

Th 1 – Ch 3 – Exo supplémentaire type  
« diacide »

#### 49 Titrage d'un mélange d'acides

Exploiter un graphique • Exploiter un énoncé

L'estomac est un milieu biologique acide, dont l'acidité facilite l'action des enzymes responsables de la digestion.

Pour modéliser ce type de milieu, on réalise un mélange contenant de l'acide chlorhydrique

( $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) et de l'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ ).

On souhaite vérifier les concentrations de ces acides dans le mélange, notées  $c_{A1}$  et  $c_{A2}$ , par titrage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $c_B = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On verse un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  du mélange d'acides dans un bécher, auquel on ajoute 25 mL d'eau distillée.

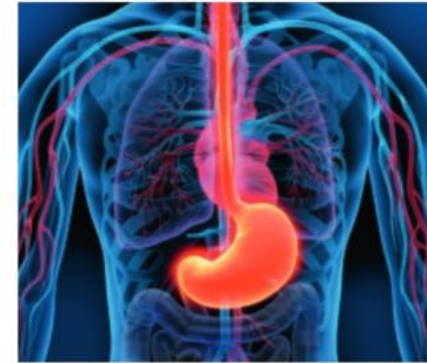
##### 1. Titrage à deux équivalences

On considère que la solution titrante apportée réalise dans un premier temps le titrage des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés par l'acide chlorhydrique, et que ce n'est qu'une fois qu'ils sont tous consommés que l'acide éthanoïque réagit.

**a.** Identifier les réactifs titrés et titrant mis en jeu, puis écrire les équations des réactions supports de ce titrage.

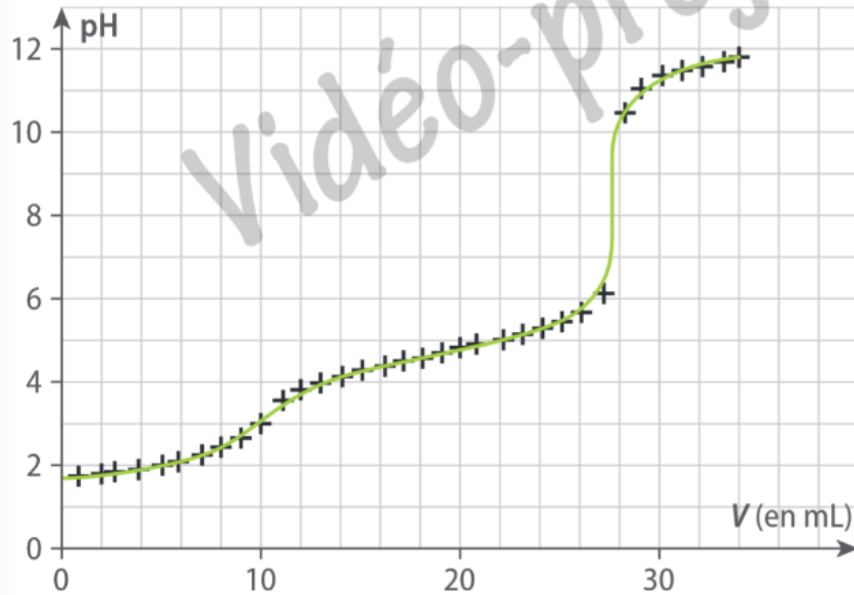
**b.** On dit que ce titrage présente deux équivalences.

Indiquer la composition du mélange réactionnel à la première équivalence, puis à la deuxième.



## 2. Titrage pH-métrique

On obtient la courbe de titrage pH-métrique ci-dessous.

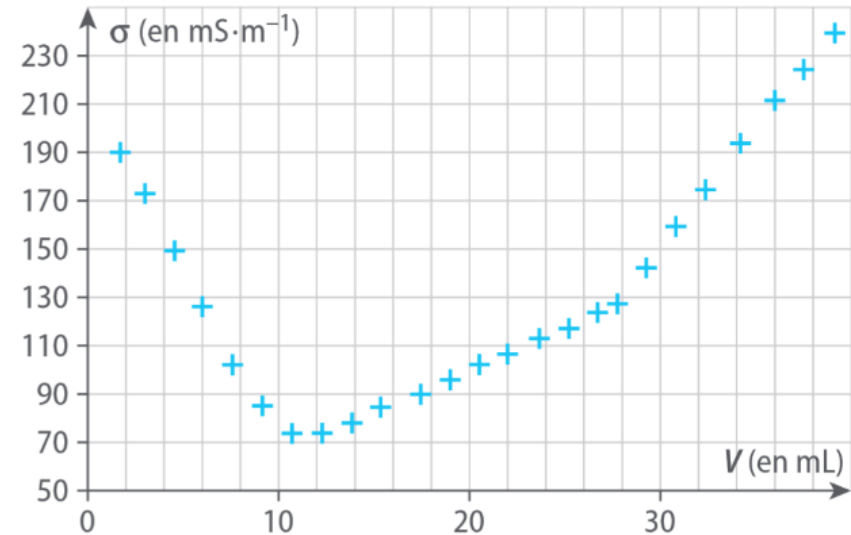


- Déterminer le volume de solution titrante  $V_{E1}$  apporté pour titrer les ions  $H_3O^+$  de l'acide chlorhydrique, puis le volume de solution titrante  $V_{E2}$  supplémentaire nécessaire pour consommer tout l'acide éthanoïque.
- En déduire les valeurs des concentrations  $c_{A1}$  et  $c_{A2}$ .

