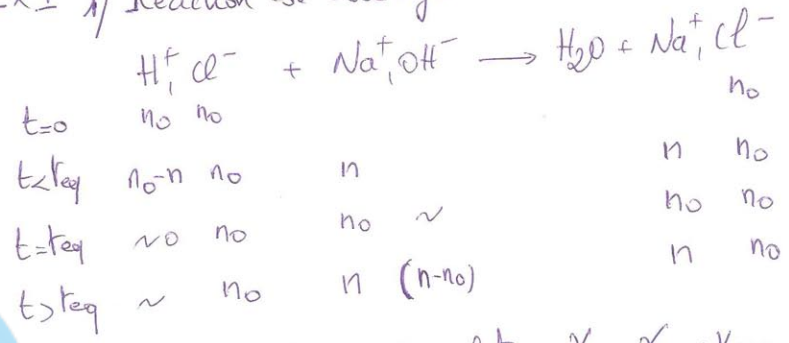


# Consigne pene n°2

(1)

EX I 1/ Réaction de dosage



At  $t=0$  la conductivité de la solution  $\chi_s = \chi_{\text{H}^+} + \chi_{\text{Cl}^-}$

$$\chi_s = 10^{-3} \left( \Lambda_{\text{H}^+}^0 C_{\text{H}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}^0 C_{\text{Cl}^-} \right), \text{ or } \Lambda_{\text{H}^+}^0 = \Lambda_{\text{H}^+}^0, \Lambda_{\text{Cl}^-}^0 = \Lambda_{\text{Cl}^-}^0$$
$$= 10^{-3} \left( \Lambda_{\text{H}^+}^0 C_{\text{H}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}^0 C_{\text{Cl}^-} \right) = 10^{-3} (350 \times 10^{-2} + 76 \times 10^2)$$

$$\chi_s = 4,26 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

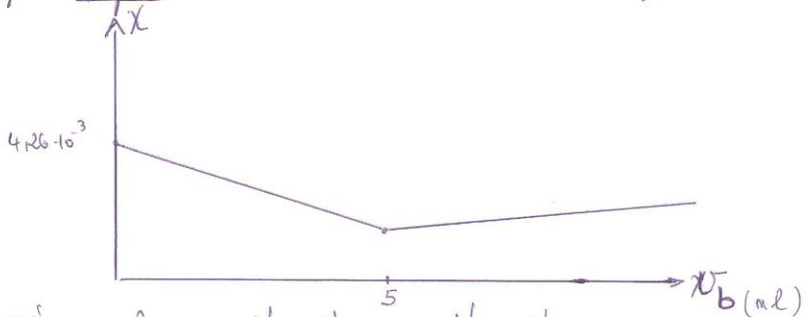
At  $t < t_{\text{eq}}$  ions présents  $\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-, \text{Na}^+$

Par rapport à l'instant initial, il y a eu substitution de  $n$  moles de  $\text{H}^+$  par  $n$  moles de  $\text{Na}^+$   
or  $\Lambda_{\text{H}^+}^0 (350) > \Lambda_{\text{Na}^+}^0 (50)$  donc la conductivité de la solution va diminuer jusqu'au point d'équivalence

At  $t > t_{\text{eq}}$  ions présents  $\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{Na}^+$

Par rapport à l'équivalence, il y a addition de  $(n - n_0)$  moles de  $\text{Na}^+$ , et  $(n - n_0)$  moles de  $\text{OH}^-$   
donc la solution est plus chargée par conséquent la conductivité va augmenter.

2/ Graph



À l'équivalence  $N_{HCl} V_{HCl} = N_{NaOH} V_{NaOH}$   
 $V_{NaOH} = \frac{10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ l}$

3/ Calculer des pentes

Avant l'équivalence ions présents  $H^+, Cl^-, Na^+$   
 $(n < n_0) \quad X_s = 10^{-3} \sum \Lambda_i C_i = 10^{-3} (\Lambda_{H^+} C_{eqH^+} + \Lambda_{Cl^-} C_{eqCl^-} + \Lambda_{Na^+} C_{eqNa^+})$

$C_{eqCl^-} = C_{Cl^-} = \frac{n_{Cl^-}}{V_T} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HCl} + V_b}$ , pour un dosage le volume ajouté est négligeable.  
 $= \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{HCl}} = 10^{-2} \text{ mole/l}$

$C_{eqNa^+} = C_{Na^+} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_b}{V_T} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_b}{V_{HCl}} = \frac{0,2 \cdot V_b}{100 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha$

