



PC*2

16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.076)	84 Po polonium	77 Ir iridium 192.22
--	----------------------	-------------------------------

Correction

Devoir non surveillé de chimie 02

Quelques titrages



Problème 1

Titration des acides sulfureux et sulfurique

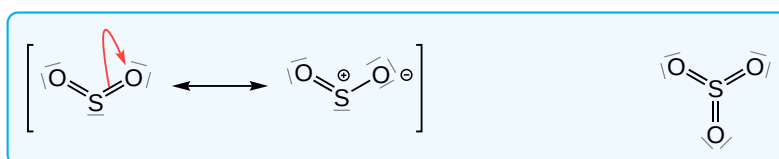
Q 1 Analyse structurale

À chaque fois que cela est possible, justifier le schéma de LEWIS par le calcul du nombre d'électrons de valence.

- Le nombre d'électrons de valence des entités est :

$$N_v(\text{SO}_2) = 3 \times 6 = 18 \quad N_v(\text{SO}_3) = 4 \times 6 = 24$$

Le soufre étant au delà de la deuxième période du tableau périodique, il peut être hypervalent (dépasser la règle de l'octet).



- Le soufre étant sous l'oxygène dans le tableau périodique, il est moins électronégatif que l'oxygène et constitue donc un site électrophile dans le trioxyde de soufre. Le mécanisme proposé repose essentiellement sur une addition nucléophile d'eau.

Le transfert de proton d'un atome d'oxygène vers l'autre peut aussi être présenté en une seule étape.

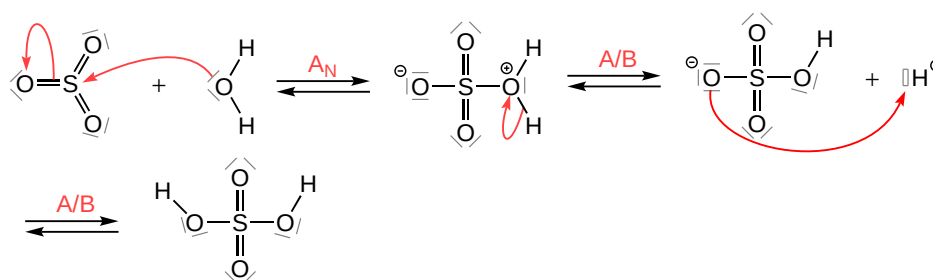


Figure 1 – Proposition de mécanisme pour la synthèse de l'acide sulfurique

1 Dosage par titrage de l'acide sulfureux

Q 2 Électrodes

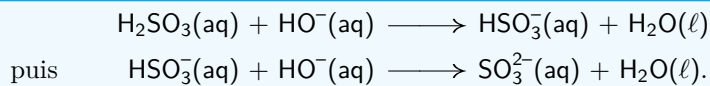
Les électrodes à brancher sur le pH-mètre sont :

- Quelques rappels de nomenclature :
- H^+ : ion hydrogène,
 - H_3O^+ : ion oxonium,
 - $\text{R}-\text{OH}_2^+$: ion alkyloxonium.

- l'**électrode de verre**, sensible à la concentration en ion hydrogène (ou oxonium selon le choix de la modélisation), fournissant un potentiel sous forme d'une loi affine du pH,
- une **électrode de référence**, fournissant un potentiel fixe, quelle que soit la solution dans laquelle elle plonge (souvent l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium).

Q 3 Volumes aux équivalences

$pK_{a_2} - pK_{a_1} = 7,2 - 1,8 = 5,4 > 4,0$. Par conséquent les titrages ont lieu successivement : lorsque 99 % de H_2SO_3 a été consommé, moins de 1 % de SO_3^{2-} a été formé. Ainsi, les réactions supports de titrage modélisant les transformations **successives** ont pour équation :



La première équivalence a lieu quand la solution d'ion hydroxyde nécessaire à la transformation quantitative de H_2SO_3 en HSO_3^- a été versée, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} n(HO^-, \text{ajouté à l'équivalence}) &= n(H_2SO_3, \text{initialement présent}) \\ cV_{\text{eq},1} &= c_0V_0. \end{aligned}$$

