



PC*2

16 S sulfur 32,06 (32,059, 32,076)	84 Po polonium	77 Ir iridium 192,22
--	----------------------	-------------------------------

Énoncé

Devoir non surveillé de chimie 02

Quelques titrages

à travailler pour mardi 22 septembre 2026



Problème 1

Titration des acides sulfureux et sulfurique



Par réaction avec l'eau, le dioxyde de soufre SO_2 forme l'acide sulfureux H_2SO_3 et le trioxyde de soufre SO_3 forme l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Données

- L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort en solution aqueuse.
- $\text{p}K_{\text{a}}$ du diacide H_2SO_3 à 298 K :
 - $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = \text{p}K_{\text{a}_1} = 1,8$;
 - $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = \text{p}K_{\text{a}_2} = 7,2$.

Q 1

- Déterminer les schémas de LEWIS du dioxyde de soufre et du trioxyde de soufre.
- Proposer un mécanisme pour la transformation du trioxyde de soufre et de l'eau en acide sulfurique.

1

Dosage par titrage de l'acide sulfureux

Un échantillon d'une solution d'acide sulfureux de volume $V_0 = 100,0 \text{ mL}$, de concentration $c_0 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ est titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium introduite est noté V .

Q 2

- Préciser la(es) électrode(s) à utiliser pour suivre ce titrage par pH-métrie.
- Justifier en donnant le rôle de cette (ces) électrode(s), sans préciser leur mode de fonctionnement.

Q 3

- Écrire les équations des réactions support de titrage ayant successivement lieu lors de ce titrage.
- Calculer les volumes aux équivalences attendus.

Q 4

Tracer *l'allure* de la courbe donnant le pH de la solution en fonction de V .

Pour avoir une courbe avec une précision raisonnable, préciser, avec quelques justifications :

- la valeur du pH lorsque $V = 0$;
- la valeur du pH à la deuxième demi-équivalence ;
- la valeur asymptotique du pH (c'est-à-dire pour $V \rightarrow +\infty$).

2

Titration d'un mélange d'acides sulfureux et sulfurique

Par dissolution d'un gaz contenant à la fois du dioxyde et du trioxyde de soufre, une solution aqueuse est obtenue contenant un mélange d'acides sulfureux (de concentration

c_1) et sulfurique (de concentration c_2). Les courbes de titrage d'un échantillon de cette solution de volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont données par la simulation de la [figure 1](#). Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium introduite est noté V .

- Courbe 1 : pH,
- courbe 2 : quantité d'ion SO_3^{2-} en solution,
- courbe 3 : quantité d'ion HSO_3^- en solution,
- courbe 4 : quantité de H_2SO_3 en solution.

