

# Compte rendu du TP 9 : Principe des titrages – Application à des mélanges

## I Titrage d'un mélange d'acides faibles et fort

### I.1 Objectif

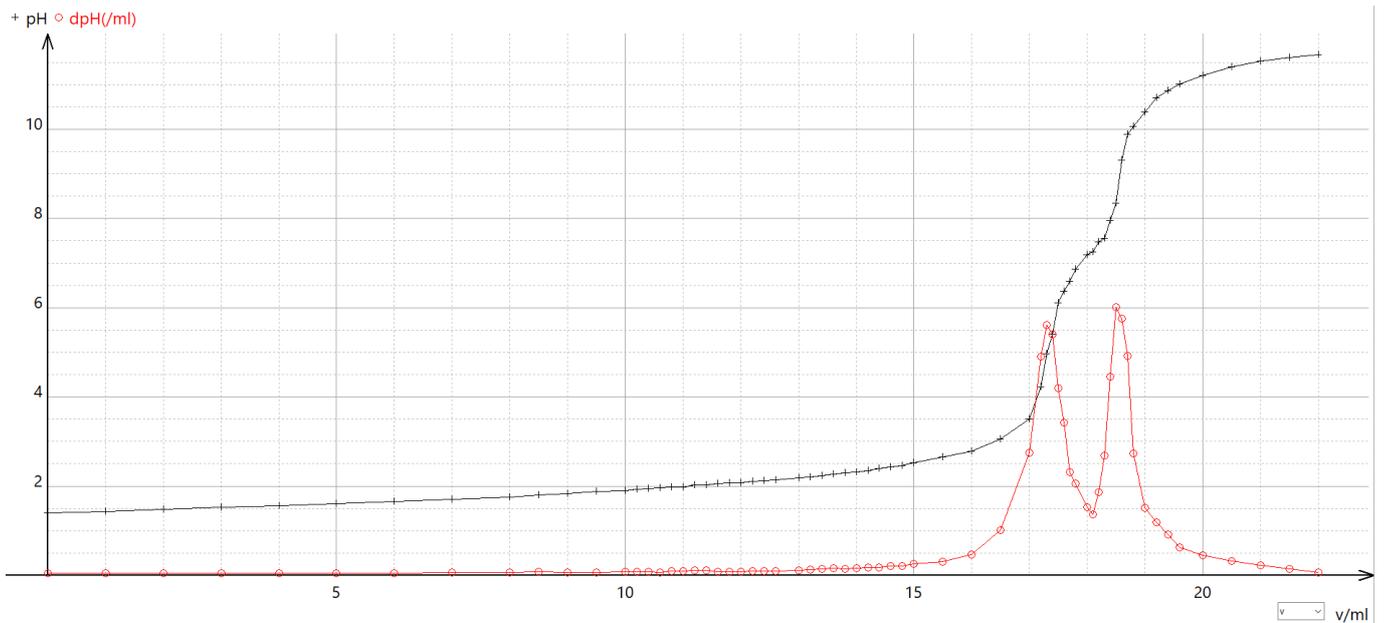
Déterminer la concentration des deux acides en solution.

