

# DM15 . Mélange d'acides et dosages

## I Dosage pH-métrique

On veut réaliser le dosage pH-métrique d'un mélange d'acide fort, l'acide chlorhydrique, de concentration  $C_1$  et d'acide éthanóique ( $K_a = 10^{-4,8} \simeq 1,6 \cdot 10^{-5}$ ) de concentration  $C_2$  par une solution de soude de concentration  $C_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

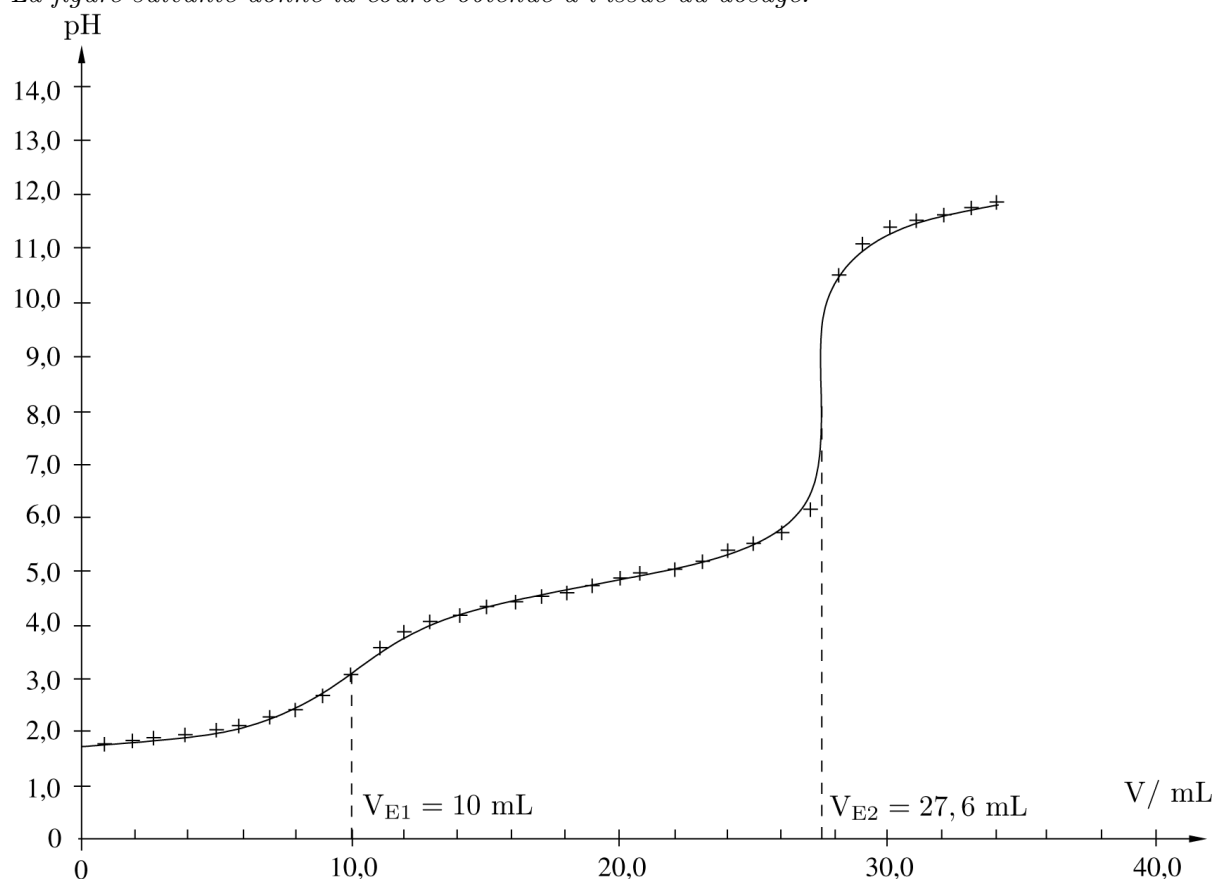
On prélève  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  du mélange et on ajoute  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  d'eau distillée dans un becher de  $150 \text{ mL}$ .

