

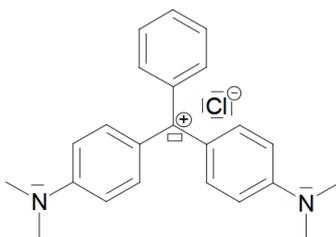
# PARTIE CHIMIE

## Autour des indicateurs colorés acido-basiques

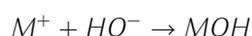
Toutes les manipulations sont réalisées à 25°C.

### Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite en milieu basique

Le vert malachite ( $M^+ + Cl^-$ ) représenté ci-contre - ou violet d'aniline - a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes dans le poisson et les oeufs de poisson.



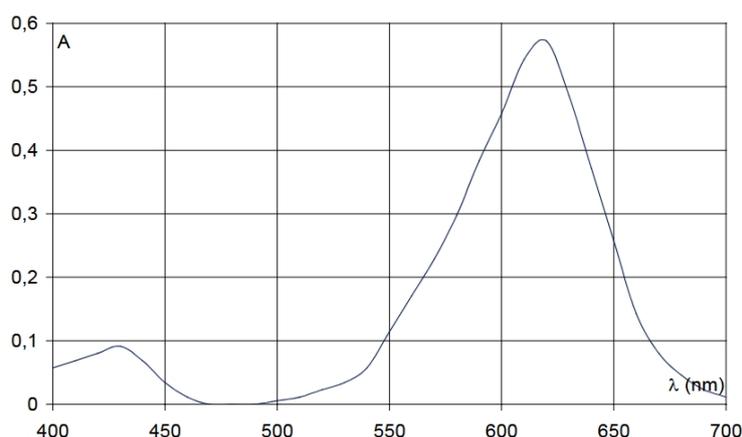
En milieu basique, les ions hydroxyde  $HO^-$  peuvent se fixer sur le carbocation  $M^+$ , entraînant la décoloration de la solution suivant une réaction supposée totale :



### Détermination du coefficient d'absorption molaire du vert malachite

1. Énoncer la loi de Beer-Lambert, en nommant les paramètres qui y apparaissent et en spécifiant pour chacun d'eux une unité.

2. Nommer la courbe représentative de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .  
Rappeler pourquoi on choisit en général la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale lorsque l'on cherche à vérifier la loi de Beer-Lambert.

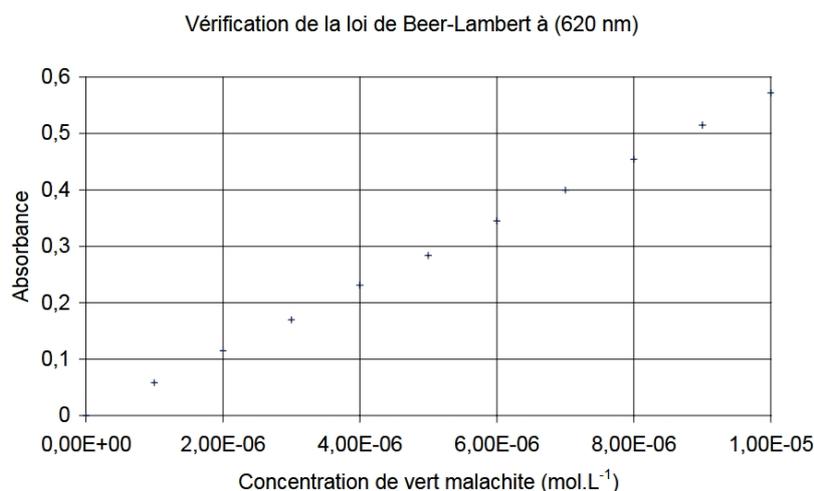


Concentration de vert malachite :  $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

À partir d'une solution mère de concentration  $C_M = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , on prépare plusieurs solutions filles pour lesquelles on mesure l'absorbance à  $\lambda = 620 \text{ nm}$  dans des cuves de largeur  $\ell = 1,00 \text{ cm}$  après avoir fait le blanc avec le solvant.

3. Expliquer comment préparer (matériel, rinçage, mode opératoire) la solution fille de concentration  $C_F = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

4. Indiquer si la loi de Beer-Lambert est vérifiée et, le cas échéant, déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  du vert malachite.



### Détermination de la loi de vitesse

On prépare initialement un mélange de volume supposé constant, en introduisant :

- 20,0 mL d'une solution de vert malachite de concentration  $C_1 = 7,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- 75,0 mL d'eau ;
- puis 5,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On déclenche simultanément le chronomètre.

On mesure l'évolution temporelle de l'absorbance à  $\lambda = 620 \text{ nm}$ . On considérera dans la suite que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution.

