

DM n°5 de Chimie : Premières révisions de solutions aqueuses

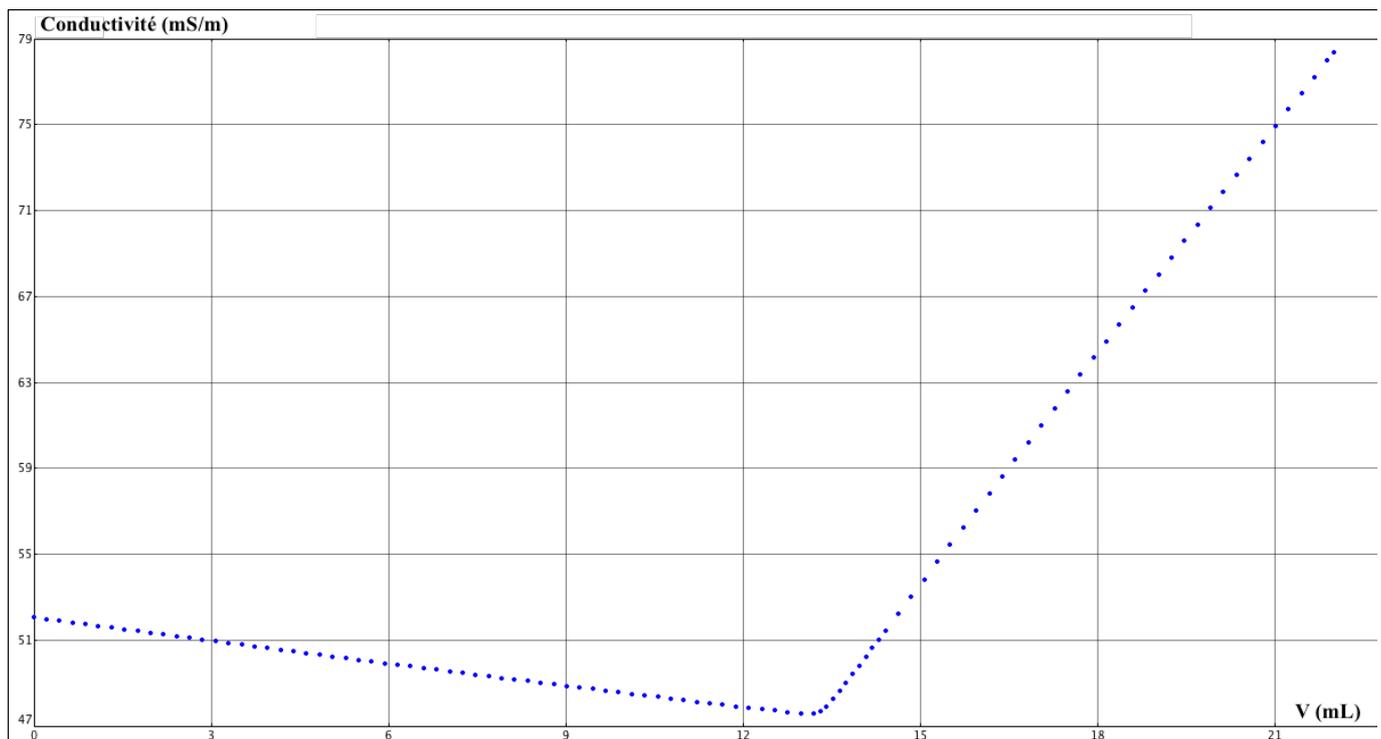
Pour le jeudi 30/11/17

EXERCICE 1 : TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE DES IONS SULFATE (EXERCICE TUTORIEL)

On dispose d'une solution de sulfate de sodium ($2 \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$) dont on cherche à déterminer la concentration molaire C par conductimétrie.

A une prise d'essai $V_1 = 50,0 \text{ cm}^3$ de solution à titrer, on ajoute $V_2 = 150 \text{ cm}^3$ d'eau distillée. On introduit une cellule conductimétrique dans la solution, puis on titre par une solution de chlorure de baryum de concentration $C_T = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Un précipité apparaît dès le début du titrage.

Le tracé de la conductivité γ affichée en fonction du volume de solution titrante versé, V , est donné ci-dessous :



1/ Montage et conditions expérimentales

En vous reportant au cours de première année, essayez de répondre aux questions suivantes :

- 1.a/ Pourquoi n'est-il pas utile d'étalonner le conductimètre pour un titrage conductimétrique ?
- 1.b/ Pourquoi est-il utile d'ajouter à la solution à titrer un grand volume d'eau distillée ?