### I.2 Protocole

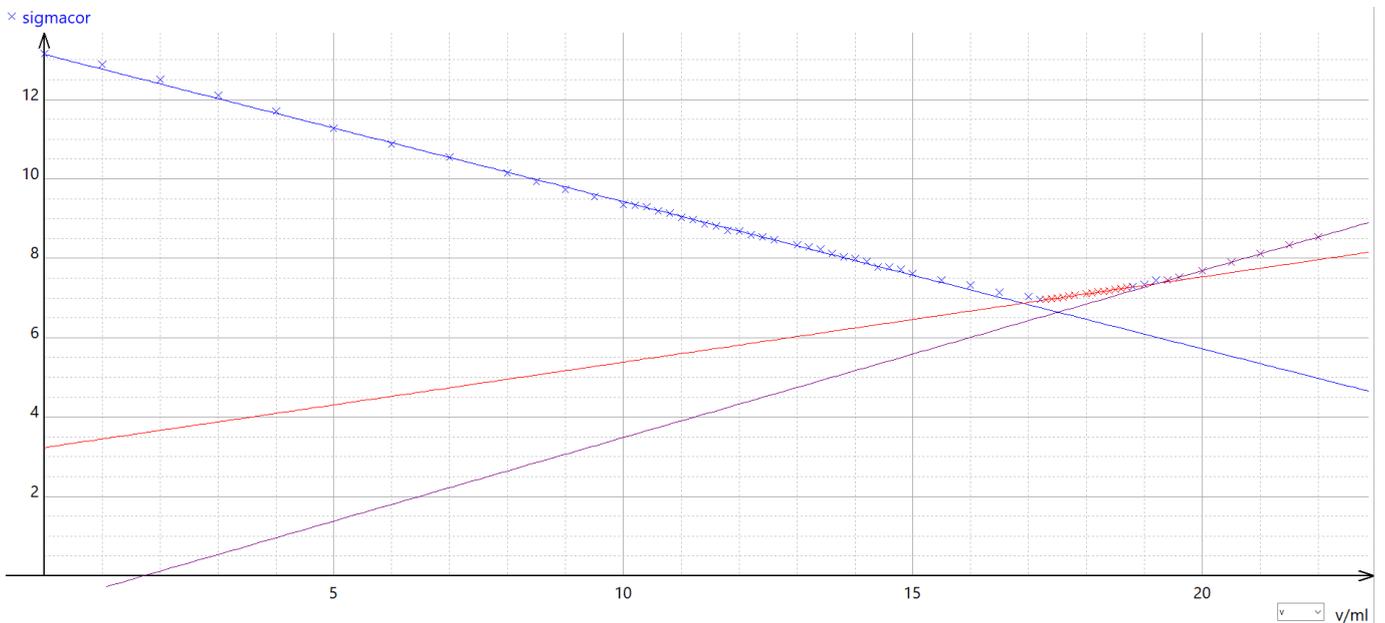
- Prélever 50 mL de la solution d'acide à titrer.
- Titrer par la soude à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On fera un suivi simultané colorimétrique avec du vert de bromocrésol puis de la phénolphtaléine, conductimétrique et pH-métrique.

### I.3 Résultats

On présente ci-dessous la courbe pH-métrique (avec la dérivée) et la courbe de conductimétrie avec les modélisations des droites.



(a) La courbe de pH-métrie



(b) La courbe de conductimétrie

D'après la courbe de pH-métrie, en lisant les abscisses des maxima de la dérivée, on a :

$$V_{E,1} = 17,3 \text{ mL} \quad V_{E,2} = 18,5 \text{ mL}$$

D'après la courbe de conductimétrie, les intersections des droites sont à :

$$V_{E,1} = 16,9 \text{ mL} \quad V_{E,2} = 19,2 \text{ mL}$$

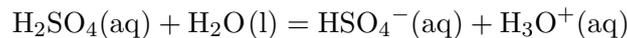
On notera que la courbe  $\sigma = f(V)$  est une droite uniquement si le volume  $V_o$  initial titré (solution analysée + eau ajoutée) est très grand devant le volume  $V$  versé. Sinon on observe des branches d'hyperbole. Cela est dû à l'effet de dilution. Il est possible de corriger cela en utilisant la conductivité corrigée :

$$\sigma_{corr} = \sigma \frac{V_o + V}{V_o}$$

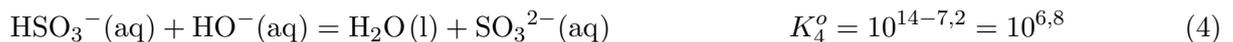
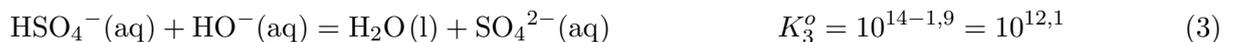
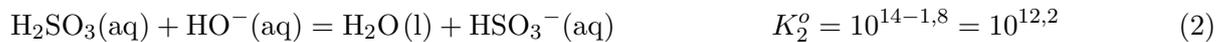
Je considère les équivalences lues d'après la courbe de pH plus fiables car mieux lisibles. En effet, les modélisations de la courbe de conductivité sont délicates, en particulier le passage de la 1ère à la 2e équivalence. La pH-métrie semble plus adaptée à ce titrage.