Par conséquent, la première équivalence a lieu pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium versé de :

$$V_{\text{eq},1} = \frac{c_0}{c} \times V_0.$$

Numériquement :

$$V_{\text{eq},1} = \frac{10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100,0 \text{ mL} = 10,0 \text{ mL}$$

$$V_{\text{eq},1} = 10,0 \text{ mL.}$$

La deuxième équivalence a lieu quand la solution d'ion hydroxyde nécessaire à la transformation quantitative de HSO_3^- (issu du titrage de H_2SO_3) en SO_3^{2-} a été versée, c'est-à-dire :

$$n(HO^-, \text{ajouté depuis la première équivalence}) = n(HSO_3^-, \text{présent à la première équivalence})$$

soit encore :

$$\begin{aligned} c(V_{\text{eq},2} - V_{\text{eq},1}) &= c_0V_0 \\ V_{\text{eq},2} &= \frac{c_0}{c} \times V_0 + V_{\text{eq},1} = 2V_{\text{eq},1} \end{aligned}$$

$$V_{\text{eq},2} = 2V_{\text{eq},1} = 20,0 \text{ mL.}$$

Q 4 Allure de la courbe de titrage

- La première acidité étant presque forte, la courbe ne présente presque pas d'arrondi en début de titrage.
- Calcul **rapide** du pH de la solution initiale.

Le diagramme de prédominance des espèces sulfitees en fonction du pH est :



La réaction de plus grande constante thermodynamique d'équilibre, donc probablement la plus avancée, d'avancement ξ a le tableau d'avancement :

réac.	H_2SO_3	+	H_2O	=	HSO_3^-	+	H_3O^+
sol.	quantités de matière						
S_0	c_0V_0		—		0		0
S_1	$c_0V_0 - \xi$		—		ξ		ξ

L'avancement en concentration est noté $\xi_V = \frac{\xi}{V_0}$.

La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction est K_{a1} . La loi de GULDBERG et WAAGE appliquée à cette réaction s'écrit :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3] \times c^\circ} = \frac{\xi_V^2}{(c_0 - \xi_V) \times c^\circ}.$$

La première acidité est assez forte. Il est peu probable que la transformation soit peu avancée. Il faut donc résoudre numériquement le polynôme du second degré :

$$\xi_V^2 + 10^{-2} \times \xi_V - 10^{-3,8} = 0$$

(avec ξ_V exprimé en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dont la seule solution comprise entre 0 et $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ est $\xi_V = 8,5425 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Remarque

La deuxième réaction la plus favorable, d'avancement ξ' a le tableau d'avancement :

réac.	HSO_3^-	+	H_2O	=	SO_3^{2-}	+	H_3O^+
sol.	quantités de matière						
S_1	ξ		–		0		ξ
S_2	$\xi - \xi'$		–		ξ'		$\xi + \xi'$

La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction est K_{a2} . La loi de GULDBERG et WAAGE appliquée à cette réaction s'écrit :

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-] \times c^\circ} = \frac{\xi'_V \times (\xi_V + \xi'_V)}{(\xi_V - \xi'_V) \times c^\circ}$$

Faisons l'hypothèse $\mathcal{H}_0$ que cette transformation est très peu avancée, c'est-à-dire $\xi'_V \ll \xi_V$. Alors :

$$K_{a2} = \frac{\xi'_V \times (\xi_V + \xi'_V)}{(\xi_V - \xi'_V) \times c^\circ} \approx \frac{\xi'_V}{c^\circ}$$

ce qui permet de calculer $\xi'_V = K_{a2} \times c^\circ = 6,31 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, résultat en accord avec l'hypothèse $\mathcal{H}_0$. Cette dernière réaction ne perturbe donc pas l'état d'avancement de la première réaction.