1) Quelles sont les deux réactions qui ont lieu au cours de cette expérience.

Calculer leur constante d'équilibre et justifier qu'on peut les utiliser pour un titrage des acides par la soude.

Justifier que le titrage de l'acide chlorhydrique est séparé du titrage de l'acide éthanóique. Lequel a lieu en premier ?

La figure suivante donne la courbe obtenue à l'issue du dosage.



2) Écrire les relations aux équivalences et en déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .

3) Comment retrouver le  $pK_a$  de l'acide éthanóique à partir de la courbe de titrage ?

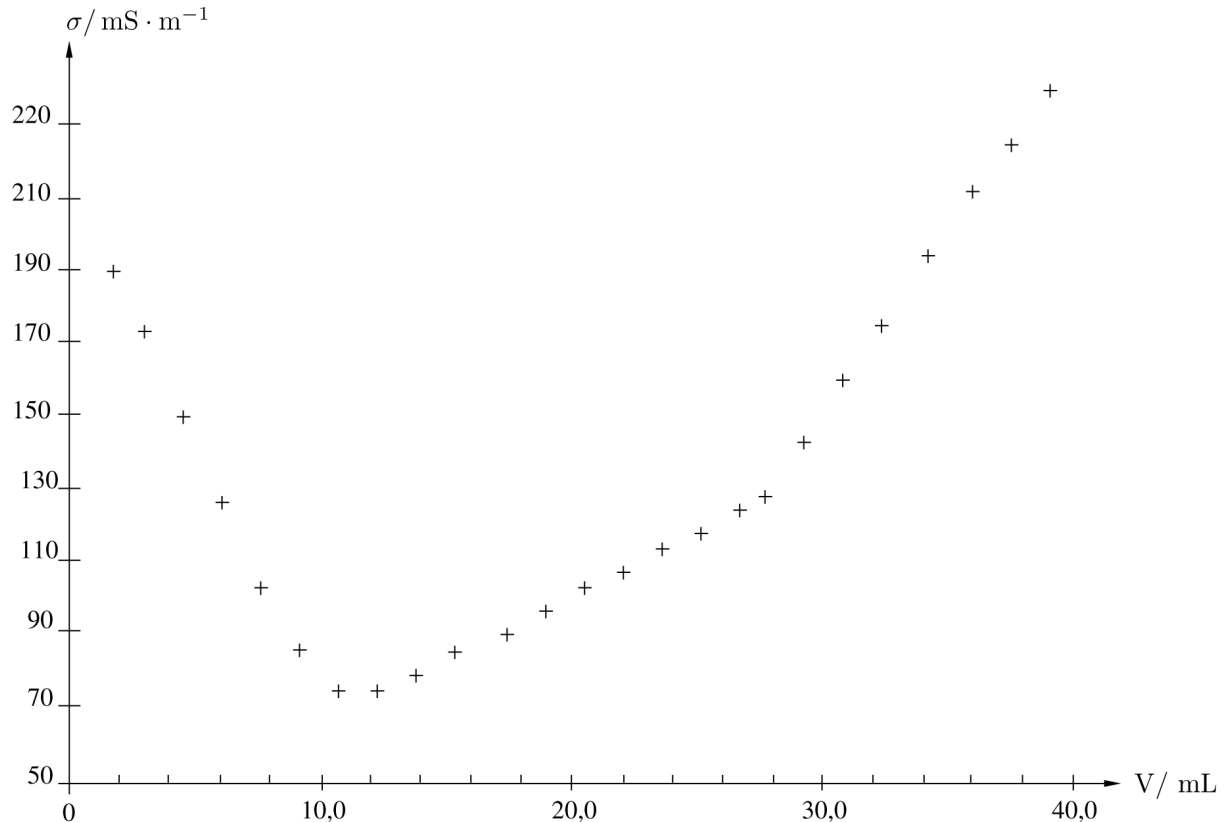
4) D'après la courbe, quelle est la valeur du pH au début du dosage ? Connaissant désormais  $C_1$  et  $C_2$ , retrouver par le calcul cette valeur.