## I.4 Analyse

Rappelons que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un acide fort. Ainsi la réaction :



est totale. Elle a lieu avant le moindre ajout de soude (avant même qu'on soit dans la pièce également...). Les réactions de titrage sont :



On constate alors que toutes ces réactions sont quantitatives. De plus étant acido-basiques, elles sont rapides. On remarque de plus :

$$\frac{K_1^o}{K_2^o} < 10^4 \quad \frac{K_2^o}{K_3^o} < 10^4 \quad \frac{K_3^o}{K_4^o} > 10^4$$

On en déduit donc que les réactions 1,2 et 3 sont simultanées et associées à la 1ere équivalence. La réaction 4 est associée à la 2e équivalence. On a donc comme relation pour la 1ere équivalence :

$$n_{\text{HO}^-,E_{q1}} = \underbrace{n_{\text{HO}^-,1}}_{\text{Réaction 1}} + \underbrace{n_{\text{HO}^-,2}}_{\text{Réaction 2}} + \underbrace{n_{\text{HO}^-,3}}_{\text{Réaction 3}}$$

On a donc :

$$n_{\text{HO}^-,E_{q1}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} + n_{\text{H}_2\text{SO}_3} + n_{\text{HSO}_4^-} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3} + 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Et donc finalement :

$$C_B V_{E,1} = ([\text{H}_2\text{SO}_3] + 2[\text{H}_2\text{SO}_4])V_p$$

Et pour la 2e équivalence :

$$n_{\text{HO}^-,E_{q2}} = n_{\text{HSO}_3^-} = n_{\text{H}_2\text{SO}_3}$$

Et donc :

$$C_B(V_{E,2} - V_{E,1}) = [\text{H}_2\text{SO}_3]V_p$$

On calcule donc :

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{C_B(V_{E,2} - V_{E,1})}{V_p} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{C_B V_{E,1}}{2V_p} - \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{2} = 0,016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## II Titrage d'un mélange d'acides faibles

### II.1 Objectif

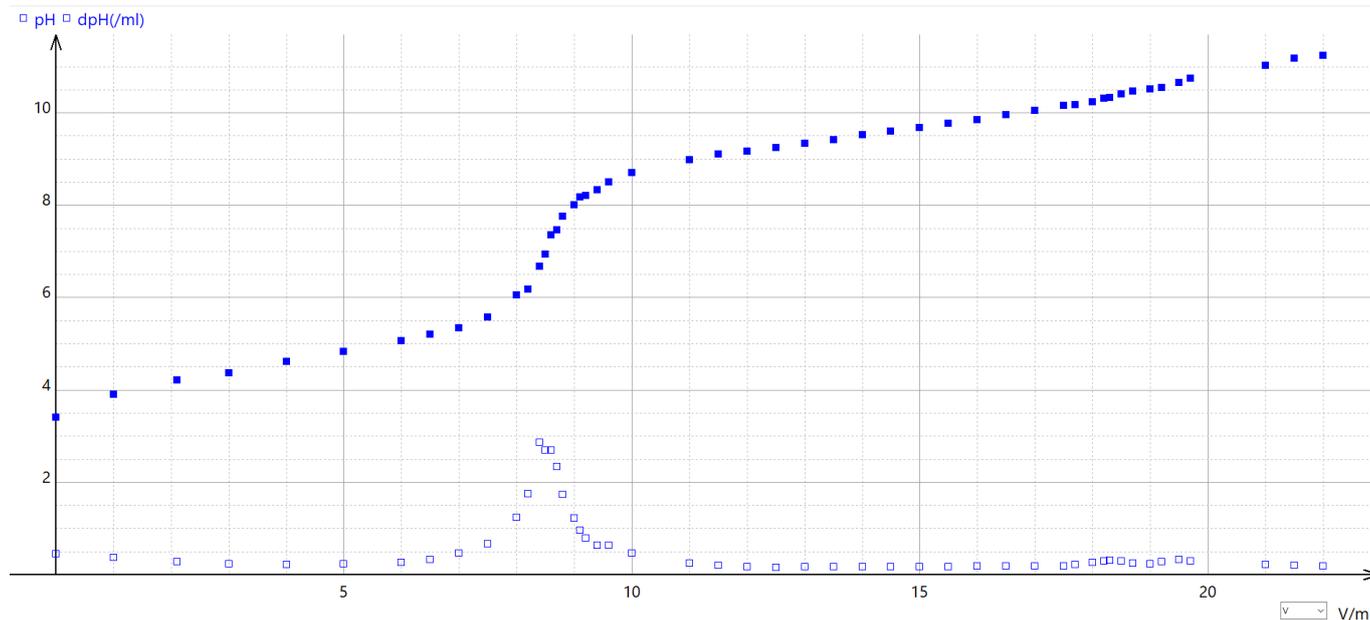
Déterminer la concentration des deux acides en solution.