Ainsi $[\text{H}_3\text{O}^+] = \xi_V = 8,5425 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit encore $\text{pH} \stackrel{\text{déf}}{=} -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} = 2,068$.

$$\text{pH}_{\text{initial}} = 2,1.$$

- Un premier saut de pH se produit pour $V = V_{\text{eq},1}$.
- La demi-équivalence du dosage de l'acide faible HSO_3^- se produit pour $V = 1,5V_{\text{eq},1}$, et par conséquent le pH vaut $\text{p}K_{a2} = 7,2$.

$$\text{pH}_{\text{deuxième demi-équivalence}} = \text{p}K_{a2} = 7,2.$$

Remarque – Pour aller plus loin

Il aurait pu être imaginé dans un premier temps que le pH à la première demi-équivalence soit $\text{p}K_{a1}$. Toutefois, le calcul du pH initial montre que l'acide H_2SO_3 est déjà dissocié à plus de 50 % dès le début du titrage. Par conséquent il ne peut déjà pas avoir $[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{HSO}_3^-]$ à la première demi-équivalence, condition nécessaire pour avoir $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$. C'est pour cette raison que l'énoncé ne demande pas la valeur du pH à la première demi-équivalence, qui est un calcul plus complexe.

- Pour $V = 2V_{\text{eq},1}$ se produit le deuxième saut de pH.
- Le pH tend de manière asymptotique vers le pH de la solution titrante, une base forte à la concentration c , soit :

$$\lim_{V \rightarrow +\infty} \text{pH} = \text{p}K_e - \log \frac{c}{c^\circ} = 13,0.$$

La courbe de titrage pH-métrique est simulée sur la [figure 2](#).

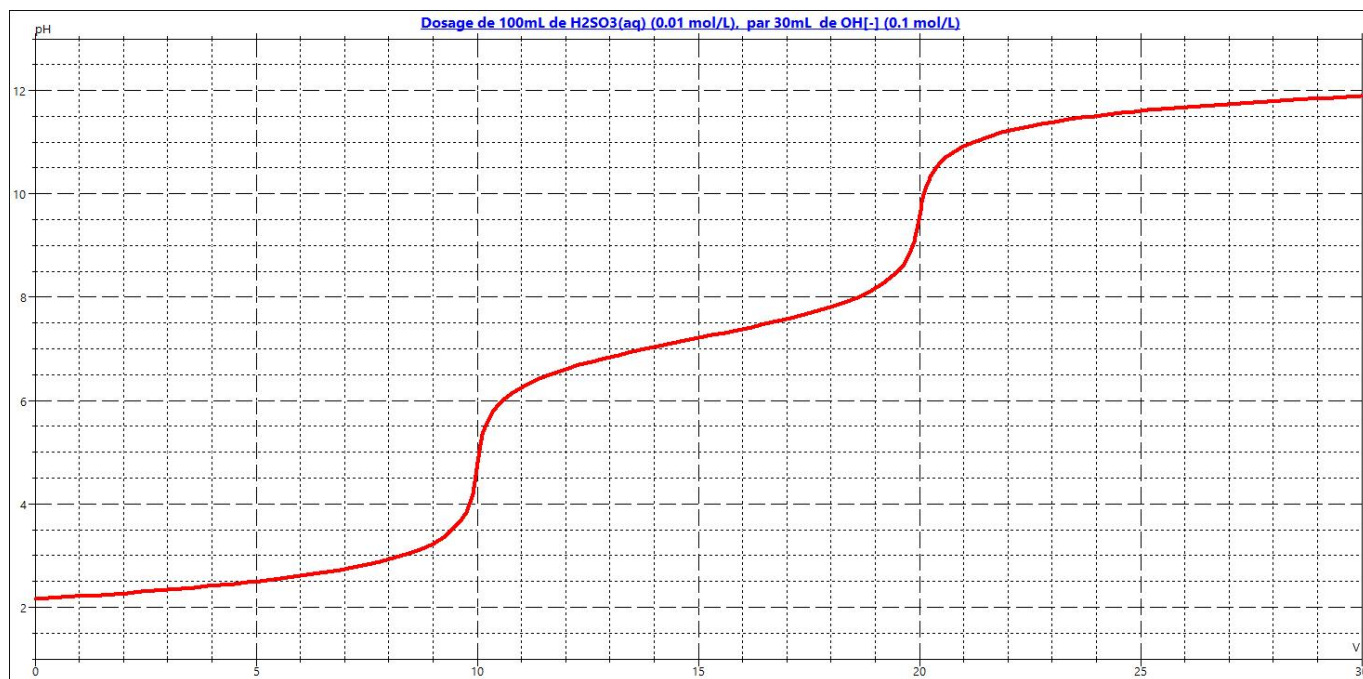
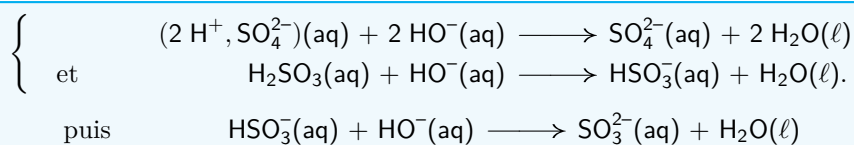