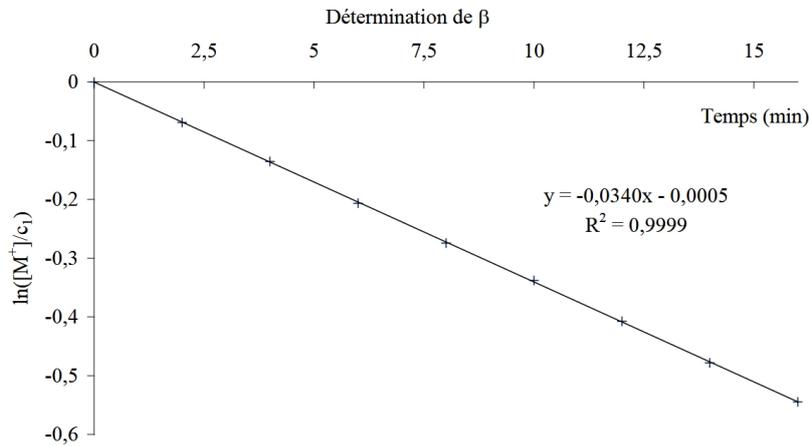
On suppose que la réaction admet un ordre  $\alpha$  par rapport à l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  et un ordre  $\beta$  par rapport à l'ion  $\text{M}^+$ .  $\alpha$  et  $\beta$  sont pris entiers. On admet par ailleurs que la vitesse volumique de réaction ne dépend pas d'autres concentrations que celles de ces deux réactifs.

5. Proposer une expression de la loi de vitesse, en notant  $k$  la constante de vitesse.

6. Calculer les concentrations initiales après dilution en vert malachite et en ions hydroxyde, notées respectivement  $c_1$  et  $c_2$ . En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse, en notant  $k_{\text{app}}$  la constante de vitesse apparente.

$t$ (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$A$	0.858	0.801	0.749	0.698	0.652	0.612	0.571	0.532	0.498
$[\text{M}^+]$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_1$	14.0	13.1	12.2	11.4	10.7	9.8	9.30	8.70

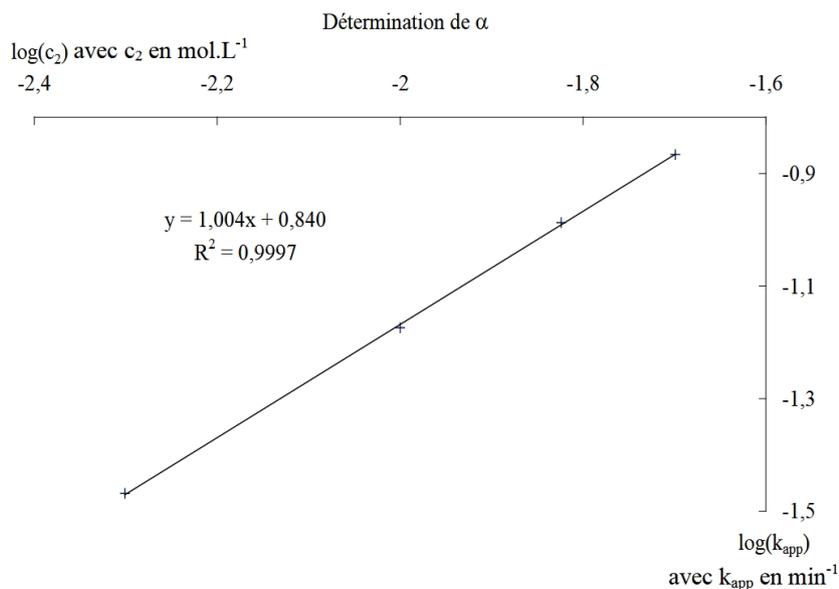
7. Montrer que la courbe ci-dessous permet de vérifier que  $\beta = 1$  et de trouver la valeur de  $k_{\text{app}}$ .



De nouvelles expériences sont réalisées, en faisant varier la concentration  $C_2$  en ions hydroxyde. Les résultats obtenus sont tabulés ci-dessous.

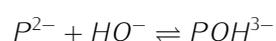
$C_2$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$
$c_2$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$10,3 \cdot 10^{-2}$	$13,6 \cdot 10^{-2}$

8. Montrer que la courbe ci-dessous permet de trouver les valeurs de  $\alpha$  et de  $k$ . Indiquer les résultats obtenus en précisant les unités.