## II Dosage conductimétrique

Une autre méthode expérimentale permettant de réaliser ce dosage est la conductimétrie.

On dose le mélange d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1$  et d'acide éthanóique de concentration  $C_2$  précédents par une solution de soude à  $C_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On prélève  $V_0 = 25,0$  mL du mélange et on ajoute  $V'_0 = 175,0$  mL d'eau distillée dans un becher de 250 mL. La conductivité de la solution en fonction du volume de titrant est représentée sur la courbe de la figure suivante :



- 5) Déterminer les volumes équivalents  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$  par cette méthode et en déduire les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  obtenues.
- 6) En vous appuyant sur les conductivités ioniques molaires limites proposées, justifier le signe et les variations des pentes des différentes parties de la courbe de dosage.
- 7) Quel est l'intérêt d'ajouter un volume  $V'_0$  important d'eau distillée pour réaliser ce dosage.
- 8) Quels avantages apporte la conductimétrie par rapport à la pH-métrie ? (précision, nombre de points de mesure, ...).

On donne les conductivités ioniques molaires limites suivantes :

ion	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\lambda^\circ (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	35,0	19,9	5,01	7,63	4,09

### III Méthode de Gran

L'une des difficultés pour obtenir avec précision les concentrations des acides est la détermination précise des volumes équivalents. Le premier saut de  $pH$  n'est pas très important ici, le premier volume équivalent est donc assez approximatif.

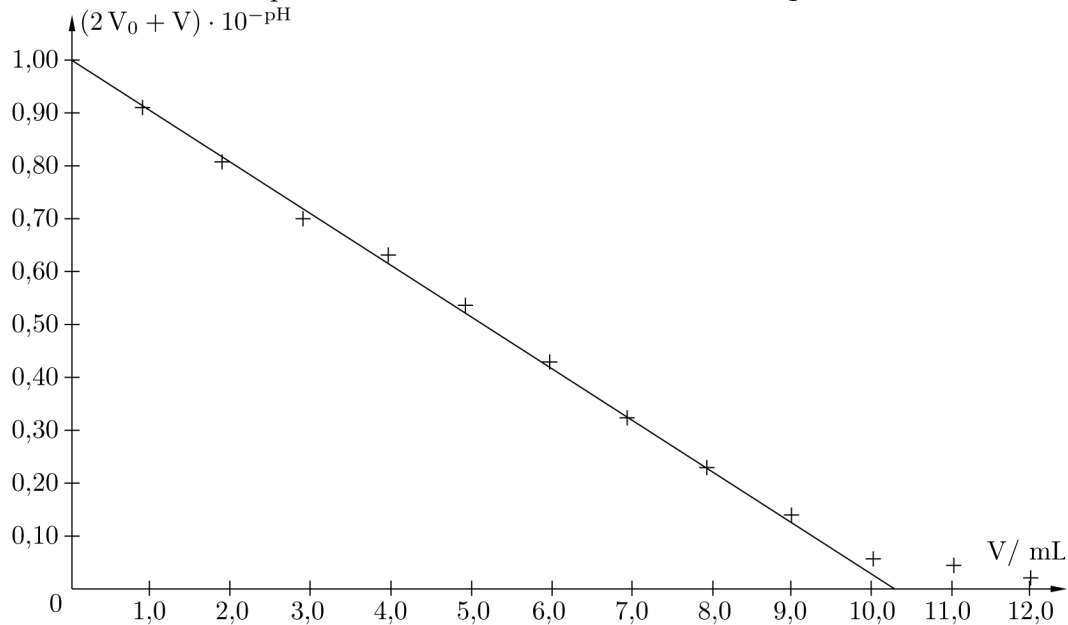
Pour augmenter la précision du dosage on peut linéariser la courbe de  $pH$  par la méthode de Gran.

9) Grâce à un tableau d'avancement de la première réaction de dosage avant l'équivalence, déterminer la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour un volume de soude ajouté  $0 < V < V_{E1}$ .