2/ Examen du titrage

2.a/ Préciser l'équation de la réaction de titrage, en prenant en compte les données et l'observation faite dès le début du titrage.

2.b/ Rappeler la loi de Kohlrausch à l'aide du cours de PCSI (loi à connaître).

2.c/ Lister les espèces ioniques qui se retrouvent dans le bécher de titrage avant et/ou après l'équivalence. Sous la forme d'un tableau, donner l'évolution des quantités de matière de toutes les espèces ioniques au cours du titrage et justifier qualitativement :

- que la conductivité diminue avant l'équivalence ;
- que la conductivité augmente après l'équivalence.

2.d/ Ecrire la relation à l'équivalence, sous la forme : $n_{\text{espèce titrée}}^0 = n_{\text{réactif titrant versé entre } V=\dots \text{ et } V=\dots}$, puis la traduire en terme de concentrations/volumes.

2.e/ En déduire la concentration C de la solution à titrer.

3/ Une question supplémentaire...

Montrer que la précipitation a lieu lors de l'ajout de la première goutte de chlorure de baryum. Pour cela, raisonner par l'absurde et aboutir à une contradiction en utilisant le produit de solubilité du sulfate de baryum. On considèrera qu'une goutte a un volume d'environ $\Delta V = 0,05$ mL.

Données à 25 °C

Produit de solubilité du sulfate de baryum BaSO_4 : $pK_s = 10$

Conductivité ioniques molaires limites λ_i^∞ en $\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$:

Na^+	Ba^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	H^+	OH^-
5,0	13,0	7,5	16,0	35	20

EXERCICE 2 : DOSAGE DE L'ALUMINIUM DANS LA FAUJASITE (EXERCICE TUTORIEL)

On s'intéresse à la caractérisation physico-chimique d'un aluminosilicate appelé faujasite, de formule générale $\{\text{Na}_w\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z \cdot n \text{H}_2\text{O}\}$, utilisée comme catalyseur dans l'industrie pétrolière. Plus spécifiquement, on cherche la fraction massique en aluminium dans ce solide.

Un échantillon de $m = 1,00$ g de faujasite est prélevé et mélangé avec $m' = 0,53$ g de carbonate de sodium Na_2CO_3 dans un mortier. Le mélange est ensuite fondu dans un creuset en platine puis traité par 80 mL d'acide nitrique HNO_3 concentré. Le milieu est ensuite porté à ébullition pour favoriser la dissolution des ions sodium Na^+ et aluminium Al^{3+} , puis filtré pour éliminer le précipité à base de silice SiO_2 . Le filtrat est transféré dans une fiole jaugée de 100,0 mL, dont le volume est complété au trait de jauge. La solution obtenue contient donc l'intégralité des ions aluminium contenus dans l'échantillon.

Un volume $V = 10,0$ mL de cette solution est prélevé et placé dans un erlenmeyer de 500 mL. Sont ajoutés à cette solution successivement 110 mL d'une solution tampon acétique de $\text{pH} = 4,5$, contenant de l'acide acétique CH_3COOH et des ions acétate CH_3COO^- (permettant d'éviter la précipitation des ions aluminium au cours du titrage), $V' = 20,0$ mL d'une solution titrée de concentration molaire $C = 50,0$ mmol L^{-1} du sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA), de formule $(2 \text{Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-})$; puis 60 mL d'éthanol et enfin quelques gouttes d'une solution de dithizone dans l'éthanol à 95% (indicateur coloré de fin de titrage). Le mélange dans l'erlenmeyer prend alors une coloration verte.

Une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}^{2+}, 2 \text{NO}_3^-$) de concentration $C_T = 100,0$ mmol L^{-1} est placée dans la burette. Le contenu de l'erlenmeyer est finalement titré à 25 °C par la solution contenue dans la burette. La couleur de la solution dans l'erlenmeyer vire du vert au rose pour un volume de solution titrante versée de 5,7 mL.

1/ Propriétés acido-basiques de l'EDTA

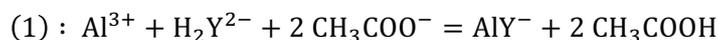
L'EDTA peut exister sous plusieurs formes acido-basiques. On fournit en fin d'énoncé les quatre constantes d'acidité de l'EDTA, noté H_4Y .

1.a/ Donner le diagramme de prédominance des différentes formes acido-basiques de l'EDTA en fonction du pH .

1.b/ En déduire la forme prédominante de l'EDTA au pH tampon choisi.