### Suivi cinétique de la décoloration de la phénolphtaléine en milieu basique

La phénolphtaléine est couramment utilisée comme indicateur coloré acido-basique et peut intervenir dans le domaine pharmacologique comme laxatif. Sa forme basique  $P^{2-}$ , de couleur rose, peut réagir avec les ions hydroxyde pour donner une espèce incolore  $POH^{3-}$  suivant une réaction réversible :



On suppose que les lois de vitesse s'écrivent sous la forme :

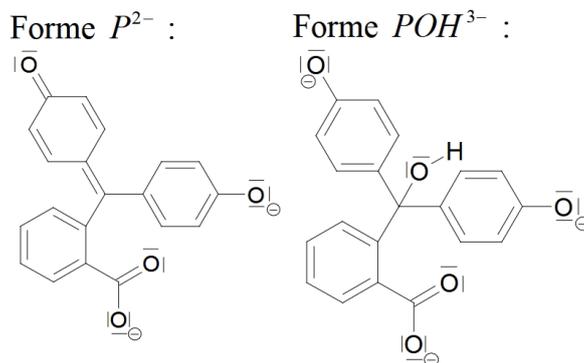
—  $v_1 = k_1[HO^-][P^{2-}]$  pour la réaction en sens direct ;

—  $v_{-1} = k_{-1}[POH^{3-}]$  pour la réaction en sens inverse.

On réalise un mélange de concentrations initiales  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> en hydroxyde de sodium ( $Na^+ + HO^-$ ) et  $C_1 = 2,50 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> en  $P^{2-}$ . La concentration en  $POH^{3-}$ , initialement nulle, est notée

$x$  à un instant  $t$  et  $x_\infty$  à l'équilibre.

9. Montrer, compte tenu des conditions initiales, que l'on peut se ramener à une forme simplifiée pour la vitesse de la réaction se déroulant dans le sens direct. On posera  $k'_1 = k_1 C_0$ .



10. Établir l'équation différentielle régissant l'évolution de  $x$  au cours du temps. On notera  $k = k'_1 + k_{-1}$ .

11. Résoudre cette équation différentielle et montrer que

$$x = x_\infty \cdot (1 - e^{-kt})$$

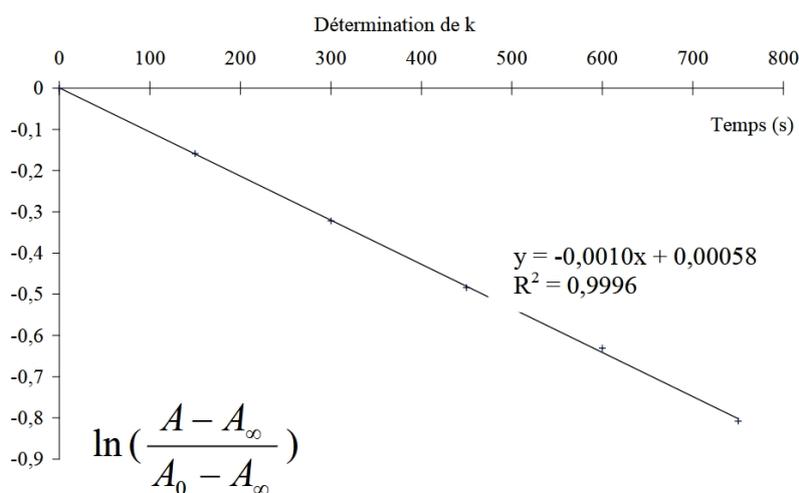
La cinétique est suivie par spectrophotométrie. Dans les conditions choisies ( $\lambda = 550$  nm), seule la forme basique  $P^{2-}$  de la phénolphaléine absorbe.

$t$ (s)	0	150	300	450	600	750	$\infty$
$A$	0,780	0,693	0,617	0,553	0,503	0,452	0,195

12. On note  $A$ ,  $A_0$  et  $A_\infty$ , les absorbances respectivement à l'instant  $t$ , à l'instant initial et à l'équilibre. Montrer que :

$$\ln \left( \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \right) = -kt$$

13. À partir de la représentation ci-dessous, vérifier que les résultats expérimentaux concordent avec les hypothèses sur les lois de vitesse. En déduire la valeur de  $k$ .



14. Exprimer la constante d'équilibre de la réaction  $K$  en fonction de  $C_0$  et des constantes de vitesse  $k'_1$  et  $k_{-1}$ .

15. Exprimer également  $K$  en fonction de  $A_0$ , de  $A_\infty$  et de  $C_0$ . En déduire la valeur du rapport  $\frac{k'_1}{k_{-1}}$ .

