

Correction activité S2 A.4 : Polyacide et dosage

activité S2 A.4.1. Propriétés du dioxyde de soufre (SO₂) dans l'eau

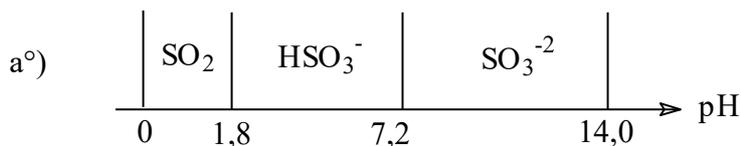
1°) Solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau

$$a^{\circ) \quad K^{\circ}(T) = \frac{\left(\frac{[\text{SO}_2]_{\text{eq}}}{C^{\circ}}\right)}{\left(\frac{P(\text{SO}_2)_{\text{eq}}}{P^{\circ}}\right)} = \text{constante de l'équilibre de dissolution}$$

$$b^{\circ) \quad k(\text{SO}_2, T) = \frac{K^{\circ}(T)C^{\circ}}{P^{\circ}} = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{eq}}}{P(\text{SO}_2)_{\text{eq}}} = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_2]_{\text{eq}} = k(\text{SO}_2) \times P(\text{SO}_2)_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-8} \times 1,2 = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

2°) Étude de la répartition du dioxyde de soufre dans l'eau



b°) De gauche à droite on a courbe violette SO₂, courbe rouge HSO₃⁻, courbe noire SO₃²⁻.

c°) Aux différentes intersections on a pH = pK_a_i = 1,8 et 7,2 respectivement pour les couples SO₂ / HSO₃⁻ et HSO₃⁻ / SO₃²⁻ => K_a_i = 1,6.10⁻² et 6,3.10⁻⁸.

d°) % H₂SO₃ ≥ 90% ; 0 < pH < 0,8 = pK_a₁ - 1

% HSO₃⁻ ≥ 90%; pK_a₁ + 1 = 2,8 < pH < 6,2 = pK_a₂ - 1

e°) À pH = 2,50, on lit graphiquement que l'on a 85 % de HSO₃⁻ et 15 % de SO₂ soit :

$$[\text{SO}_2]_{\text{eq}} = 0,06 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{HSO}_3^-]_{\text{eq}} = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour la dernière espèce, le pourcentage est trop petit pour être obtenu sur le graphe, on va donc le déduire de K_a₂ :

$$[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HSO}_3^-]_{\text{eq}} \times K_{a_2}}{h} = \frac{0,31 \times 10^{-7,2}}{10^{-2,5}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

activité S2 A.4.2. Dosage de l'acide citrique dans la limonade

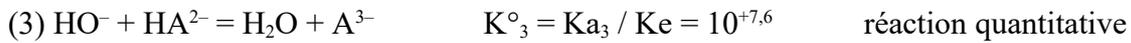
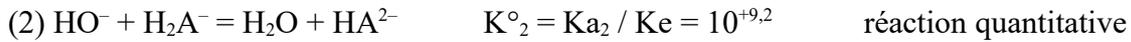
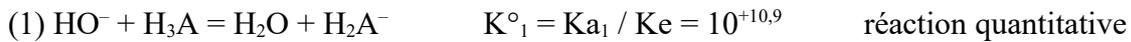
1°) Le dégazage sert à éliminer le dioxyde de carbone dissout CO₂ (aq) qui peut fausser le dosage acido-basique par ses propriétés acido-basiques. Il repasse à l'état gazeux CO₂ (g).

2°) On doit utiliser une pipette jaugée de 50,0 mL.

3°) Simulation du dosage

a°) 1 : % H_3A ; 2 : % H_2A^- ; 3 : % HA^{2-} ; 4 : % A^{3-}

b°) $NaOH \rightarrow Na^+ + HO^-$



Les trois réactions de dosage successives sont simultanées et conduisent à un seul saut de pH pour :

$$V_e = (V_e)_3 = 3 (V_e)_1$$

Le pH à l'équivalence est environ égal à 10 ; on peut donc utiliser la phénolphtaléine.

c°) D'après la relation $pH = pK_{a_i}$ quand 2 courbes consécutives se croisent, on peut repérer les intersections, en déduire leur abscisse (volume V) et reporter verticalement sur la courbe du pH pour trouver le pK_{a_i} correspondant :

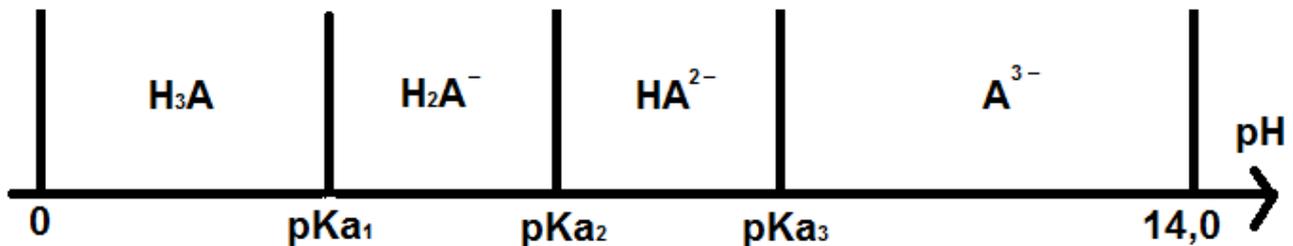
$$\% H_3A = \% H_2A^- \quad \Leftrightarrow pK_{a1} = 3,1 ;$$

$$\% H_2A^- = \% HA^{2-} \quad \Leftrightarrow pK_{a2} = 4,8 ;$$

$$\% HA^{2-} = \% A^{3-} \quad \Leftrightarrow pK_{a3} = 6,4$$

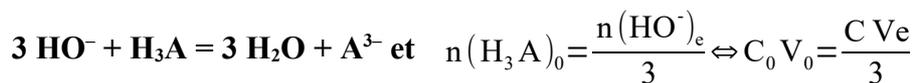
N.B. : $pK_{a3} - pK_{a1} = 3,3 < 4$ donc les trois réactions de dosage sont bien simultanées et conduisent à un seul saut de pH pour $V_e = (V_e)_3 = 3 (V_e)_1$

Diagramme de prédominance de l'acide citrique :



4°) Détermination de l'équivalence

a°) À l'équivalence on écrit l'équation de la réaction globale du dosage :



b°) $C_0 = \frac{C V_e}{3 V_0} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$