10) Montrer que si l'on trace  $(2V_0 + V) \cdot 10^{-pH}$  en fonction de  $V$  on obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses au volume équivalent :  $V = V_{E1}$ .

Que représente le coefficient directeur de cette droite ?

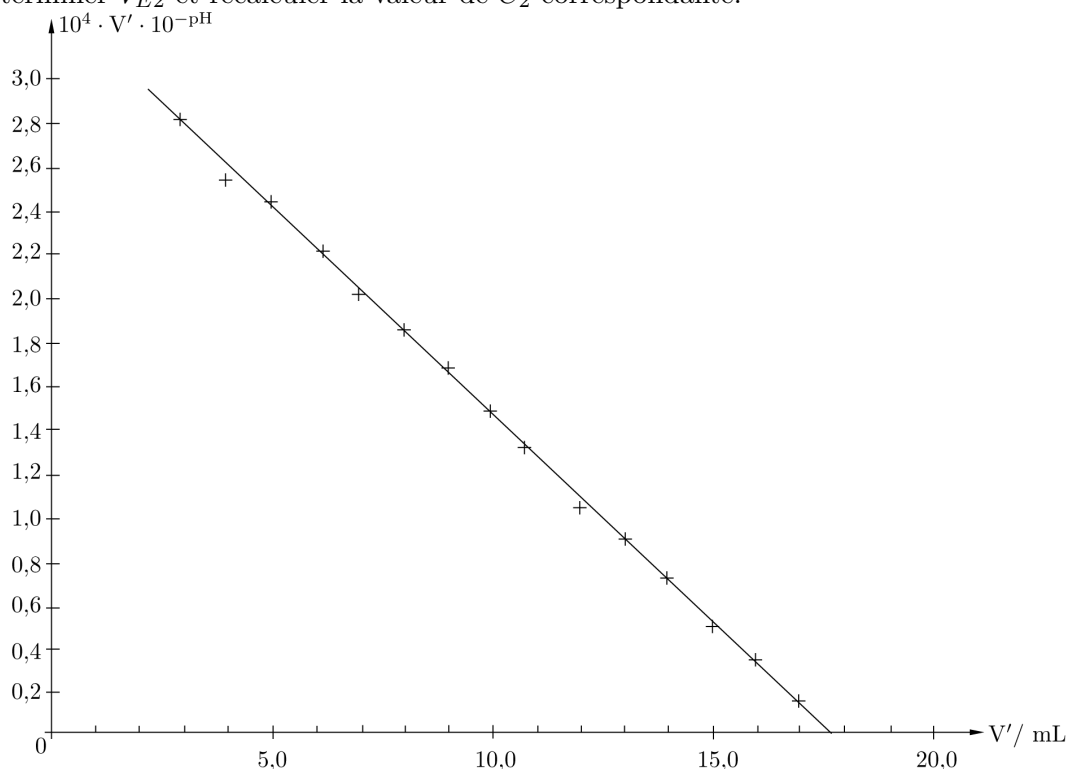
**11)** On a tracé  $(2V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = f(V)$  sur la courbe suivante. Déterminer le volume équivalent et recalculer la concentration  $C_1$  obtenue.



**12)** En utilisant un tableau d'avancement de la deuxième réaction de dosage, déterminer pour  $V_{E1} < V < V_{E2}$  la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution.

**13)** On note  $V' = V - V_{E1}$ . Montrer que la courbe  $V' \cdot 10^{-\text{pH}}$  en fonction de  $V'$  est une droite qui coupe l'axe des abscisses en  $V' = V_{E2} - V_{E1}$ .

**14)** Sur la figure 3, on a représenté  $10^4 \cdot V' \cdot 10^{-\text{pH}}$  en fonction de  $V'$ . Déterminer  $V_{E2}$  et recalculer la valeur de  $C_2$  correspondante.