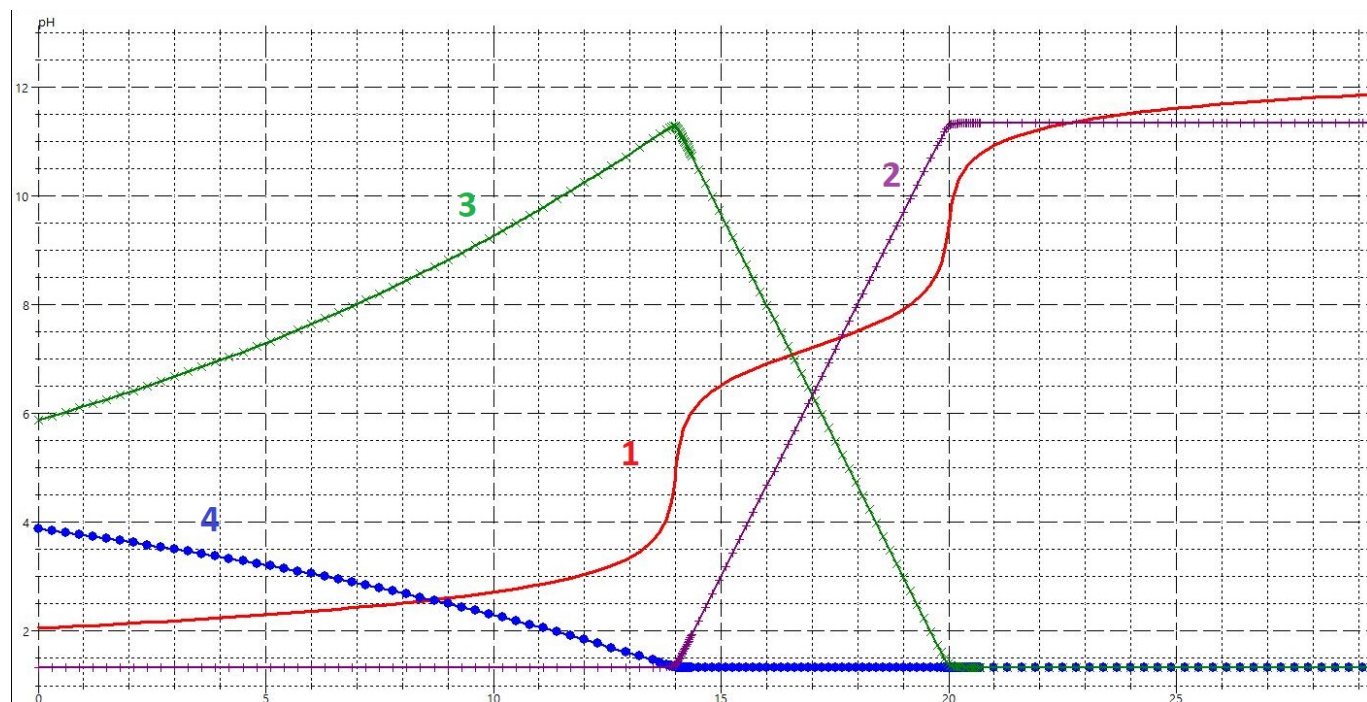


Figure 1 – Simulation de la courbe de titrage et quantités des espèces sulfureuses (logiciel Dozzaqueux). Un carreau en abscisse correspond à un ajout de 1 mL de solution titrante

Q 5 Dédurre des courbes les équations de réactions support de titrage se produisant lors des différentes parties de ce titrage, en justifiant avec soin.

Q 6 Calculer alors les valeurs de c_1 et c_2 .

Problème 2

Un titrage par complexation

L'orthophénantroline (symbolisée par la formule *ophen*) est l'espèce organique dont la formule topologique est présentée [figure 2](#).

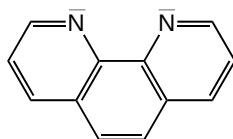


Figure 2 – Formule topologique de l'orthophénantroline *ophen*

Cette espèce chimique, incolore dans la plupart des solvants, est un ligand efficace de la plupart des cations métalliques.



Données À la température de 25 °C

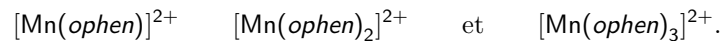
- Constante de formation β_3 du complexe $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$ telle que $\log \beta_3 = 21,3$.
- Constante de formation β du complexe $[\text{FeY}]^{2-}$ telle que $\log \beta = 14,3$.
- Couleur de quelques solutions aqueuses suivant les espèces chimiques qu'elle contiennent :
 - $\text{ophen}(\text{aq})$: incolore ;
 - $\text{EDTA } Y^{4-}$: incolore ;
 - $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$: rouge ;
 - $[\text{FeY}]^{2-}$: incolore.
- Pour les calculs numériques sans calculatrice :
 - $10^{-6,6} \approx 2,5 \times 10^{-7}$;
 - $27^{-1/4} \approx 2,3$.

Q 7

Déterminer la denticité de l'orthophénantroline.

1 Complexes avec l'ion manganèse(II)

L'orthophénantroline peut former avec l'ion manganèse(II) les complexes



La constante de formation du complexe $[\text{Mn}(\text{ophen})_n]^{2+}$ est notée β'_n ($n = 1$ à 3). Les courbes de distribution de ces complexes en fonction de $p\text{ophen} \stackrel{\text{déf}}{=} -\log \left(\frac{[\text{ophen}]}{c^0} \right)$ sont tracées **figure 3**.

