

Corrigé très détaillé du DM n°5 de Chimie : Premières révisions de solutions aqueuses

EXERCICE 1 : TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE DES IONS SULFATE

1.a/ Un étalonnage du conductimètre permet de déterminer le coefficient de proportionnalité (constante de cellule) entre la conductance G effectivement mesurée par la sonde et la conductivité réelle γ de la solution :

$$\gamma_{/(S\ m^{-1})} = k_{cell}/(m^{-1}) \times G/S$$

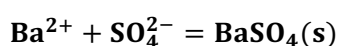
Un non étalonnage de la sonde conductimétrique mènera donc à une grandeur affichée en $S\ m^{-1}$ qui est proportionnelle à la valeur réelle de conductivité de la solution. **Pour un titrage conductimétrique, où on ne s'intéresse qu'aux variations de conductivité, cela n'a aucune importance.**

NB : En revanche, un titrage par étalonnage conductimétrique doit être mené après étalonnage de la sonde bien évidemment, puisque le but est de relier conductivité réelle de la solution et concentration en ses espèces conductrices, à l'aide d'une courbe d'étalonnage. En cas de non étalonnage, la concentration déterminée serait faussée.

1.b/ Le but de l'ajout d'une grande quantité d'eau est de **minimiser la variation relative du volume total lors de l'ajout de réactif titrant.**

En conductimétrie, on doit en effet tracer $\gamma \times V_{total}$ en fonction du volume de titrant ajouté pour avoir un reflet fidèle des évolutions des quantités de matière des espèces conductrices (voir loi de Kohlrausch plus bas). Si V_{total} peut être considéré comme constant, on peut donc se contenter, du point de vue des variations, de tracer γ en fonction du volume de titrant ajouté.

2.a/ On a précipitation des ions sulfate titrés avec les ions baryum du titrant car le sulfate de baryum est peu soluble dans l'eau d'après les données, d'où la précipitation observée :



2.b/ **Loi de Kohlrausch** (bien préciser les unités dans le système international) :

$$\gamma_{/(S\ m^{-1})} = \sum_{ions\ i} \lambda_i^{\infty} / (S\ m^2\ mol^{-1}) \cdot [i] / (mol\ m^{-3})$$

NB : Si on multiplie par le volume total, on fait apparaître les quantités de matière des espèces ioniques, d'où la remarque du 1.b :

$$\gamma \cdot V_{total} = \sum_{ions\ i} \lambda_i^{\infty} \cdot n_i$$

2.c/ Le travail réalisé ici vise à utiliser qualitativement la loi de Kohlrausch pour interpréter les variations de $\gamma \cdot V_{total}$ (ou γ si le volume de solution titrée est suffisant). Ne pas oublier les ions spectateurs !

Ion	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl ⁻
Quantité de matière avant l'équivalence	→	↓	→ (= 0)	↑↑
Quantité de matière après l'équivalence	→	→ (= 0)	↑	↑↑

NB : Dans la première partie du titrage, la quantité de matière en ions chlorure augmente deux fois plus rapidement que celle en ions sulfate ne diminue ; de même dans la seconde partie du titrage où on ajoute deux fois plus d'ions chlorure que d'ions baryum, qui s'accumulent tous deux.

Au bilan, on devrait observer que :

- la conductivité reste à peu près stable avant l'équivalence car la quantité de matière en ions reste stable ;
- la conductivité augmente fortement après l'équivalence (accumulation d'ions).

C'est effectivement ce qui est observé, la diminution légère de conductivité avant équivalence étant due au fait que $\lambda_{SO_4^{2-}}^{\infty} > 2 \lambda_{Cl^-}^{\infty}$.