### II.2 Protocole

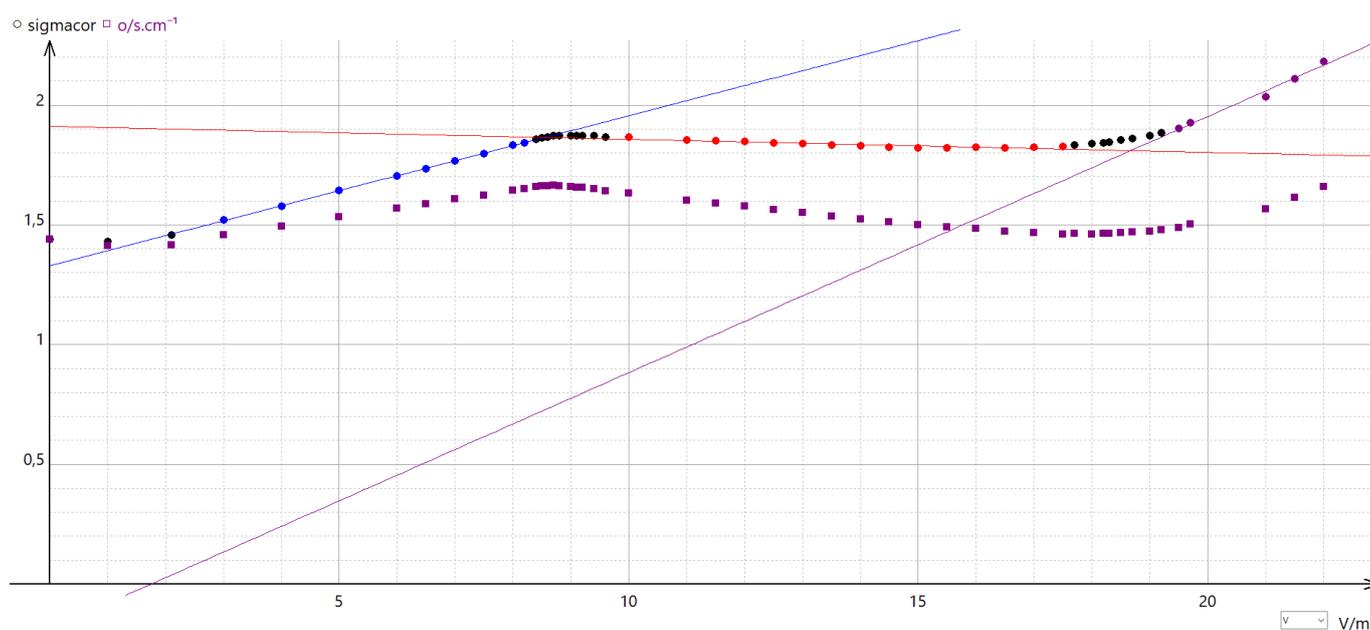
- Prélever 20 mL de la solution à analyser. Ajouter 50 mL d'eau distillée.
- Titrer par de la soude à  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Réaliser un suivi conductimétrique et pH-métrique.

## II.3 Résultats

On présente ci-dessous la courbe pH-métrique (avec la dérivée) et la courbe de conductimétrie avec les modélisations des droites.



(c) La courbe de pH-métrie



(d) La courbe de conductimétrie

D'après la courbe de pH-métrie, en lisant les abscisses du maximum de la dérivée, on a :

$$V_{E,1} = 8,5 \text{ mL}$$

D'après la courbe de conductimétrie, les intersections des droites sont à :

$$V_{E,1} = 8,6 \text{ mL} \quad V_{E,2} = 18,7 \text{ mL}$$

La première valeur est cohérente sur les deux courbes. En revanche la courbe de pH ne montre qu'une seule équivalence. En fait, le pH-mètre n'est plus assez sensible dans cette zone en raison de la très faible concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La mesure est perturbée par les ions alcalins présents. C'est l'erreur alcaline, le pH-mètre n'est pas assez sensible au delà de pH 11-12.

## II.4 Analyse

Les réactions de titrage sont :



On constate alors que toutes ces réactions sont quantitatives. De plus étant acido-basiques, elles sont rapides. On remarque de plus :

$$\frac{K_1^o}{K_2^o} > 10^4$$

On en déduit donc que les réactions 1 et 2 sont successives.