16. Déterminer à partir des résultats des questions 13. et 15. les valeurs de  $k'_1$ , de  $k_{-1}$  et de  $k_1$ .

## Application au dosage d'un mélange d'acides

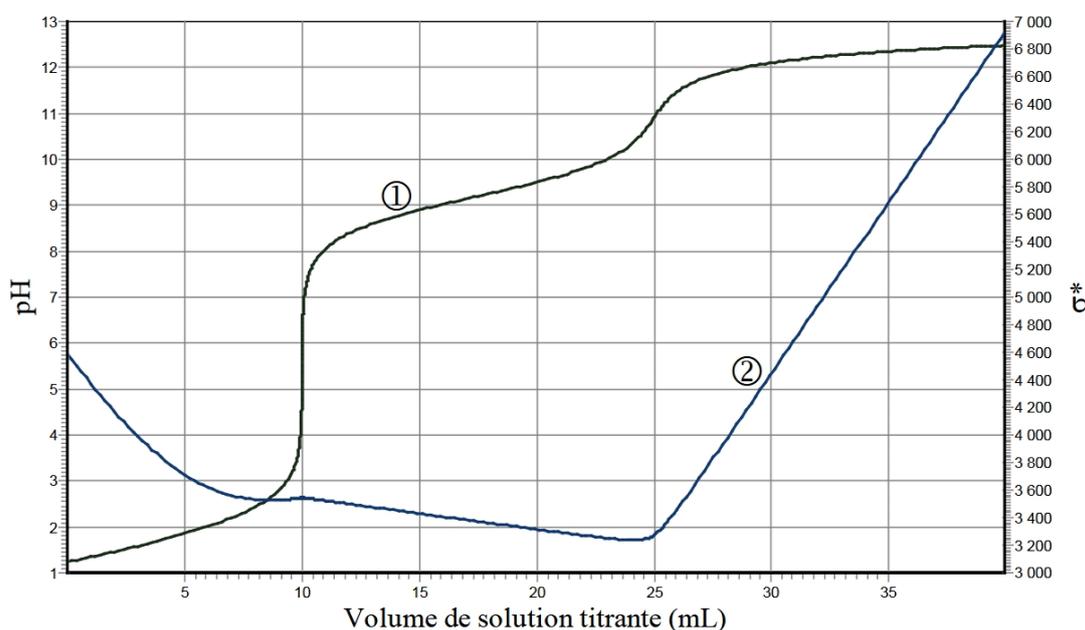
On dispose d'une solution  $S$  constituée d'un mélange :

- d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de concentration  $C_A$  (1<sup>re</sup> acidité forte ;  $pK_a(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 2,0$ );
- de chlorure d'ammonium ( $NH_4^+ + Cl^-$ ) de concentration  $C'_A$  ( $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ ).

On titre un volume  $V_A = 10,0$  mL de solution  $S$  par une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + HO^-$ ) de concentration  $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> ( $pK_a(H_2O/HO^-) = 14,0$ ). On note  $V_B$  le volume de solution titrante ajoutée à la burette.

On propose de comparer les résultats de trois techniques de dosage :

- Dosage pH-métrique (courbe 1 :  $pH = f(V_B)$ );
- Dosage conductimétrique (courbe 2 :  $\sigma^* = \sigma \cdot \frac{V_A + V_B}{V_A} = f(V_B)$ ), où  $\sigma$  est la conductivité de la solution et  $\sigma^*$  la conductivité corrigée ;  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont exprimés en mS.m<sup>-1</sup>);
- Dosage colorimétrique.



17. Proposer un schéma détaillé et légendé (nature de la verrerie, des électrodes, ...) permettant d'effectuer simultanément les titrages pH-métrique et conductimétrique.

18. Indiquer quelles sont les trois réactions qui ont lieu au cours du dosage, en précisant les valeurs de leurs constantes d'équilibre. Préciser celle(s) qui se déroule(nt) avant la première équivalence, puis ce qui se passe entre les deux équivalences.

19. Déterminer graphiquement les volumes des points d'équivalence. Indiquer à chaque fois la courbe exploitée.

20. En déduire les valeurs des concentrations  $C_A$  et  $C'_A$ .

21. Justifier qualitativement l'augmentation de la conductivité après la deuxième équivalence.

22. Aurait-il été possible d'utiliser un indicateur coloré pour repérer le 1<sup>er</sup> point d'équivalence ? le 2<sup>ème</sup> point d'équivalence ? Si oui le(s)quel(s) ?

Indicateur coloré	Zone de virage	Teinte acide → Teinte basique
Bleu de thymol	1,2 à 2,8 et 8,0 à 9,6	Rouge → Jaune, Jaune → Bleu
Hélianthine	3,2 à 4,4	Rouge → Jaune
Rouge de méthyle	4,8 à 6,0	Rouge → Jaune
Phénolphtaléine	8,2 à 10	Incolore → Rose
Jaune d'alizarine	10,1 à 12,0	Jaune → Rouge

## CORRECTION

1. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance  $A$  d'une solution, grandeur sans dimension, à la concentration  $c$  en composé absorbant (appelé chromophore) exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \ell c$$

Dans cette relation :

- $I_0$  est l'intensité du rayonnement incident ;
- $I$  l'intensité du rayonnement ayant traversé l'échantillon ;
- $\ell$  la longueur de la cuve en cm ;
- $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire donné en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Dans la pratique, il n'est pas possible de mesurer directement les intensités des rayonnements incident et sortant de l'échantillon. Par conséquent, on assimile expérimentalement  $I$  à l'intensité arrivant au détecteur après avoir traversé l'échantillon, et  $I_0$  à l'intensité arrivant au détecteur en absence de chromophore (blanc).