2/ Analyse du contenu de l'erlenmeyer avant titrage

2.a/ Justifier que l'équation de la réaction (notée (1)) qui se produit entre les ions Al^{3+} titrés et l'EDTA ajouté avant dosage, conduisant au complexe AlY^- , dans les conditions de pH de manipulation, s'écrit :



2.b/ Cette réaction est la combinaison d'une réaction de complexation et de trois réactions acido-basiques. Calculer sa constante d'équilibre K_1° . En déduire que la réaction est quantitative.

2.c/ Pour le vérifier, calculer, dans le cadre de la méthode de la réaction prépondérante, les concentrations à l'équilibre dans $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'une solution proche de celle préparée, contenant initialement $n_0 = 0,5 \text{ mmol}$ d'ions Al^{3+} , $n_0' = 1,0 \text{ mmol}$ de $(2 \text{ Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-})$ (excès), et $n_0'' = 0,10 \text{ mol}$ d'acide acétique d'une part, d'ions acétate d'autre part. Conclure.

2.d/ Quelles sont donc les deux espèces majoritaires contenant de l'EDTA présentes dans l'erlenmeyer avant le début du titrage ?

3/ Analyse du titrage indirect

3.a/ Les ions Zn^{2+} versés peuvent réagir avec les deux espèces précédentes. Ecrire l'équation des réactions correspondantes et calculer les constantes d'équilibre associées, K_2° et K_3° .

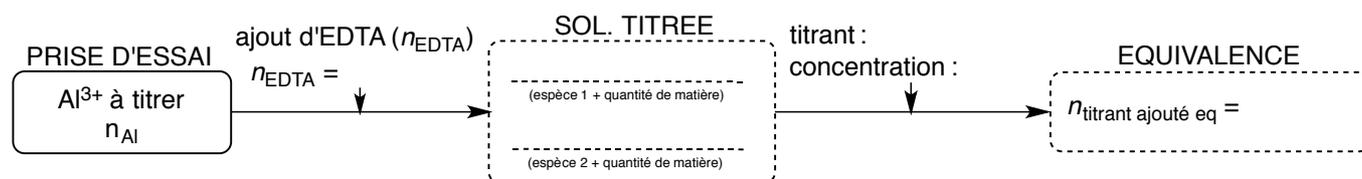
3.b/ En déduire laquelle de ces deux réactions correspond à la réaction de titrage.

3.c/ Ecrire la relation à l'équivalence, sous la forme :

$$n_{\text{espèce qui réagit lors du titrage}}^0 = n_{\text{réactif titrant versé entre } V=0 \text{ et } V=V_{\text{eq}}}$$

et exprimer $n_{\text{réactif titrant versé entre } V=0 \text{ et } V=V_{\text{eq}}}$ en fonction du volume équivalent trouvé.

3.d/ Remplir le diagramme suivant, permettant de résumer le titrage indirect réalisé :



3.e/ En déduire la quantité de matière n_{Al} des ions aluminium présents dans la prise d'essai en fonction des différentes données de l'énoncé, puis faire l'application numérique.

4/ Composition de la faujasite

Remonter à la masse d'aluminium présente dans l'échantillon de départ, et sa fraction massique en aluminium.

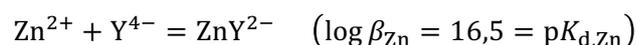
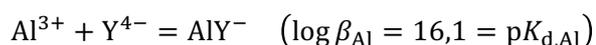
5/ Complément : fonctionnement de l'indicateur coloré, la dithizone

La dithizone est un ligand faible des cations métalliques. Il s'agit d'un indicateur coloré de complexation, puisque sa forme libre et sa forme complexée à un cation métallique comme Al^{3+} ou Zn^{2+} .

Sous quelle forme se trouve-t-il avant l'équivalence ? après l'équivalence ? Conclure quant à son fonctionnement.

Données à 25 °C

Constantes de formation de quelques complexes :



$\text{p}K_{\text{A}}$ successif de l'EDTA H_4Y :

$$\text{p}K_{\text{A}1} = 2,0$$

$$\text{p}K_{\text{A}2} = 2,7$$

$$\text{p}K_{\text{A}3} = 6,2$$

$$\text{p}K_{\text{A}4} = 10,2$$

$\text{p}K_{\text{A}}$ de l'acide acétique CH_3COOH :

$$\text{p}K_{\text{A}} = 4,75$$

Masse molaire atomique de l'aluminium : $M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g mol}^{-1}$