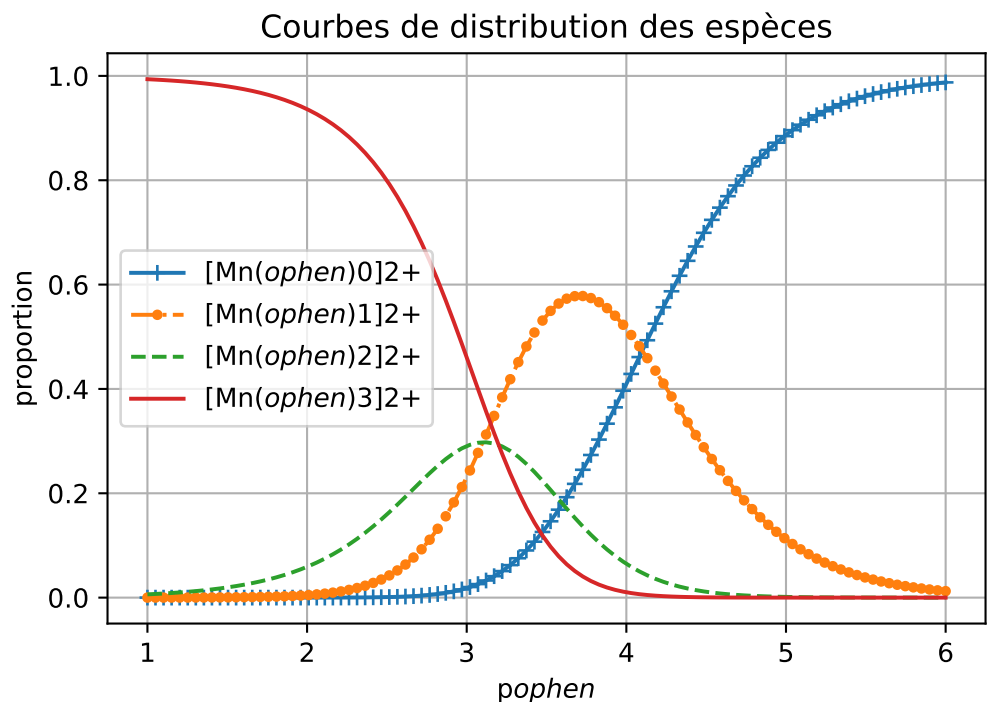


Figure 3 – Diagramme de distribution des espèces complexes du manganèse et de l'orthophénantroline

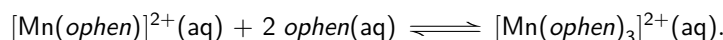
Q 8

- Tracer le diagramme de prédominance des complexes à base de manganèse.
- Expliquer quelle particularité présente le complexe $[\text{Mn}(\text{ophen})_2]^{2+}$.

Q 9

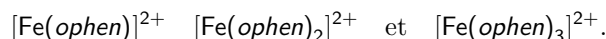
Par lecture graphique, expliquer comment déterminer la valeur de $\log \beta'_3$.

Q 10 Par lecture graphique, expliquer comment déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction d'équation :



2 Complexes avec l'ion fer(II)

L'orthophénantroline peut former avec l'ion fer(II) les complexes :



Les courbes de distribution de ces complexes sont tracées **figure 4**.

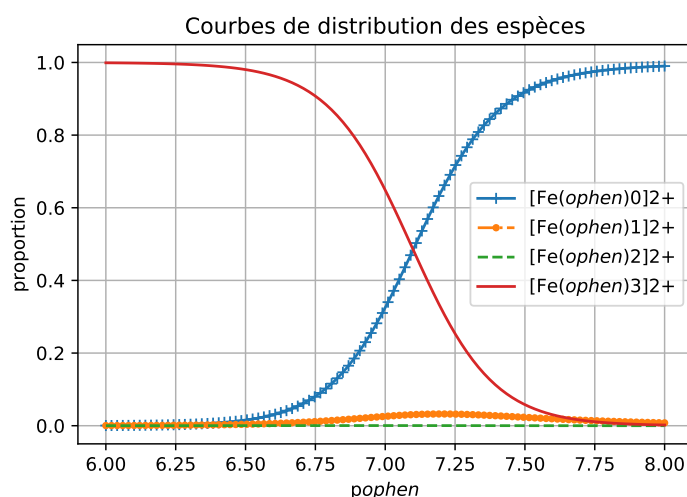


Figure 4 – Diagramme de distribution des espèces complexes du fer et de l'orthophénantroline

Q 11 Commenter la **figure 4**.

Un échantillon de composé ionique $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]\text{Cl}_2(\text{s})$ de quantité de matière $n_0 = 10 \text{ mmol}$ est dissous dans l'eau afin de former une solution aqueuse S de volume $V_0 = 100 \text{ mL}$.

Q 12 Calculer (sans calculatrice) les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution à l'équilibre thermodynamique.

3 Titrage par complexation

Le vin blanc est une solution riche en ion fer(II). Une solution de vin blanc S' de volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ contient l'ion $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ dont la concentration est voisine de $c_0 = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; elle est titrée par une solution aqueuse d'ion éthylènediaminetétraacétate noté $\text{Y}^{4-}(\text{aq})$ de concentration $c_1 = 500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Avant de commencer le titrage, de l'orthophénantroline est ajouté à la solution S , en quantité de matière $n_p = 0,3 \text{ mmol}$: la solution devient rouge foncée.

Un étudiant pense que lorsque l'équivalence est atteinte, la solution se décolore.

Q 13 Déterminer (sans justification excessive) les concentrations des espèces $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$ avant de commencer le titrage.

Q 14 • Écrire l'équation de la réaction support de titrage.
• Justifier que cette réaction puisse servir pour un titrage.

Q 15 • Déterminer l'équation de la réaction permettant de modéliser l'éventuelle décoloration à l'équivalence de la solution titrée.
• Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre K° . Conclure sur l'opinion de l'étudiant.