Le coefficient d'extinction molaire est une caractéristique du chromophore dont la valeur dépend également de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

2. La courbe représentant les variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement constitue le **spectre d'absorption** du composé. On le trace afin de repérer la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance, et donc le coefficient d'extinction, est maximale. En effet, si la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour toutes les longueurs d'onde, il s'agit de celle qui permettra d'obtenir les **variations d'absorbance les plus importantes** en fonction de la concentration en chromophore. De plus, les spectres d'absorption étant caractéristiques de chaque chromophore, c'est la longueur d'onde pour laquelle il y a le moins d'interférences avec l'absorption due à d'autres composés.
3. Avec une pipette jaugée, on prélève  $V_M = 10,0$  mL de solution-mère versée dans un becher, la pipette jaugée et le becher ayant préalablement été rincés avec cette solution. Cette solution est ensuite versée dans une fiole jaugée de volume  $V_F = 100,0$  mL, rincée à l'eau distillée. On ajoute à l'aide d'une pissette de l'eau distillée jusqu'à environ 1 cm du trait de jauge. Les bords du col sont alors essuyés avec du papier filtre et le volume est complété jusqu'au trait de jauge à l'aide d'une pipette pasteur. Le mélange est alors homogénéisé. On obtient bien une solution de concentration

$$C_F = \frac{C_M V_M}{V_F} = \frac{10 \times 1,00 \cdot 10^{-5}}{100} = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Sur le graphique donné dans l'énoncé et représentant  $A = f(c)$ , on remarque que l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration en vert malachite. **La loi de Beer-Lambert est bien vérifiée dans ces conditions.** On peut ainsi déterminer le coefficient d'extinction molaire à partir de la pente de cette droite. La droite passant par l'origine, il suffit pour cela d'utiliser un point de cette droite suffisamment éloigné.

On lit, par exemple, sur la courbe

$$A = 0,4 \quad \text{pour} \quad c = 7,10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où

$$\varepsilon = \frac{A}{\ell c} = \frac{0,4}{1 \times 7,10^{-6}} \approx 5,7 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

On peut vérifier la validité de ce résultat en estimant la valeur de l'absorbance de l'échantillon dont on étudie la cinétique de décoloration à l'instant initial, puis en la comparant à la valeur donnée dans le tableau de la question 6 :

$$A_0 = \varepsilon \ell c_1 = 5,7 \cdot 10^4 \times 7,5 \cdot 10^{-5} \times \frac{20}{100} \approx 0,855$$

ce qui est cohérent avec la valeur 0,858 mesurée.

5. La vitesse de réaction correspond à la vitesse de disparition du carbocation. D'après l'énoncé, elle peut s'écrire sous la forme

$$v = -\frac{d[M^+]}{dt} = k [HO^-]^\alpha [M^+]^\beta$$

6. D'après les données du sujet,

$$[M^+]_0 = c_1 = \frac{C_1 \times V_1}{V_{tot}} = 7,50 \cdot 10^{-5} \times \frac{20}{100} = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

De même,

$$[HO^-]_0 = c_2 = \frac{C_2 \times V_2}{V_{tot}} = 1,00 \cdot 10^{-1} \times \frac{5}{100} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en ions hydroxyde est très importante devant celle en carbocation. On est dans une situation de **dégénérescence de l'ordre**, c'est-à-dire que l'on pourra négliger les variations de concentration en  $HO^-$  au cours de la réaction. L'expression de la loi de vitesse peut alors s'exprimer de manière simplifiée

$$v = k_{app} [M^+]^\beta \quad \text{avec} \quad k_{app} = k c_2^\alpha$$

7. En supposant que l'ordre partiel  $\beta$  par rapport au carbocation vaut 1, l'expression précédente conduit à la relation

$$-\frac{d[M^+]}{dt} = k_{app} [M^+]$$

soit

$$\frac{d[M^+]}{[M^+]} = -k_{app} dt$$

et finalement

$$\ln \left( \frac{[M^+]}{c_1} \right) = -k_{app} t$$

Le tracé de  $\ln ([M^+]/c_1)$  en fonction du temps conduit bien à une droite, ce qui confirme l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à  $M^+$ . De plus, la pente de cette droite indique