Figure 2 – Simulation de la courbe de suivi pH-métrique du titrage de l'acide sulfureux

2 Titrage du mélange d'acides sulfureux et sulfurique

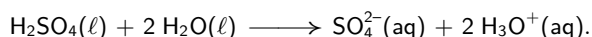
Q 5 Réactions

Le premier saut de pH a lieu pour $V_{\text{eq},1} = 14 \text{ mL}$. Les courbes de répartition des espèces sulfureuses montrent qu'en ce point, l'espèce HSO_3^- est formée quantitativement. L'acide sulfurique étant un diacide fort, il y a donc eu trois acidités titrées simultanément selon les équations de réaction support de titrage. Puis, la transformation suivante est le titrage de HSO_3^- ; Les équations de réaction support de titrage sont :

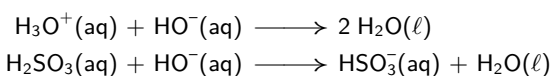


Remarque

Une autre écriture est possible pour la réaction support de titrage de l'acide sulfurique. En effet, l'acide sulfurique étant ici considéré comme un diacide fort, avant le titrage il se produit dans l'eau la transformation totale, dont l'équation de la réaction est :



L'espèce qui réagit donc véritablement avec l'ion hydroxyde est donc l'ion oxonium. Il est donc possible d'écrire que les équations de réaction support de titrage dans la première phase du titrage sont :



Il ne faudra toutefois pas perdre de vue dans les calculs de volumes à l'équivalence que la quantité d'ion oxonium H_3O^+ initialement présents au début du titrage est deux fois celle introduite initialement en acide sulfurique H_2SO_4 .

Q 6 Calcul des concentrations

En notant n_2 et n_1 les quantités respectives en acide sulfurique et en acide sulfureux à titrer, la première équivalence est atteinte lorsque l'acide sulfurique H_2SO_4 a été intégralement transformé en ion sulfate SO_4^{2-} et l'acide sulfureux H_2SO_3 transformé en ion hydrogénosulfite HSO_3^- :

$$2n_2 + n_1 = cV_{\text{eq},1} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 14 \text{ mL} = 1,4 \text{ mmol}.$$

La deuxième équivalence ($V_{\text{eq},2} = 20 \text{ mL}$) est atteinte lorsque l'ion HSO_3^- formé à la première équivalence est intégralement transformé en ion sulfite SO_3^{2-} :

$$n_1 = c(V_{\text{eq},2} - V_{\text{eq},1}) = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times (20 - 14) \text{ mL} = 0,60 \text{ mmol}.$$

Ainsi :

$$n_1 = 0,60 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad n_2 = 0,40 \text{ mmol}.$$

Les concentrations sont obtenues en divisant les quantités de matière par $V_0 = 0,100 \text{ L}$.

$$c_1 = 6,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad c_2 = 4,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

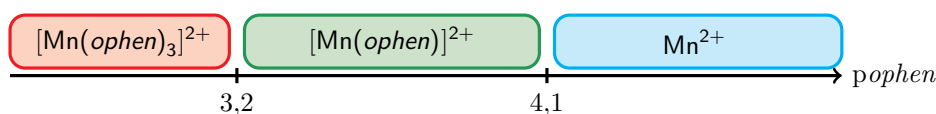
Problème 2**Un titrage par complexation****Q 7 Denticité**

La formule topologique de l'orthophénantroline montre que la structure possède deux sites azotés, dans une position permettant de « pincer » un cation métallique.