2.d/ A l'équivalence : $n_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = n_{\text{Ba}^{2+}} \text{ versé entre } V=0 \text{ et } V=V_{\text{eq}}$ donc $n_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = C V_1 = C_T (V_{\text{eq}} - 0) = C_T V_{\text{eq}}$. Ainsi :

$$C = C_T \frac{V_{\text{eq}}}{V_1}$$

2.e/ On détermine $V_{\text{eq}} \approx 13,3 \text{ mL}$ en prenant l'abscisse de l'intersection des deux droites interpolant les points avant et après équivalence sur la courbe de conductivité. L'application numérique donne :

$$C \approx 7,98 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

3/ Nous reverrons ce raisonnement ensemble. **On suppose qu'il n'y a pas de précipitation.** Alors, après la première goutte de chlorure de baryum versée : $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}^0}{V_1 + V_2 + \Delta V} \approx \frac{C V_1}{V_1 + V_2} \approx 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, et $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{C_T \Delta V}{V_1 + V_2 + \Delta V} \approx \frac{C_T \Delta V}{V_1 + V_2} \approx 7,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Pour la réaction hypothétique de solubilisation du sulfate de baryum : $\text{BaSO}_4(\text{s}) = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, $Q_r = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \approx 1,5 \times 10^{-8} > K_S = 10^{-10}$, **ce qui contredit que le sulfate de baryum pne précipite pas : on aurait alors $Q_r < K_S$.** On conclut qu'il y a bien précipitation.

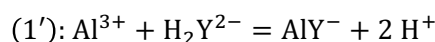
EXERCICE 2 : DOSAGE DE L'ALUMINIUM DANS LA FAUJASITE

1.a/

H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}	$\rightarrow \text{pH}$
2,0	2,7	6,2	10,2		

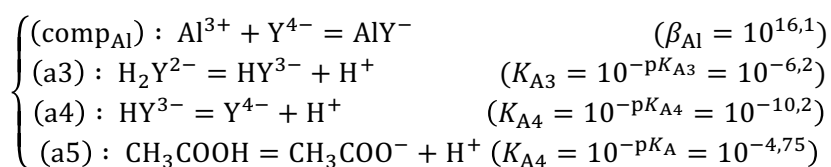
1.b/ A $\text{pH} = 4,5 \in [2,7 ; 6,2]$, on se trouve dans le domaine de prédominance, et même plus de majorité ($4,5 \in [2,7 + 1 ; 6,2 - 1]$), de H_2Y^{2-} .

2.a/ On observe la complexation des ions aluminium par **réaction avec la forme prédominante de l'EDTA** au pH tampon, H_2Y^{2-} . Sans tampon, on observerait la **libération d'ions H^+ , qui sont en fait consommés par les ions acétate du tampon :**



On remarque la nécessité d'un milieu tamponné pour éviter une diminution automatique trop importante du pH , et surtout une réaction de complexation qui ne serait pas quantitative (on montre que $K_1^\circ \approx 0,50$).

2.b/ (1) = (comp_{Al}) + (a3) + (a4) - 2 (a5) avec :



Donc : $K_1^\circ = \frac{\beta_{\text{Al}} \times K_{\text{A3}} \times K_{\text{A4}}}{(K_{\text{A}})^2} \approx 1,6 \times 10^9 \gg 1$: la réaction est **quantitative**.

2.c/ La réaction prépondérante est la réaction (1) :

en mol/L	Al^{3+}	+	H_2Y^{2-}	+	$2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	=	AlY^-	+	$2 \text{CH}_3\text{COOH}$
Etat initial	$2,5 \times 10^{-3}$		$5,0 \times 10^{-3}$		0,50		0		0,50
Equilibre	$2,5 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}$		$5,0 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}$		$0,50 - 2x_{\text{eq}}$		x_{eq}		$0,50 + 2x_{\text{eq}}$

A l'équilibre : $K_1^\circ = Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{AlY}^-]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}^2}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}^2} = \frac{x_{\text{eq}} \times (0,50 + 2x_{\text{eq}})^2}{(2,5 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}) \times (5,0 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}) \times (0,50 - 2x_{\text{eq}})^2}$.