$$k_{app} = 0,0340 \text{ min}^{-1}$$

8. D'après l'énoncé, d'autres expériences ont permis de déterminer les variations de cette constante apparente en fonction de la concentration en ions hydroxyde. La droite obtenue a pour équation

$$\log k_{app} = 0,840 + 1,004 \log c_2$$

Or, la question 14 a permis de montrer que

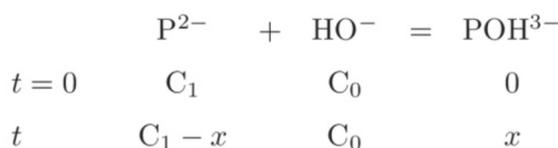
$$\log k_{app} = \log k + \alpha \log c_2$$

L'ordre étant un entier, on en conclut

$$\alpha = 1 \quad \text{et} \quad k = 10^{0,84} \text{ min}^{-1}$$

La loi de vitesse obtenue par cette étude est  $v = k [HO^-][M^+]$ .

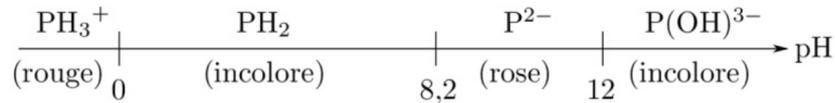
9. De la même façon que dans la partie précédente, les conditions initiales sont telles que  $C_0 \gg C_1$ . Les variations de concentration en ions hydroxyde sont donc négligeables : il y a **dégénérescence de l'ordre**. On peut ainsi écrire, à chaque instant, pour ces réactions, le bilan de matière suivant



Pour la première étape,

$$v_1 = k_1 C_0 [P^{2-}] = k'_1 (C_1 - x)$$

Il est à noter que, contrairement à ce que pourrait laisser penser le nom utilisé dans l'énoncé, c'est la forme incolore de la phénolphtaléine qui est la forme la plus basique.  $P^{2-}$  est en réalité un amphotère, le diagramme de prédominance des différentes formes de la phénolphtaléine en solution étant



L'utilisation de la phénolphtaléine comme indicateur coloré exploite le plus souvent l'équilibre acido-basique entre les formes  $\text{PH}_2$  (incolore) et  $\text{P}^{2-}$  (rose) et non celui dont on étudie la cinétique ici.

10. La forme incolore de la phénolphtaléine est formée par la réaction dans le sens direct et consommée par la réaction inverse, soit

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= v_1 - v_{-1} \\ &= k'_1 (C_1 - x) - k_{-1} x \\ &= k'_1 C_1 - (k'_1 + k_{-1}) x \end{aligned}$$

et enfin

$$\frac{dx}{dt} = k'_1 C_1 - kx$$

11. L'expression est une équation différentielle du premier ordre avec second membre

$$\frac{dx}{dt} + kx = k'_1 C_1$$

Pour la résoudre, sommes la solution générale de l'équation sans second membre

$$\frac{dx}{dt} + kx = 0 \quad \text{soit} \quad x = C e^{-kt}$$

et la solution particulière, stationnaire, de l'équation avec second membre

$$kx = k'_1 C_1 \quad \text{soit} \quad x = \frac{k'_1}{k} C_1$$

Ainsi,

$$x = \frac{k'_1}{k} C_1 + C e^{-kt}$$

À l'instant initial,

$$x_0 = \frac{k'_1}{k} C_1 + C = 0$$

d'où

$$C = -\frac{k'_1}{k} C_1$$

soit

$$x = \frac{k'_1}{k} C_1 (1 - e^{-kt})$$

Au bout d'un temps infini,

$$x_{\infty} = \frac{k'_1}{k} C_1$$

Finalement,

$$x = x_{\infty} (1 - e^{-kt})$$

La réaction étudiée dans cette partie est renversible. Pour des temps longs, elle conduit donc à l'obtention d'un équilibre dynamique, caractérisé par les concentrations de l'indicateur coloré  $x_{\infty}$  en forme basique et  $C_1 - x_{\infty}$  en forme acide.