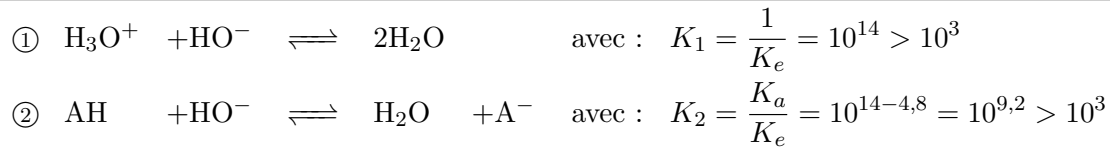


**15)** Quel est l'avantage de la méthode de Gran par rapport à la méthode classique utilisant la courbe du pH en fonction du volume de titrant ?

**16)** Peut-on déterminer le  $K_a$  de l'acide éthanöique à partir de la figure ci-dessus ? Si oui, préciser la méthode et donner le résultat obtenu. Cohérence du résultat ?

## Solution

1) Préalablement au titrage, l'acide chlorhydrique est un acide fort donc entièrement dissocié : on peut considérer qu'il s'agit d'ion oxonium à la concentration  $C_1$ .  
Notons  $AH$  la formule chimique de l'acide éthanoïque ( $CH_3COOH$ ).  
Les équations des réactions de titrage sont donc :



Les valeurs des constantes d'équilibre sont élevées : **les réactions sont quantitatives** et ont peu les utiliser pour un titrage des acides par la soude.

Comme  $K_1 > 10^3$ ,  $K_2$ , la réaction ① aura lieu avant la réaction ② : on titre d'abord l'acide chlorhydrique puis l'acide éthanoïque.

2) ... Ce qui est mis en évidence par les deux sauts de pH.

• À la 1<sup>ère</sup> équivalence ( $V = V_{E1}$ ), les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction ① :

$$\frac{n_0(H_3O^+)}{\nu_{(H_3O^+)}} = \frac{n(HO^-)_{\text{éq1}}}{\nu_{(HO^-)}} \Leftrightarrow C_1 \cdot V_0 = C_B \cdot V_{E1} \Rightarrow C_1 = \frac{C_B \cdot V_{E1}}{V_0} = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$$

• À la 2<sup>nde</sup> équivalence ( $V = V_{E2}$ ), les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction ②, mais il faut tenir compte de la soude versée à la 1<sup>ère</sup> équivalence :

$$\frac{n_0(AH)}{\nu_{(AH)}} = \frac{n(HO^-)_{\text{éq2}} - n(HO^-)_{\text{éq1}}}{\nu_{(HO^-)}} \Leftrightarrow C_2 \cdot V_0 = C_B \cdot (V_{E2} - V_{E1})$$

$$\Rightarrow C_2 = \frac{C_B \cdot (V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = 0,070 \text{ mol.L}^{-1}$$

3) À la seconde demi-équivalence, seule la moitié de la soude nécessaire pour neutraliser  $AH$  a été versée, donc  $[AH] = [A^-]$  et

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = pK_a$$

**Rq :** Le volume de soude versé vaut alors :  $V = V_{E1} + \frac{V_{E2} - V_{E1}}{2} = \frac{V_{E2} + V_{E1}}{2} = 18,8 \text{ mL}$

4) On lit  $pH \simeq 1,7$

Cette valeur étant supérieure à 6,5, on peut négliger les ions  $H_3O^+$  issus de l'autoprotolyse de l'eau. La présence des ions  $H_3O^+$  est due à la seule dissociation des acides introduits en solution.

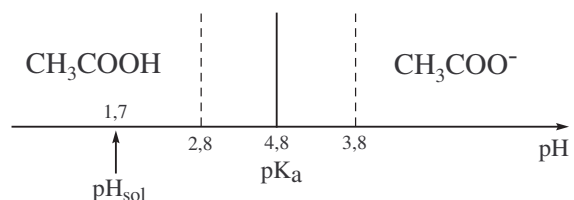
On remarque que cette valeur est inférieure à  $pK_a - 1 = 3,8$  : l'acide éthanoïque est donc très majoritaire, il n'a quasiment pas été dissocié.