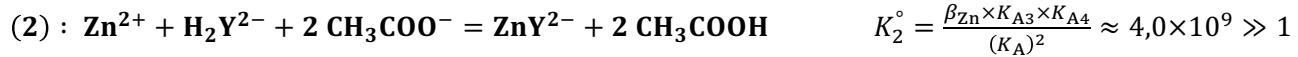
Si la réaction est quantitative, $x_{\text{eq}} \approx 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La relation se simplifie en :

$\frac{2,5 \times 10^{-3} \times (0,505)^2}{(2,5 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}) \times (2,5 \times 10^{-3}) \times (0,495)^2} \approx K_1^\circ \approx 1,6 \times 10^9$. On trouve alors : $2,5 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}} \approx 6,5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \ll 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui valide définitivement l'hypothèse d'une **réaction quantitative**.

en mol/L	Al ³⁺	H ₂ Y ²⁻	2 CH ₃ COO ⁻	AlY ⁻	2 CH ₃ COOH
Equilibre	6,5×10 ⁻¹⁰	2,5×10 ⁻³	0,495	2,5×10 ⁻³	0,505

2.d/ Les deux espèces majoritaires contenant de l'EDTA sont donc, au début du titrage : H₂Y²⁻ (excès introduit) et AlY⁻ (formé par la première réaction).

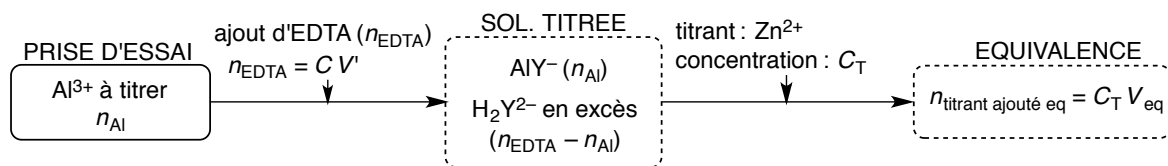
3.a/ Les ions Zn²⁺ versés peuvent se complexer en réagissant soit avec l'excès d'EDTA présent, soit avec AlY⁻ :



3.b/ La réaction de titrage est donc la réaction quantitative (2).

3.c/ A l'équivalence : $n_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^0 = n_{\text{Zn}^{2+}} \text{ versé entre } V=0 \text{ et } V=V_{\text{eq}} = C_{\text{T}} V_{\text{eq}}$

3.d/



3.e/ On en déduit que $n_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^0 = n_{\text{EDTA}} - n_{\text{Al}} = C V' - n_{\text{Al}}$. Avec la relation à l'équivalence : $C V' - n_{\text{Al}} = C_{\text{T}} V_{\text{eq}}$ soit : $n_{\text{Al}} = C V' - C_{\text{T}} V_{\text{eq}}$. Le calcul donne : $n_{\text{Al}} \approx 0,43 \text{ mmol}$.

4/ La prise d'essai représente dixième de la solution préparée dans l'échantillon, donc celui-ci en contenait : $n_{\text{Al,échantillon}} = 10 n_{\text{Al}}$, soit une masse $m_{\text{Al,échantillon}} = n_{\text{Al,échantillon}} \times M_{\text{Al}} = 10 n_{\text{Al}} \times M_{\text{Al}}$. On trouve : $m_{\text{Al,échantillon}} \approx 1,2 \times 10^{-1} \text{ g}$.

La fraction massique d'aluminium dans la faujasite est donc : $w_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al,échantillon}}}{m} \approx 12\%$.

5/ **Avant l'équivalence**, aucun ion métallique libre n'est présent dans l'erlenmeyer, donc l'indicateur coloré est libre : **dithizone libre**.

Après l'équivalence, un excès d'ions zinc a été introduit, donc la dithizone se retrouve sous sa **forme complexée avec le zinc**.

On en conclut que l'indicateur coloré change de forme prédominante à l'équivalence. Le changement de couleur observé correspond à ce phénomène. **La dithizone libre est verte, alors que complexée au zinc, elle est rose.**