

Devoir en temps libre n° 9

Titration d'un mélange d'acides

On dispose d'une solution aqueuse S contenant un mélange d'acide sulfureux H_2SO_3 à la concentration C_1 et d'acide sulfhydrique H_2S à la concentration C_2 . On souhaite déterminer ces deux concentrations en réalisant deux titrages acido-basiques.

Premier titrage. On prélève un volume $V_0 = 20\text{ mL}$ de S, auquel on ajoute deux gouttes de vert de bromocrésol. On titre la solution à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_b = 0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On observe un changement de couleur pour un volume de réactif titrant versé de $6,8\text{ mL}$.

Second titrage. On prélève un volume $V_0 = 20\text{ mL}$ de S, auquel on ajoute deux gouttes de phénolphthaléine. On titre la solution à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_b = 0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On observe un changement de couleur pour un volume de réactif titrant versé de $15,3\text{ mL}$.

1. Décrire les changements de couleur observés.
2. Déterminer les concentrations C_1 et C_2 .

acide	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
H_2SO_3	1,8	7,2
H_2S	7,0	13,9

TABLE 1 – $\text{p}K_a$ des acides titrés.

nom de l'indicateur	couleur acide	zone de virage	couleur basique
bleu de bromophénol	jaune	3,0 – 4,6	violet
orange de méthyle (héliantine)	rouge	3,1 – 4,4	jaune
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
rouge de bromophénol	jaune	5,2 – 6,8	pourpre
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphthaléine	incolore	8,2 – 9,8	rose
thymolphthaléine	incolore	9,3 – 10,5	bleu

TABLE 2 – Zone de virage de quelques indicateurs.

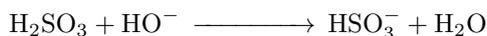
Corrigé du devoir en temps libre n° 9

éléments de correction

1. Dans les deux cas, on titre une solution qui est acide au départ (puisqu'elle contient des acides), par une solution de base. Le pH augmente au cours du titrage, et le virage de l'indicateur coloré correspond au passage de sa forme acide à sa forme basique. Lors le premier titrage avec le vert de bromocrésol, la solution vire du jaune au bleu ; lors du second titrage avec la phénolphthaléine, la solution vire de l'incolore au rose.

2. Initialement, la solution contient H_2SO_3 et H_2S . On est donc initialement dans le domaine de prédominance de ces deux acides, soit à $\text{pH} < 1,8$.

Premier titrage. Le vert de bromocrésol vire autour de $\text{pH} = 4,5$, valeur qui se trouve dans le domaine de prédominance de HSO_3^- et de H_2S . En conséquence, entre le début du titrage et l'équivalence, la totalité de l'acide sulfureux a été converti en ion hydrogénosulfite selon la réaction :

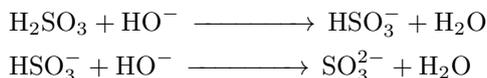


mais l'acide sulfhydrique n'a pas été consommé. La quantité de soude versé entre le début du titrage et l'équivalence correspond donc à la quantité nécessaire pour convertir la totalité de l'acide sulfureux en ion hydrogénosulfite :

$$n_{\text{HO}^- \text{ versé } 0 \rightarrow V_{E1}} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3 \text{ ini}} \Rightarrow C_b V_{E1} = C_1 V_0 \Rightarrow C_1 = \frac{C_b V_{E1}}{V_0}$$

avec $V_{E1} = 6,8 \text{ mL}$. L'application numérique donne : $C_1 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Second titrage. La phénolphthaléine vire autour de $\text{pH} = 9$, valeur qui se trouve dans le domaine de prédominance de SO_3^{2-} et de HS^- . En conséquence, entre le début du titrage et l'équivalence, la totalité de l'acide sulfureux a été converti en ion hydrogénosulfite, qui ont eux-mêmes été convertis en ions sulfite, soit les deux réactions totales :



transformation qu'on peut aussi écrire sous forme de la réaction globale :



En outre, l'acide sulfhydrique a été converti en ions hydrogénosulfure selon la réaction d'équation :



Sachant qu'il y a au départ une quantité de matière $n_{\text{H}_2\text{SO}_3 \text{ ini}} = C_1 V_0$ d'acide sulfureux, il faut ajouter une quantité $2n_{\text{H}_2\text{SO}_3 \text{ ini}}$ d'ion hydroxyde pour le convertir intégralement en ions sulfite. D'autre part, il y a une quantité de matière $n_{\text{H}_2\text{S ini}} = C_2 V_0$ d'acide sulfhydrique qui nécessite une quantité $n_{\text{H}_2\text{S ini}}$ d'ion hydroxyde pour le convertir intégralement en ions hydrogénosulfure. En définitive :

$$n_{\text{HO}^- \text{ versé } 0 \rightarrow V_{E2}} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_3 \text{ ini}} + n_{\text{H}_2\text{S ini}} \Rightarrow C_b V_{E2} = 2C_1 V_0 + C_2 V_0 \Rightarrow 2C_1 + C_2 = \frac{C_b V_{E2}}{V_0}$$

avec $V_{E2} = 15,3 \text{ mL}$. L'application numérique donne : $2C_1 + C_2 = 7,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Connaissant C_1 , on en déduit : $C_2 = 7,65 \cdot 10^{-2} - 2C_1 = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.