L'orthophénantroline est un ligand bidenté.

1 Complexes avec l'ion manganèse(II)**Q 8 Cas de l'ion complexe $[\text{Mn}(\text{ophen})_2]^{2+}$**

- Par lecture graphique, le diagramme de prédominance des espèces à base de manganèse est :



- La courbe de distribution de l'ion $[\text{Mn}(\text{ophen})_2]^{2+}$ n'est jamais au dessus des autres courbes de distribution.

L'ion $[\text{Mn}(\text{ophen})_2]^{2+}$ n'est jamais prédominant face aux autres espèces contenant du manganèse.

Q 9 Valeur de $\log \beta'_3$

Afin d'alléger les notations, le complexe à n ligands est noté $\mathbb{C}_n$.

Lorsque l'équilibre chimique est atteint dans une solution, la loi de GULDBERG et WAAGE permet d'écrire :

$$\beta'_3 = \frac{[\mathbb{C}_3]}{[\text{Mn}^{2+}]} \times \left(\frac{c^\circ}{[\text{ophen}]} \right)^3.$$

Au point de croisement des courbes de distribution de $[\text{C}_3]^{2+}$ et de Mn^{2+} ,

$$\begin{aligned} p_n &= p_0 \\ \frac{[\text{C}_3]}{3} &= \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{3} \\ \sum_{i=0}^3 [\text{C}_i] &= \sum_{i=0}^3 [\text{C}_i] \\ [\text{C}_3] &= [\text{Mn}^{2+}] \end{aligned}$$

donc en ce point :

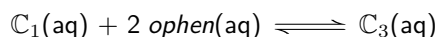
$$\begin{aligned} \beta'_3 &= \left(\frac{c^\circ}{[\text{ophen}]} \right)^3 \\ \log \beta'_3 &= 3 \times \text{pophen}. \end{aligned}$$

Par lecture graphique, $\text{pophen} \approx 3,4$.

$$\log \beta'_3 \approx 10,2.$$

Q 10 Autre constante thermodynamique d'équilibre

L'application de la loi de GULDBERG et WAAGE à la réaction d'équation :



s'écrit :

$$K^\circ = \frac{[\text{C}_3]}{[\text{C}_1]} \times \left(\frac{c^\circ}{[\text{ophen}]} \right)^3$$

Par un raisonnement analogue à celui de la question précédente, au point de croisement des courbes de distribution de C_3 et de C_1 (soit $\text{pophen} \approx 3,2$) alors :

$$[\text{C}_3] = [\text{C}_1]$$

et d'autre part :

$$\log K^\circ = 2 \times \text{pophen}.$$

$$K^\circ = 10^{6,4}.$$

2 Complexes avec l'ion fer(II)

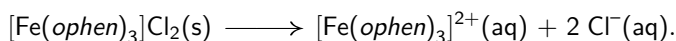
Q 11 Commentaire du graphique

Le graphique montre clairement que

seul le complexe $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$ se forme vraiment dans la solution aqueuse.

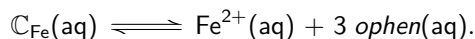
Q 12 Concentrations dans une solution

- La dissolution du composé ionique dans l'eau s'écrit :



Notation allégée : $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+} = \text{C}_{\text{Fe}}$.