Par conséquent, le pH est seulement dû à la dissociation totale de l'acide chlorhydrique qui est un acide fort :

$$[H_3O^+] = \frac{n(HCl)_{\text{introduits}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_1 \cdot V_0}{2V_0} = \frac{C_1}{2} = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log(2 \cdot 10^{-2}) = -\log(2) - \log(10^{-2}) \simeq -0,3 + 2 = 1,7$$

Soit :  $pH \simeq 1,7$



5) En dehors des zones proches des équivalences, les variations de la conductivité peuvent être modélisées par des segments de droite, car la dilution de la solution dans le bécher est négligeable au cours du dosage (voir 7)). Les points d'équivalence sont situés aux intersections deux à deux des segments de droite tracés.

On obtient :  $V_{E1} = 10,0 \text{ mL}$  et  $V_{E2} = 27,6 \text{ mL}$

Les expressions des concentrations établies précédemment sont toujours valables :

$$C_1 = \frac{C_B \cdot V_{E1}}{V_0} = 0,040 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{C_B \cdot (V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = 0,070 \text{ mol.L}^{-1}$$

6) • Avant la 1<sup>ère</sup> équivalence, la réaction ① se réalise, donc les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le bécher sont consommés avec les  $\text{HO}^-$  de la soude versé. L'ajout de soude se traduit aussi par un ajout d'ions  $\text{Na}^+$  qui ne sont pas consommés. Donc la variation de conductivité est proportionnelle à la différence  $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ = -27,37 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} < 0$

• Entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>nde</sup> équivalence, la réaction ② se réalise, donc AH est consommé par  $\text{HO}^-$  pour former  $\text{A}^-$  dont la concentration augmente dans le bécher. L'ajout de soude se traduit aussi par un ajout d'ions  $\text{Na}^+$  qui ne sont pas consommés. Donc la variation de conductivité est proportionnelle à la somme  $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{A}^-}^\circ = 11,72 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} > 0$

• Après la 2<sup>nde</sup> équivalence, la soude est ajoutée en excès donc les concentrations en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  augmentent. Donc la variation de conductivité est proportionnelle à la somme  $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ = 27,53 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} > 0$

Qualitativement, ces prévisions sont conformes aux mesures expérimentales.

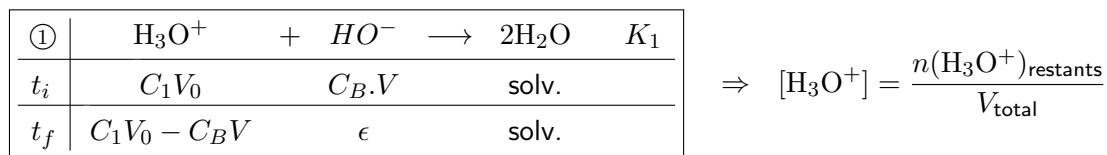
7) L'ajout d'un grand volume d'eau  $V'_0$  dans le bécher préalablement au dosage permet de faire en sorte que le volume de solution dans le bécher ne varie que de façon négligeable par ajout de soude :  $V_{\text{total}} = V'_0 + V_0 + V \simeq V_0 + V'_0$  car  $V_0 + V'_0 \gg V$ .

Dans ce cas, la conductivité n'a pas besoin d'être corrigée de la dilution pour que la modélisation par segments de droite soit possible.

8) • Dans cet exemple, la conductimétrie permet une grande précision pour le repérage des deux équivalences, au contraire de la pH-métrie pour laquelle le premier saut de pH n'est pas très marqué.

• De plus, la conductimétrie, grâce à une modélisation par des segments de droite, nécessite un petit nombre de points de mesure, au contraire de la pH-métrie, qui nécessite un resserrage des points de mesure autour des équivalences pour avoir un joli tracé.

9) Tableau d'avancement pour  $0 < V < V_{E1}$  :



Soit :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_1 V_0 - C_B V}{2V_0 + V}$

10)  $\Rightarrow f(V) = (2V_0 + V) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 V_0 - C_B V = b + a \cdot V$

• La fonction  $f(V)$  est donc affine, ce qui se traduit graphiquement par une droite moyenne à partir des points de mesure, dont le coefficient directeur est égale à  $a = -C_B$ .