On a donc comme relation pour la 1ere équivalence :

$$n_{\text{HO}^-, E_{q1}} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

On a donc :

$$C_B V_{E,1} = [\text{CH}_3\text{COOH}] V_p$$

Et pour la 2e équivalence :

$$n_{\text{HO}^-, E_{q2}} = n_{\text{NH}_4^+}$$

Et donc :

$$C_B (V_{E,2} - V_{E,1}) = [\text{NH}_4^+] V_p$$

On calcule donc :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_B V_{E,1}}{V_p} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{C_B (V_{E,2} - V_{E,1})}{V_p} - \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## II.5 Méthode de Gran

— Montrons que :  $\forall V < V_1 : [\text{H}_3\text{O}^+]V = K_{a1}(V_{E,1} - V)$ . Pour cela, on exprime le  $K_{a1}$  :

$$K_{a1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Or d'après la composition du titrage, on a :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_B V \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = n_o - C_B V = C_B (V_{E,1} - V)$$

On en déduit donc la relation demandée :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]V = K_{a1}(V_{E,1} - V)$$

— Montrons que :  $\forall V_1 < V : [\text{H}_3\text{O}^+](V - V_1) = K_{a2}(V_2 - V)$ . Pour cela, on exprime le  $K_{a2}$  :

$$K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

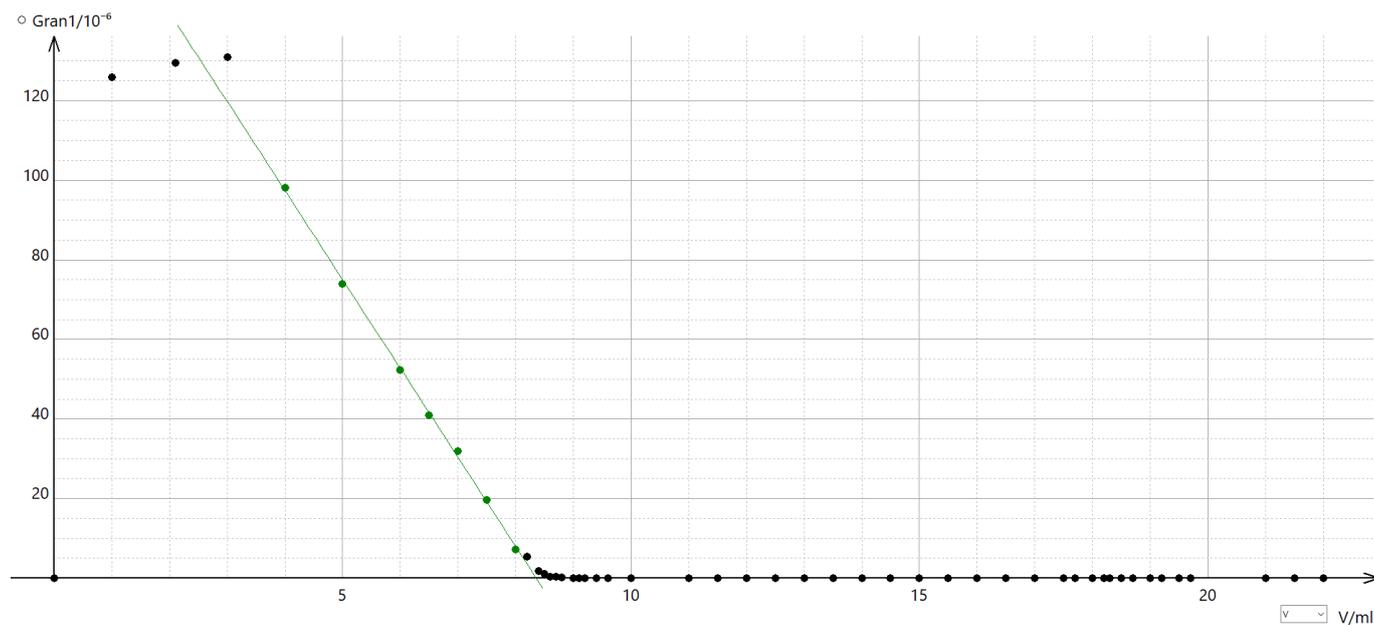
Or d'après la composition du titrage, on a :

$$[\text{NH}_3] = C_B (V - V_{E,1}) \quad [\text{NH}_4^+] = n_1 - C_B (V - V_{E,1}) = C_B (V_{E,2} - V)$$

On en déduit donc la relation demandée :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]V = K_{a2}(V_{E,2} - V)$$

— On peut alors tracer la courbe associée à la 1ere relation.