## 3. Titrage conductimétrique

On peut également réaliser ce titrage avec un suivi conductimétrique. On obtient la courbe ci-après.

- Que doit-on ajouter dans le bécher contenant la solution à titrer ? Pourquoi ?
- À l'aide des conductivités molaires ioniques indiquées en [rabat IV](#), justifier l'allure de la courbe.



- En expliquant la méthode utilisée, déterminer les deux volumes équivalents  $V_{E1}$  et  $V_{E2}$ .
- En déduire les valeurs de  $c_{A1}$  et  $c_{A2}$ .

## 4. Comparaison À l'oral

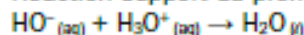
Entre le suivi pH-métrique et le suivi conductimétrique, quelle méthode vous paraît la plus précise et la plus simple à mettre en œuvre ?

## CORRECTION

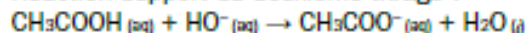
49. 1. a. Les réactifs titrés sont les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Le réactif titrant est l'ion hydroxyde présent dans la solution d'hydroxyde de sodium.

Réaction support du premier titrage :



Réaction support du deuxième titrage :



b. À la première équivalence, le mélange réactionnel contient des ions chlorures  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  et sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ , de l'eau et de l'acide éthanóïque (on néglige la dissociation de l'acide éthanóïque dans l'eau).

À la deuxième équivalence, le mélange réactionnel contient des ions chlorures  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ , des ions sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  et éthanóate  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$  et de l'eau.

2. a. À l'aide de la méthode des tangentes, on trouve  $V_{E1} = 10,0 \text{ mL}$  et  $V = 27,6 \text{ mL}$  pour le volume total de solution titrante ajouté pour obtenir la deuxième équivalence : on en déduit  $V_{E2} = V - V_{E1} = 17,6 \text{ mL}$ .

b. La quantité de matière d'ions hydroxyde apportés à la première équivalence est  $n_1 = c_B V_{E1}$  est égale à celle des ions oxonium initialement présents dans le volume prélevé de solution titrée ( $n_{A1} = c_{A1} V_1$ ), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, d'où  $c_B V_{E1} = c_{A1} V_1$

$$\text{soit } c_{A1} = \frac{c_B V_{E1}}{V_1} = \frac{0,100 \times 10,0}{25,0} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

La quantité de matière d'ions hydroxyde apportée en plus pour atteindre l'équivalence est  $n_2 = c_B V_{E2}$  et est égale à celle de l'acide éthanóïque initialement présent dans le prélèvement de solution titrée

( $n_{A2} = c_{A2} V_1$ ), d'après la stœchiométrie de la réaction support du titrage, d'où  $c_B V_{E2} = c_{A2} V_1$

$$\text{soit } c_{A2} = \frac{c_B V_{E2}}{V_1} = \frac{0,100 \times 17,6}{25,0} = 7,04 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

3. a. On ajoute de l'eau distillée dans la solution à titrer pour obtenir une solution plus diluée et pouvoir négliger la dilution lors de l'ajout de solution titrante. Il faut un volume total d'au moins 150 mL.

b. Dans la première partie de la courbe, chaque ion  $\text{HO}^-$  apporté par la solution titrante est accompagné d'un ion  $\text{Na}^+$  et consomme un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Comme  $\lambda_{\text{Na}^+} < \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , la conductivité de la solution diminue (droite décroissante) jusqu'à la première équivalence.

Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ayant été tous consommés, lorsqu'on ajoute de la solution titrante ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ), les ions  $\text{HO}^-$  réagissent avec les molécules  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (espèces non ioniques) et forment les ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . La conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante).

Après la deuxième équivalence, les ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{Na}^+$  de la solution titrante s'accumulent dans le mélange réactionnel, la conductivité du mélange réactionnel augmente (droite croissante avec une pente plus élevée car  $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} < \lambda_{\text{HO}^-}$ ).

c. On trace au plus près des points de mesure des portions de droites, l'abscisse du point d'intersection des deux premières droites donne  $V_{E1} = 11,0 \text{ mL}$ . L'abscisse du point d'intersection de deux droites suivantes donne  $V$  : le volume total de solution titrante pour atteindre la deuxième équivalence vaut 28,0 mL.  $V_{E2} = V - V_{E1} = 17,0 \text{ mL}$

d. De la même façon qu'en question 2a, on trouve :

• première équivalence,  $c_B V_{E1} = c_{A1} V_1$

$$\text{soit } c_{A1} = \frac{c_B V_{E1}}{V_1} = \frac{0,100 \times 11,0}{25,0} = 4,40 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1};$$

• deuxième équivalence,  $c_B V_{E2} = c_{A2} V_1$

$$\text{soit } c_{A2} = \frac{c_B V_{E2}}{V_1} = \frac{0,100 \times 18,0}{25,0} = 7,20 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

4. Le suivi conductimétrique est une méthode plus précise car on obtient des portions de droites bien marquées (au contraire du saut de pH lors du titrage pH-métrique qui est peu marqué) et plus simple à mettre en œuvre (on a juste à prolonger des droites).