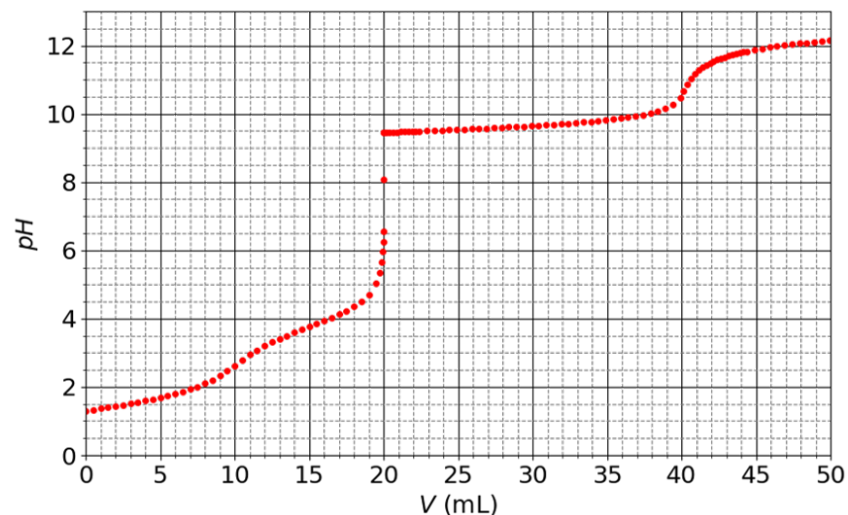


## Dosage d'un mélange

On dose  $V_0 = 20$  mL d'un mélange contenant HCl (concentration  $C_1$ ), HCOOH (concentration  $C_2$ ) et  $\text{MgCl}_2$  (infiniment soluble, concentration  $C_3$ ) par la soude NaOH (infiniment soluble, concentration  $C_b = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Le suivi  $pH$ -métrique donne la courbe ci-dessous :



### Données :

- $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$
- $pK_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$
- $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{Mg}^{2+}} = 10,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{HO}^-} = 19,9 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{HCOO}^-} = 5,5 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

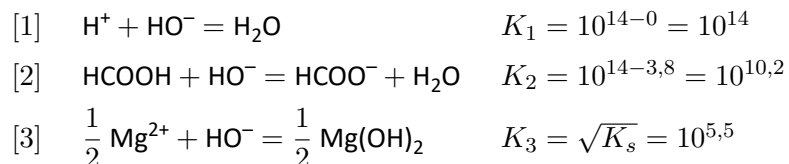
- 1) Écrire l'équation des trois réactions de dosage.
- 2) Calculer leurs constantes d'équilibre respectives et interpréter la courbe.
- 3) Déterminer les concentrations  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ .
- 4) Retrouver le  $pK_a$  de l'acide méthanoïque HCOOH et le  $pK_s$  de l'hydroxyde de magnésium.
- 5) On réalise maintenant le suivi conductimétrique de ce dosage, après avoir ajouté 200 mL d'eau pour négliger la dilution. Tracer l'allure du graphe obtenu.



Correction

## Correction

1) Nous allons écrire les trois réactions de titrage avec un coefficient 1 pour  $\text{HO}^-$  afin de pouvoir comparer des choses qui sont comparables !



2) On observe bien 3 saut successifs car les constantes d'équilibre sont espacées au moins d'un facteur environ  $10^4$ , dans l'ordre indiqué à la question précédente.

3) Les volumes équivalents sont à 10, 20 et 40 mL. Ainsi :

$$\begin{aligned}
 C_1 V_0 &= C_b V_{E1} \Rightarrow C_1 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 C_2 V_0 &= C_b (V_{E2} - V_{E1}) \Rightarrow C_2 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 \frac{C_3 V_0}{1/2} &= C_b (V_{E3} - V_{E2}) \Rightarrow C_3 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

4) Si l'on se place à la demi-équivalence du second titrage :

$$\boxed{pH(15 \text{ mL}) = pK_a(\text{HCOOH}) \simeq 3,8}$$

On se place en  $V = 20 \text{ mL}$ . En ce point : le solide  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est présent en quantité quasi-nulle,  $[\text{Mg}^{2+}] = C_3 \frac{V_0}{V_0 + V} = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $pH = 9,3$  donc  $pOH = 4,7$ . Ainsi, la LAM donne :

$$K_s = \frac{(C^\circ)^3}{[\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2} = 10^{-11} \Rightarrow \boxed{pK_s = 11}$$

5) Dans chaque zone, on fait le bilan de ce qui est consommé et de se qui apparaît :

- Pour  $V < 10 \text{ mL}$ ,  $\text{H}^+$  est consommé et  $\text{Na}^+$  apparaît. Donc la pente  $p \propto \lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}^+} = -30 \text{ USI}$ . C'est une pente très négative.
- Pour  $10 < V < 20 \text{ mL}$ ,  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{Na}^+$  apparaissent. Donc la pente  $p \propto \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-} = 10,5 \text{ USI}$ . C'est une pente positive.
- Pour  $20 < V < 40 \text{ mL}$ ,  $1/2 \text{Mg}^{2+}$  est consommé et  $\text{Na}^+$  apparaît. Donc la pente  $p \propto \lambda_{\text{Na}^+} - 1/2 \lambda_{\text{Mg}^{2+}} = -0,3 \text{ USI}$ . C'est une pente quasi-nulle.

- Pour  $40 \text{ mL} < V$ ,  $\text{HO}^-$  et  $\text{Na}^+$  apparaissent. Donc la pente  $p \propto \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-} = 24,9 \text{ USI}$ . C'est une pente très positive.

On obtient donc :