$C_{eqH^+} = C_{H^+} = \frac{n_{H^+} - n_{OH^-}}{V_T} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} - C_{OH^-} \cdot V_b}{V_{HCl}} = 10^{-2} - \frac{0,2 V_b}{100 \cdot 10^{-3}}$   
 $= 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha$

d'où  $X_s = 10^{-3} \left[ \Lambda_{H^+}^0 (10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} \alpha) + \Lambda_{Cl^-}^0 \cdot 10^{-2} + \Lambda_{Na^+}^0 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \alpha \right]$

$$\begin{aligned} X_s &= 10^{-3} \left[ 10^{-2} (\Lambda_{\text{H}^+}^0 + \Lambda_{\text{Cl}^-}^0) + 2 \cdot 10^2 \alpha (\Lambda_{\text{Na}^+}^0 - \Lambda_{\text{H}^+}^0) \right] \quad (3) \\ &= 10^{-3} \left[ 10^{-2} (350 + 76) + 2 \cdot 10^2 \alpha (50 - 350) \right] \\ &= 4,26 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^4 \alpha \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_s &= 4,26 \cdot 10^{-3} - 60 \alpha \\ X_s &= 4,26 \cdot 10^{-3} - 0,6 V_b \end{aligned} \quad \text{or } \alpha = \frac{V_b}{100}$$

$\alpha$  peut être bien négative.

Après l'équivalence, nous présents  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$   
 ( $n > n_0$ )  $X_s = 10^{-3} \sum \Lambda_i C_i = 10^{-3} (\Lambda_{\text{OH}^-} C_{\text{OH}^-} + \Lambda_{\text{Na}^+} C_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-} C_{\text{Cl}^-})$

$$C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_T} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = 10^2 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Na}^+} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{V_T} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_b}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,2 V_b}{100 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^2$$

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-} = \frac{n_{\text{OH}^-} - n_{\text{H}^+}}{V_T} = \frac{(C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,2 V_b}{100 \cdot 10^{-3}} - 10^2 = 2 \cdot 10^2 \alpha - 10^2$$

$$\begin{aligned} X_s &= 10^{-3} \left[ \Lambda_{\text{OH}^-}^0 (2 \cdot 10^2 \alpha - 10^2) + \Lambda_{\text{Cl}^-}^0 \cdot 10^2 + \Lambda_{\text{Na}^+}^0 2 \cdot 10^2 \alpha \right] \\ &= 10^{-3} \left[ 10^{-2} (\Lambda_{\text{Cl}^-}^0 - \Lambda_{\text{OH}^-}^0) + 2 \cdot 10^2 \alpha (\Lambda_{\text{OH}^-}^0 + \Lambda_{\text{Na}^+}^0) \right] \end{aligned}$$

$$X_s = 10^{-3} \left[ 10^{-2} (76 - 200) + 2 \cdot 10^2 \alpha (200 + 50) \right]$$

$$\begin{aligned} X_s &= -1,24 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^4 \alpha \\ X_s &= -1,24 \cdot 10^{-3} + 50 \alpha \\ X_s &= -1,24 \cdot 10^{-3} + 0,5 V_b \end{aligned}$$

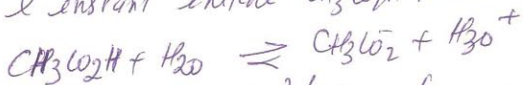
Peut être positive.

4/ Si on remplace HCl par  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

(4)

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  est un acide faible voir  $pK_a = 4,8$

donc à l'instant initial  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  se dissocie partiellement



$$\text{Donc } X_s = \sum X_i = 10^{-3} \left( \Delta_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} C_{\text{eq}} + \Delta_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{eq}} \right)$$

$$= 10^{-3} \left( \Delta_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}^0 C_{\text{eq}} + \Delta_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 C_{\text{eq}} \right)$$

$$C_{\text{eq}} = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \Rightarrow X_s = 10^{-3} C_{\text{eq}} \left( \Delta_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}^0 + \Delta_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \right)$$

Calculs  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  acide faible  $\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-2}} = 10^{-2,8} < 10^{-2}$

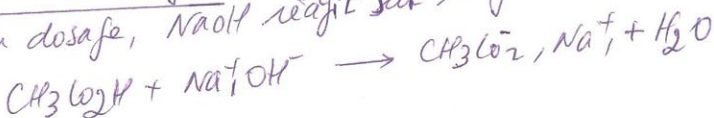
$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C \Rightarrow \frac{1}{2}(4,8) - \frac{1}{2} \log 10^{-2} = 3,4$$

$$-\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,4 \Rightarrow C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-3,4} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$X_s = 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-4} (41 + 350) = 9,775 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Réaction de dosage

lors du dosage, NaOH réagit sur la forme non dissociée

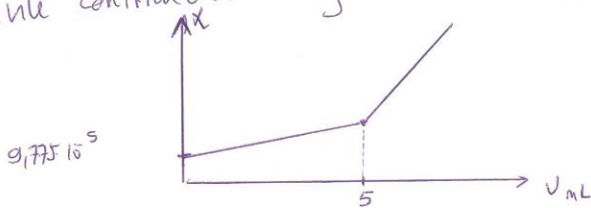


$t=0$	$n_0$		$n$	$n$
$t < t_{\text{eq}}$	$n_0 - n$	$n$	$n_0$	$n_0$
$t = t_{\text{eq}}$	$\sim$	$n_0$	$n_0$	$n$
$t > t_{\text{eq}}$	$\sim$	$n$	$(n - n_0)$	$n_0$

À  $t < t_{eq}$  ions présents  $Na^+$ ,  $CH_3CO_2^-$  (5)

Par rapport à l'instant initial, il y a eu substitution de  $n$  moles de  $CH_3CO_2H$  (non chargé) par  $n$  moles de  $Na^+$  et  $n$  mole de  $CH_3CO_2^-$  donc la conductivité va augmenter.

