = 6,5$ mL avec la concentration utilisée pour le dosage.

Or la concentration en acide chlorhydrique utilisée étant 5 fois plus élevée que celle de la définition du TAC, le volume V_{AE}' , avec cette solution, aurait été $V_{AE}'' = 5 \times V_{AE}' = 32,5$ mL donc TAC ≈ 33 .

10) On aurait pu réaliser un titrage colorimétrique avec un indicateur coloré: le vert de bromocrésol. En effet, la zone de virage de cet indicateur coloré [3,8 – 4,5] contient le pH à l'équivalence: $pH_E = 4,0$.

On repèrerait l'équivalence du titrage avec le changement de coloration bleu \Rightarrow jaune de la solution.

II – Simulation du dosage

1) • La concentration de l'espèce associée à la courbe 2 diminue au cours du dosage jusqu'à s'annuler pour $V_{AE} = 13,0$ mL. Or au cours du dosage, les ions HCO_3^- sont consommés et leur quantité est nulle à l'équivalence.

L'espèce associée à la courbe 2 est donc HCO_3^-

• La concentration de l'espèce associée à la courbe 3 augmente jusqu'à $V_{AE} = 13$ mL puis diminue ensuite: l'espèce associée à la courbe 3 est donc CO_2, H_2O . La diminution au-delà de l'équivalence est due à l'effet de dilution: la quantité de CO_2, H_2O reste constante alors que le volume de la solution augmente donc la concentration diminue.

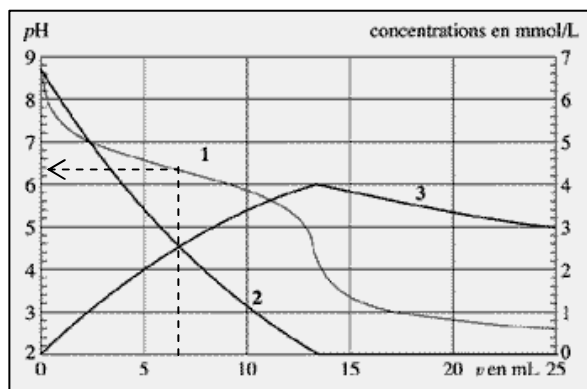
2) D'après la définition du pK_a du couple $CO_2, H_2O / HCO_3^-$:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]_{eq}}{[CO_2, H_2O]_{eq}}$$

Donc $pH = pK_a$ quand $[HCO_3^-]_{eq} = [CO_2, H_2O]_{eq}$, ce qui correspond au point d'intersection des courbes 2 et 3.

Pour obtenir le pH de la solution correspondant à cette situation, et par conséquent la valeur de pK_a , il suffit de chercher sur la courbe 1 le point se trouvant à la verticale du point d'intersection des courbes 2 et 3. Nous trouvons ainsi: **$pK_A = 6,4$**

Il s'agit bien de la valeur donnée dans l'énoncé pour pK_{A3} .



Ex n°2: Titrage des ions chlorure (10 points)

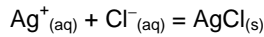
I – Etude du mélange A

1) La masse $m_0(NaCl)$ de chlorure de sodium est :
 $m_0(NaCl) = 200 \times 10 / 100 = 20,0$ g.

La quantité d'ions chlorure $n_0(Cl^-)$ dans le sachet de soupe est égale à la quantité de chlorure de sodium $n_0(NaCl)$:
 $n_0(Cl^-) = n_0(NaCl) = m_0 / M = 20,0 / (24 + 36) = 0,33$ mol.

2) La quantité d'ions chlorure $n(Cl^-)$ supposée être présente dans les 10,0 mL placés dans l'erlenmeyer est :
 **$n(Cl^-) = 1000 \times n_0(Cl^-) / 10,0 = 0,33 \times 1000 / 10,0$
 $n(Cl^-) = 3,3 \times 10^{-3}$ mol.**

3) Lorsqu'on ajoute le nitrate d'argent dans l'erlenmeyer, il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent selon l'équation de précipitation :



4) Tous les ions chlorure ont précipités : ils ne sont plus présents dans l'erlenmeyer. Le mélange A contient donc les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ n'ayant pas réagi ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ en excès), et les ions spectateurs $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$.

II – A propos de la méthode de Charpentier – Volhard

1) Il s'agit d'un titrage indirect.

Les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ne sont pas titrés directement par les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$. La quantité des ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ est déduite indirectement du titrage des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ n'ayant pas réagi avec les ions chlorure.

2) La réaction (1) étant prioritaire, les ions $\text{SCN}^-_{(\text{aq})}$ réagissent d'abord avec les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ pour former un précipité blanc. Lorsque tous les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ ont réagi, les ions $\text{SCN}^-_{(\text{aq})}$ apportés par la suite réagissent avec les ions fer III pour former un complexe rouge.

On observe donc l'équivalence du titrage lorsque la solution passe d'une coloration blanche à une coloration rouge. L'indicateur de fin de réaction du titrage est l'ion fer III.

III – Etude de la réaction de titrage

1) Réaction de titrage : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{SCN}^-_{(\text{aq})} = \text{AgSCN}_{(\text{s})}$

2) A l'équivalence : $n(\text{Ag}^+)_{\text{titrés}} = n_{\text{E}}(\text{SCN}^-) = [\text{SCN}^-] \times V_{\text{E}}$

3) $n_0(\text{Ag}^+) = n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}} + n(\text{Ag}^+)_{\text{titrés}}$
Donc : $n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}} = n_0(\text{Ag}^+) - n(\text{Ag}^+)_{\text{titrés}}$

4) Or $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)_{\text{consommés}}$ donc :
 $n(\text{Cl}^-) = n_0(\text{Ag}^+) - n(\text{Ag}^+)_{\text{titrés}} = [\text{Ag}^+] \times V_0 - [\text{SCN}^-] \times V_{\text{E}}$

5) La relation (2): $V_{\text{E}2} = ([\text{Ag}^+] \cdot V_0 - n(\text{Cl}^-)) \times [\text{SCN}^-]$ n'est pas homogène car les termes $[\text{Ag}^+] \cdot V_0 \times [\text{SCN}^-]$ et $n(\text{Cl}^-) \times [\text{SCN}^-]$ s'expriment en $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-1}$. et non en L comme $V_{\text{E}2}$.

Par contre, la relation (1) est homogène : $\frac{[\text{Ag}^+] \cdot V_0}{[\text{SCN}^-]}$ et

$\frac{n(\text{Cl}^-)}{[\text{SCN}^-]}$ s'expriment en L comme $V_{\text{E}1}$.

6) Solution : $[\text{SCN}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$V_{\text{E}1} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot V_0 - n(\text{Cl}^-)}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 35,0 \cdot 10^{-3} - 3,3 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} =$$

$$V_{\text{E}1} = 0,2 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 20 \text{ mL.}$$

Solution : $[\text{SCN}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$V_{\text{E}1} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot V_0 - n(\text{Cl}^-)}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 35,0 \cdot 10^{-3} - 3,3 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-3}} =$$

$$V_{\text{E}1} = 0,2 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ L} = 200 \text{ mL.}$$

Comme la burette disponible a une volume maximal de 25 mL il faut utiliser la solution pour laquelle $[\text{SCN}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