• De plus, quand  $V = V_{E1}$ , on a  $f(V_{E1}) = C_1 V_0 - C_B V_{E1} = 0$

**CI** : donc la droite moyenne coupe l'axe des abscisses quand  $V = V_{E1}$ , c'est-à-dire à la 1<sup>ère</sup> équivalence.

$$11) \text{ On lit : } \boxed{V_{E1} = 10,2 \text{ mL}} \Rightarrow \boxed{C_1 = \frac{C_B \cdot V_{E1}}{V_0} = 0,0408 \text{ mol.L}^{-1}}$$

12) Avant la 2<sup>nde</sup> équivalence,  $\text{HO}^-$  est le réactif limitant de la réaction ② que l'on considère quantitative.

Soit le tableau d'avancement, en tenant compte de la quantité de  $\text{HO}^-$  introduite pour la 1<sup>ère</sup> équivalence :

②	AH	+	$\text{HO}^-$	$\rightarrow$	$\text{A}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$K_2$
$t_i$	$C_2V_0$		$C_B \cdot (V - V_{E1})$		0		solv.	
$t_f$	$C_2V_0 - C_B(V - V_{E1})$		$\epsilon$		$C_B(V - V_{E1})$		solv.	

$$\text{Comme : } K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{n(\text{A}^-)[\text{H}_3\text{O}^+]}{n(\text{AH})} = \frac{C_B(V - V_{E1})}{C_2V_0 - C_B(V - V_{E1})} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{On en déduit : } \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_2V_0 - C_B(V - V_{E1})}{C_B(V - V_{E1})} \cdot K_a}$$

13) Avec  $V' = V - V_{E1}$ , la relation devient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_2V_0 - C_B \cdot V'}{C_B \cdot V'} \cdot K_a \Rightarrow \boxed{g(V') = V' \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a}{C_B} \cdot (C_2V_0 - C_B \cdot V') = b' + a' \cdot V'}$$

• La fonction  $g(V')$  est donc affine, ce qui se traduit graphiquement par une droite moyenne à partir des points de mesure, dont le coefficient directeur est égale à  $a' = -K_a$ .

• De plus, quand  $V' = V_{E2} - V_{E1}$ , on a  $g(V_{E2} - V_{E1}) = \frac{K_a}{C_B} (C_2V_0 - C_B(V_{E2} - V_{E1})) = 0$

**Cl** : donc la droite moyenne coupe l'axe des abscisses quand  $\boxed{V = V_{E2}}$ , c'est-à-dire à la 2<sup>nde</sup> équivalence.

14) On lit, à la 2<sup>nde</sup> équivalence :  $\boxed{V' = 17,7 \text{ mL}}$

$$\Rightarrow \boxed{V_{E2} = 27,9 \text{ mL}}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_2 = \frac{C_B \cdot (V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = \frac{C_B \cdot V'}{V_0} = 0,0708 \text{ mol.L}^{-1}}$$

15) Pour la méthode de Gran, verser la solution titrante avant (et jusqu'à) l'équivalence suffit à déterminer précisément le point d'équivalence.

La méthode classique nécessite de relever aussi le pH après l'équivalence pour déterminer précisément la position du point d'inflexion.

16) Sur la figure, l'ordonnée à l'origine est égale à  $b' = \frac{K_a \cdot C_2V_0}{C_B}$ ... mais elle n'est pas lisible sur le graphe.

En revanche, la pente de la droite moyenne est égale à  $a' = -K_a$ !

Graphiquement, avec deux points relevés sur la droite moyenne pour calculer l'opposé de la pente :

$$|a'| = K_a = \left| \frac{1,5 \cdot 10^{-4} - 0}{10 - 17,7} \right| = 1,9 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \boxed{K_a \simeq 1,9 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,7}}$$

→ La valeur obtenue est conforme à celle donnée dans l'énoncé.