12. À un instant  $t$ , l'absorbance de la solution peut s'exprimer

$$A = \varepsilon \ell (C_1 - x)$$

En particulier,  $A_0 = \varepsilon \ell C_1$  et  $A_{\infty} = \varepsilon \ell C_1 \left(1 - \frac{k'_1}{k}\right)$

On trouve

$$A - A_{\infty} = \varepsilon \ell \left(C_1 \frac{k'_1}{k} - x\right)$$

et

$$A_0 - A_{\infty} = \varepsilon \ell C_1 \frac{k'_1}{k}$$

d'où

$$\frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} = 1 - \frac{x}{x_{\infty}}$$

Finalement,

$$\ln \left( \frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} \right) = -kt$$

13. On obtient bien une droite, de pente  $-0,0010 \text{ s}^{-1}$ , pour la représentation de  $\ln[(A - A_{\infty})/(A_0 - A_{\infty})]$  en fonction du temps. Cela confirme les hypothèses faites sur les lois de vitesse et permet de déduire

$$k = 0,0010 \text{ s}^{-1}$$

14. Pour des temps infinis, l'équilibre est établi, soit

$$K = Q_{\infty} = \frac{x_{\infty}}{C_0 (C_1 - x_{\infty})}$$

ou encore, en utilisant l'expression de  $x_{\infty}$  trouvée à la question 19,

$$K = \frac{k'_1}{C_0 k_{-1}}$$

Ce résultat aurait pu être obtenu sans avoir à intégrer la loi de vitesse, en remarquant simplement qu'à l'équilibre, les vitesses des réactions directes et inverses étaient égales

$$v_1 = k_1 [\text{P}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = v_{-1} = k_{-1} [\text{POH}^{3-}]_{\text{eq}}$$

soit

$$K = \frac{[\text{POH}^{3-}]_{\text{eq}}}{[\text{P}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k'_1}{C_0 k_{-1}}$$

15. À l'équilibre, l'absorbance vaut

$$A_{\infty} = \varepsilon \ell [P^{2-}]_{\infty} \quad \text{d'où} \quad [P^{2-}]_{\infty} = \frac{A_{\infty}}{\varepsilon \ell}$$

De plus,

$$[POH^{3-}]_{\infty} = x_{\infty} = \frac{k'_1}{k} C_1 = \frac{k'_1 A_0}{k \varepsilon \ell}$$

On obtient

$$K = \frac{[POH^{3-}]_{\infty}}{[P^{2-}]_{\infty} [HO^{-}]_{\infty}} = \frac{A_0 k'_1}{C_0 A_{\infty} k}$$

En identifiant les deux expressions trouvées pour  $K$ , on déduit

$$\frac{A_0}{A_{\infty} k} = \frac{1}{k_{-1}}$$

soit

$$k = k_{-1} \frac{A_0}{A_{\infty}}$$

Or, d'après les notations introduites à la question 10,

$$k = k'_1 + k_{-1}$$

Finalement,

$$\frac{k'_1}{k_{-1}} = \frac{A_0}{A_{\infty}} - 1 = \frac{0,780}{0,195} - 1 = 3$$

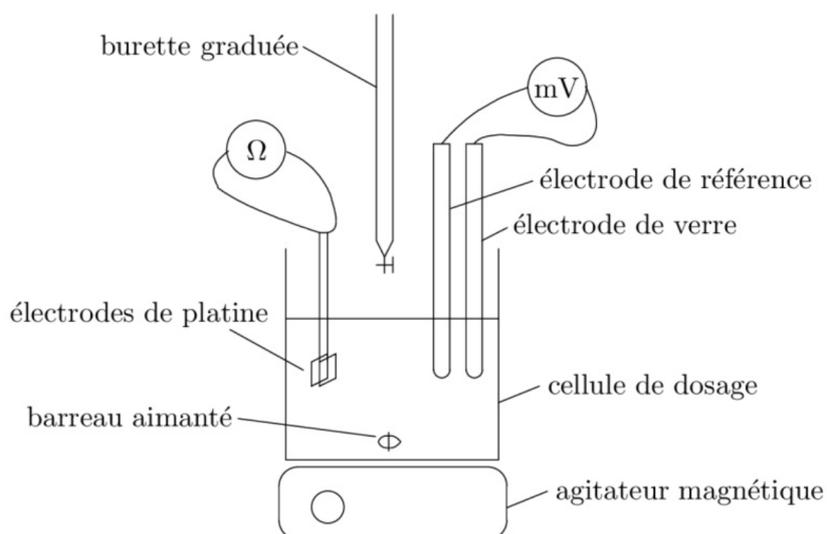
16. D'après les résultats des questions précédentes

$$\begin{cases} k = k'_1 + k_{-1} = 0,0010 \text{ s}^{-1} \\ \frac{k'_1}{k_{-1}} = 3 \end{cases}$$

d'où

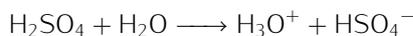
$$\begin{cases} k_{-1} = \frac{k}{4} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ k'_1 = 3 k_{-1} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ k_1 = \frac{k'_1}{C_0} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{cases}$$

17. Afin d'effectuer simultanément les deux dosages, on plonge dans la solution une cellule conductimétrique, constituée de deux électrodes rectangulaires de platine platiné, une électrode de référence, et une électrode en verre servant à mesurer le pH, ainsi que le résume le schéma suivant.