À  $t > t_{eq}$  ions présents  $Na^+$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $OH^-$   
Par rapport à l'équivalence, il y a eu addition de  $(n - n_0)$  moles de  $Na^+$  et  $(n - n_0)$  moles de  $OH^-$ , donc la conductivité continuera d'augmenter avec une pente différente.



### Conclusion

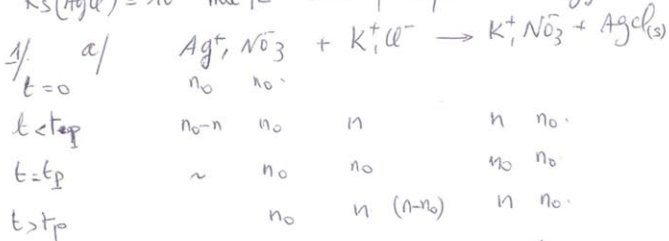
Nous constatons que contrairement aux dosages acido-basique et oxydo-réducteur (cours S2) lorsque l'on substitue un acide fort par un acide faible le pas de la courbe de dosage varie avant l'équivalence.

⇒ Pente positive pour un acide faible.

⇒ pente négative pour un acide fort.

Ex2 Dosage de  $AgNO_3$  par  $KCl$  (6)

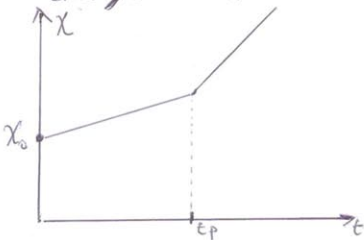
$K_s(AgCl) = 10^{-11} \text{ mol}^2/L^2$  donc précipitation de  $AgCl$ .

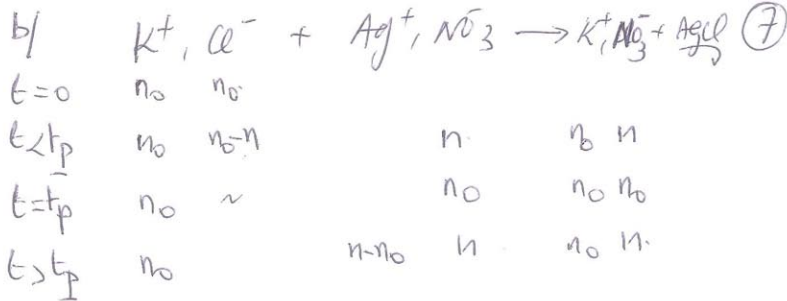


d'où A l'instant  $t=0$   $X_0 = X_{Ag^+} + X_{Cl^-}$   
 $t < t_p$  { disparition de  $n$  mols de  $Ag^+$   
 remplacées par  $n$  mols de  $K^+$   
 or  $\Delta^{\circ} Ag^+ = 62 < \Delta^{\circ} K^+ = 73,5$   
 donc  $X$  va diminuer jusqu'à la précipitation.

$t = t_p$   $X_p = X_{NO_3^-} + X_{K^+}$

$t > t_p$  { Par rapport à la précipitation  
 ajout de  $(n - n_0)$  mols de  $K^+$   
 ajout de  $(n - n_0)$  mols de  $Cl^-$   
 donc  $X$  va augmenter avec une pente différente



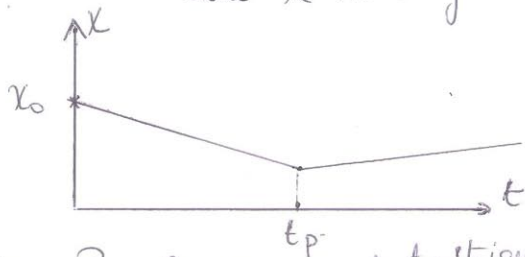


d'où A  $t=0$   $\chi_0 = \chi_{K^+} + \chi_{Cl^-}$

A  $t < t_p$  { disparition de  $n$  moles de  $Cl^-$   
 remplacés par  $n$  moles de  $NO_3^-$   
 or  $\Lambda_{Cl^-}^0 = 76 > \Lambda_{NO_3^-}^0 = 71,5$   
 donc  $\chi$  va diminuer

A  $t = t_p$   $\chi_p = \chi_{NO_3^-} + \chi_{K^+}$

A  $t > t_p$  { Par rapport à la précipitation  
 ajout de  $(n - n_0)$  moles de  $NO_3^-$   
 ajout de  $(n - n_0)$  moles de  $Ag^+$   
 donc  $\chi$  va augmenter.



Conclusion: Pour le dosage conductimétrique, lorsque l'on inverse le plus du dosage, les branches ne sont pas automatiquement inversées. (Contrairement aux dosages acido-basique et oxydo-réducteur)