

TP 9 : Principe des titrages – Application à des mélanges

Données :

- $\text{pKa } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$: -3,0 ; 1,9.
- $\text{pKa } \text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$: 1,8 ; 7,0.
- $\text{pKa } \text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: 4,8
- $\text{pKa } \text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: 9,3

Pour chaque titrage, prévoir le nombre d'équivalences attendues, le(s) volume(s) équivalent(s) attendu(s) et les courbes de composition, de pH et de conductivité en fonction du volume.

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

Objectif : Déterminer la concentration des deux acides en solution.

Protocole :

- Prélever 50 mL de la solution d'acides H_2SO_4 et H_2SO_3 à titrer.
- Titrer par la soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On fera un suivi simultané colorimétrique (vert de bromocrésol et de la phénolphthaléine), conductimétrique et pH-métrique.

II Titrage d'un mélange d'acides faibles

Objectif : Déterminer la concentration des deux acides en solution.

Protocole :

- Prélever 20 mL de la solution d'acides CH_3COOH et NH_4^+ 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.

III Exploitations

III.1 Simulations de titrage

A l'aide du logiciel *Dozzaqueux*, simuler le titrage d'un ou plusieurs acide(s) par une base forte. En particulier, étudier les simulations permettant de discuter des points suivants :

- Influence du pKa de l'acide titré sur le pH à l'équivalence.
- Influence de la différence de pKa entre deux acides sur la simultanéité ou non de l'équivalence.
- Choix de l'indicateur coloré.

III.2 Exploitation du 1er titrage

- 1) Exploiter les données expérimentales pour obtenir le(s) volume(s) équivalent(s) pour chaque méthode de suivi (3 au total). Déterminer la concentration des deux acides mis en jeu.
- 2) Justifier l'allure de la courbe de conductimétrie. En particulier tracer la courbe $\sigma \times V_{\text{tot}} = f(V)$ et commenter.
- 3) Déterminer les pKa des acides faibles.

III.3 Exploitation du 2e titrage

- 1) Exploiter la courbe de pH-métrie pour obtenir le(s) volume(s) équivalent(s). Déterminer la concentration des deux acides mis en jeu. Déterminer les pKa des acides faibles.
- 2) Exploiter la courbe de conductimétrie pour obtenir le(s) volume(s) équivalent(s). Déterminer la concentration des deux acides mis en jeu.
- 3) Exploitation par la méthode de Gran :

- a) Montrer que l'on a :

$$\forall V < V_1 : [\text{H}_3\text{O}^+]V = Ka_1(V_1 - V)$$

$$\forall V_1 < V : [\text{H}_3\text{O}^+](V - V_1) = Ka_2(V_2 - V)$$

- b) Tracer alors les courbes $[\text{H}_3\text{O}^+]V = f(V)$ sur les domaines de définition adéquats et déterminer les pKa et les volumes équivalents.
- 4) Comparer les trois exploitations effectuées et commenter.

Fiches toxicologiques

Acide sulfurique 1 mol · L⁻¹ H314 Liquide incolore, inodore et huileux M = 98,08g · mol ⁻¹ densité qui dépend de la concentration Températures de changement d'état qui dépendent de la concentration	
Acide sulfureux 1 mol · L⁻¹ H314, H318 Liquide incolore, inodore et huileux M = 82,08g · mol ⁻¹ densité qui dépend de la concentration Températures de changement d'état qui dépendent de la concentration	
Soude diluée H314 M = 40,0 g · mol ⁻¹ d = 1,0 Très soluble dans l'eau	
Solution diluée d'acide éthanoïque Liquide incolore à l'odeur de vinaigre. M = 60,05 g · mol ⁻¹	
Solution diluée de chlorure d'ammonium H302, H319 Solution incolore M = 53,49 g · mol ⁻¹	