Le pH est relié à la différence de potentiel mesurée entre l'électrode de verre, dont le potentiel varie linéairement en fonction de l'activité en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , et l'électrode de référence. Cette mesure est souvent effectuée à l'aide d'une sonde pH-métrique ou électrode de verre combinée, parfois improprement appelée électrode de verre, contenant à la fois l'électrode de verre et l'électrode de référence. La conductivité de la solution est mesurée à l'aide d'un ohmmètre branché sur la cellule conductimétrique.

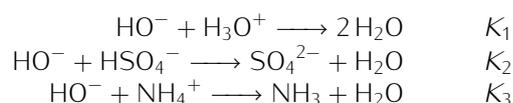
18. La première acidité de l'acide sulfurique étant forte,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est totalement dissocié en solution aqueuse



Sa seconde acidité étant moyenne, on peut supposer, dans un premier temps, que la quantité de  $\text{SO}_4^{2-}$  en solution est négligeable. De même, on peut négliger, au pH de début de dosage, l'acidité de l'ion ammonium.

Les espèces pouvant être dosées par les ions hydroxyde sont par conséquent  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{NH}_4^+$ .

Les équations des réactions correspondant à ces trois dosages s'écrivent



et les constantes associées à ces réactions valent

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{c^0}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = (Ke)^{-1} = 10^{14} \\ K_2 &= \frac{[\text{SO}_4^{2-}]c^0}{[\text{HO}^-][\text{HSO}_4^-]} = \frac{Ka(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})}{Ke} = 10^{12} \\ K_3 &= \frac{[\text{NH}_3]c^0}{[\text{HO}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{Ka(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}{Ke} = 10^{4.8} \end{aligned}$$

Les deux premières réactions ont une constante d'équilibre proche ; **les deux acidités de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont par conséquent dosées ensemble avant la première équivalence**. Les ions ammonium sont ensuite dosés entre la première et la deuxième équivalence.

19. La première équivalence entraîne un saut de pH important, facilement repérable sur la courbe de dosage pH-métrique. La seconde équivalence est reliée à un saut de pH beaucoup plus faible, mais elle conduit à une rupture de pente très nette sur la courbe de dosage conductimétrique. On lit finalement les deux volumes équivalents respectivement sur la courbe de dosage pH-métrique et sur la courbe de dosage conductimétrique :

$$V_{\text{eq},1} = 10 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V_{\text{eq},2} = 25 \text{ mL}$$

20. La première équivalence correspondant au dosage des deux acidités de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , on peut écrire, en notant  $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  la quantité de matière d'acide sulfurique initialement introduite et  $n_{\text{HO}^-}$  la quantité de soude ajoutée à la première équivalence,

$$2n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{HO}^-}$$

soit

$$C_A = \frac{V_{\text{eq},1}}{2V_A} C_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

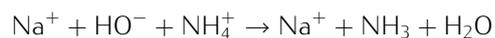
De même, avec  $n_{\text{NH}_4^+}$  la quantité d'ammonium initialement présente et  $n'_{\text{HO}^-}$  la quantité de soude ajoutée entre les deux équivalences,

$$n_{\text{NH}_4^+} = n'_{\text{HO}^-}$$

Le dosage des ions  $\text{NH}_4^+$  entre les deux équivalences permet ainsi de déterminer

$$C'_A = \frac{V_{\text{eq},2} - V_{\text{eq},1}}{V_A} C_B = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

21. En réécrivant la réaction de dosage des ions ammonium pour faire apparaître les ions spectateurs,



on se rend compte qu'avant l'équivalence, l'ajout de soude conduit uniquement au remplacement d'ions  $\text{NH}_4^+$  par des ions  $\text{Na}^+$ . La conductivité de la solution varie peu. Au contraire, après le dosage, cet ajout correspond à l'introduction d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  qui augmentent considérablement la conductivité.

22. La première équivalence est accompagnée d'un saut de pH franc, facile à repérer à l'aide d'un indicateur coloré. La zone de virage du **rouge de méthyle**, contenant le pH équivalent du premier saut, en fait un bon candidat pour ce dosage. La zone de virage du jaune d'alizarine est située dans la même gamme de pH que le saut de la seconde équivalence. Toutefois, ce saut n'est pas assez marqué pour obtenir une détermination précise du volume équivalent à l'aide d'un indicateur coloré.

Dans la pratique, bien que sa zone de virage ne contienne pas le point équivalent, l'hélianthine pourrait également être utilisée pour repérer la première équivalence. En effet, celle-ci entraîne un saut de pH très important dans lequel la zone de virage de l'indicateur coloré est incluse.