Le composé ionique permet donc d'apporter à la solution l'ion complexe en quantité de matière $n_0 = 10 \text{ mmol}$ (avant équilibre chimique). Le complexe se dissocie partiellement, la transformation étant modélisée par la réaction d'équation :



Le tableau d'avancement de la transformation est :

Réaction		$\mathbb{C}_{\text{Fe}} = \text{Fe}^{2+} + 3 \text{ ophen}$		
état	av.	quantités de matière		
ini.	0	n_0	0	0
équi.	ξ	$n_0 - \xi$	ξ	3ξ

- La constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction est $K^{\circ'} = \frac{1}{\beta_3} = 10^{-21,3} \ll 1$. Il est légitime de faire l'hypothèse que cette transformation est peu avancée dans l'état d'équilibre final.
- Dans l'hypothèse d'une transformation peu avancée, $n_{\mathbb{C}_{\text{Fe}}} \approx n_0$.
- La loi de GULDBERG et WAAGE s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta_3} &= \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\mathbb{C}_{\text{Fe}}]} \times \left(\frac{[\text{ophen}]}{c^\circ} \right)^3 \\ &\approx \frac{27 \times (\xi/V_0)^4}{(n_0/V_0) \times c^{\circ 3}} \\ \xi &= \left(\frac{1}{27\beta_3} \times n_0 \times (V_0 c^\circ)^3 \right)^{(1/4)} \end{aligned}$$

Numériquement (sans calculatrice, en se servant des données de l'énoncé) :

$$\begin{aligned} \xi &= \left(10^{-21,3} \times \frac{1}{27} \times 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \times (10^{-1} \text{ mol})^3 \right)^{(1/4)} \\ &\approx 27^{-1/4} \times 10^{-6,6} \text{ mol} \\ &\approx 2,3 \times 2,5 \times 10^{-7} \text{ mol} \\ &\approx 5,8 \times 10^{-7} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Vérification de l'hypothèse

- Première façon de répondre : $\xi \ll n_0$.
- Deuxième façon de répondre : $\tau_{\text{eq}} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\xi}{n_0} = 5,8 \times 10^{-6} \ll 1$ (taux d'avancement à l'équilibre).

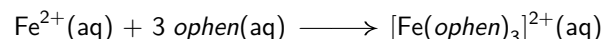
La transformation est effectivement peu avancée dans l'état d'équilibre thermodynamique.

$$[[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}] \approx 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{2+}] = [\text{ophen}] \approx 58 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 Titrage par réaction de complexation

Q 13 Avant de commencer le titrage

D'après la question précédente, il est très probable que le complexe $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$ se forme quantitativement, transformation modélisée par la réaction d'équation :



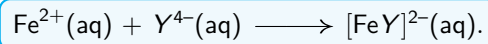
Les concentrations des espèces s'en déduisent immédiatement :

$$\begin{aligned} [[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}] &= \frac{1}{3} \times \frac{n_{\text{P}}}{V_0} = \frac{1}{3} \times \frac{0,3 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= c_0 - [\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+} \approx c_0 \end{aligned}$$

$$[[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Q 14 Équation de la réaction support de titrage

- L'équation de la réaction support de titrage est celle de la formation du complexe avec l'EDTA :



- La constante thermodynamique de cette réaction est :

$$K^\circ = \beta = 1,0 \times 10^{14}.$$

$K^\circ \gg 1$: cette réaction peut effectivement servir de titrage.

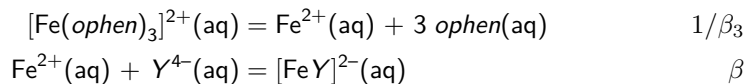
Q 15 Décoloration

- Avant l'équivalence, l'ion $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ est consommé. Tant qu'il en reste un peu, la solution est rouge en raison de la présence de l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}(\text{aq})$.

Juste avant l'équivalence, cet ion complexe pourrait être consommé pour en former un autre ; la transformation est modélisée par la réaction d'équation :



- Cette équation de réaction est la combinaison linéaire :



$$K^\circ = \frac{\beta}{\beta_3} = 10^{-7}.$$

Cette transformation est peu favorisée : l'étudiant a tort de penser qu'il y aura une décoloration à l'équivalence. Le changement de couleur nécessitera de dépasser largement l'équivalence pour déplacer l'équilibre.