La modélisation donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]V = aV - b \text{ avec } a = -22,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } b = 187 \cdot 10^{-6} \text{ mmol}$$

On en déduit :

$$Ka_1 = -a = 22,4 \cdot 10^{-6}$$

La valeur attendue est :

$$Ka_{1,th} = 10^{-4,8} = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

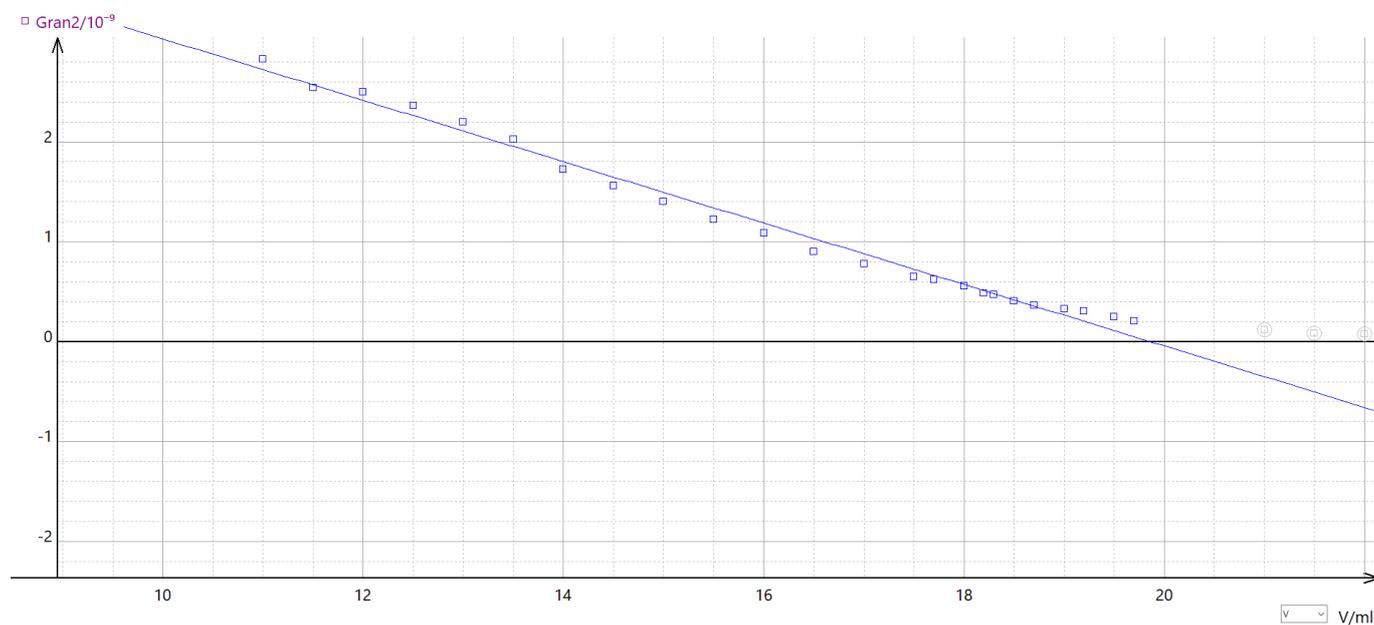
L'accord n'est pas très bon...

On a de plus en exploitant b :

$$V_{E,1} = \frac{-b}{a} = 8,34 \text{ mL}$$

Cela reste cohérent pour le volume équivalent.

— On peut alors tracer la courbe associée à la 2e relation.



La modélisation donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]V = a'V - b' \text{ avec } a' = -3,07 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } b = 6,10 \cdot 10^{-9} \text{ mmol}$$

Soit dit au passage, le modèle a l'air peu fiable... On en déduit quand même :

$$Ka_2 = -a = 3,07 \cdot 10^{-10}$$

La valeur attendue est :

$$Ka_{1,th} = 10^{-9,3} = 5,0 \cdot 10^{-10}$$

Aussi étonnant que cela puisse paraître, la valeur est bonne !

On a de plus en exploitant b :

$$V_{E,2} = \frac{-b}{a} = 19,9 \text{ mL}$$

Cela reste cohérent pour le volume équivalent.