



## Corrigé TP Test Titration d'un mélange

### 1 – Travail préparatoire

*me*

#### Question 1

On introduit de la soude dans une solution contenant du chlorure de magnésium  $MgCl_2$  à la concentration  $c_3 \sim 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Calculer le pH de début de formation de l'hydroxyde de magnésium en négligeant la dilution entraînée par l'ajout de soude.

L'hydroxyde de magnésium est formé si l'inégalité suivante est vérifiée ( $h$  représente le rapport  $[H^+]/C^\circ$ ) :

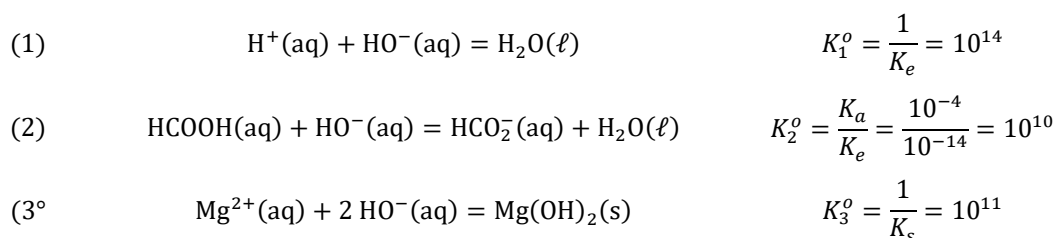
$$[Mg^{2+}][HO^-]^2 \geq K_s(C^\circ)^3 \Rightarrow [Mg^{2+}] \left(\frac{K_e}{h}\right)^2 \geq K_s C^\circ$$
$$pMg + 2 pK_e - 2 pH \leq pK_s \Rightarrow pH \geq pK_e + \frac{1}{2}(pMg - pK_s)$$
$$pH \geq 14 + \frac{1}{2}(-\log(0,05) - 11) \Rightarrow \boxed{pH \geq 9,2}$$

*me*

#### Question 2

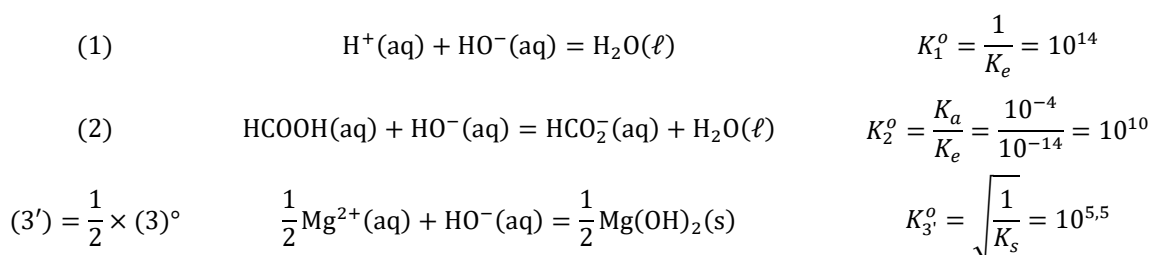
Écrire les équations de réaction support du titrage du mélange par la soude. Calculer les valeurs des constantes thermodynamiques d'équilibre associées à ces réactions. Commenter. Donner un ou des arguments pour prévoir le caractère simultané ou consécutif des titrages. Dans le second cas, prévoir l'ordre de réalisation des titrages.

Trois espèces peuvent réagir avec l'ion hydroxyde  $HO^-$ . Les transformations sont modélisées par les réactions d'équations :



Les trois réactions sont suffisamment favorables pour servir de support au titrage des trois espèces.

Pour prévoir l'ordre des transformations, il faut raisonner sur des équations ramenées à un nombre stœchiométrique unitaire pour le réactif titrant, ici l'ion hydroxyde  $HO^-$ .



Les constantes thermodynamiques d'équilibre sont suffisamment différentes ( $\Delta pK > 4$ ) pour supposer les **titrages consécutifs**. Trois équivalences sont attendues avec dans l'ordre, le titrage de l'ion  $H^+$ , puis celui de l'acide formique  $HCOOH$  et enfin, celui de l'ion magnésium  $Mg^{2+}$ .

*mél*

### Question 3

Proposer, en justifiant par un calcul, la valeur du volume de mélange à titrer. Indiquer la verrerie retenue pour effectuer ce prélèvement.

Pour choisir le volume de la prise d'essai, il faut prendre en compte trois contraintes :

- le dernier volume à l'équivalence doit être inférieur au volume de la burette graduée,
- quelques millilitres de la solution titrante doivent pouvoir être ajoutés après la dernière équivalence pour disposer d'une courbe pleinement exploitable,
- les volumes aux équivalences doivent être suffisamment élevés pour minimiser les incertitudes-types relatives qui leur sont associées.

Ainsi, une valeur  $V_{eq3} \sim 20 \text{ mL}$  paraît raisonnable.

À la troisième équivalence, les trois espèces ont été titrées. La quantité d'ion hydroxyde introduit vérifie la relation suivante, en prenant en compte les stœchiométries des trois réactions supports :

$$\begin{aligned} n_{HO^-}^{0 \rightarrow V_{eq3}} &= n_{HO^-}^{pr \text{ titrer } H^+} + n_{HO^-}^{pr \text{ titrer } HCOOH} + n_{HO^-}^{pr \text{ titrer } Mg^{2+}} \\ n_{HO^-}^{0 \rightarrow V_{eq3}} &= n_{H^+} + n_{HCOOH} + 2 \cdot n_{Mg^{2+}} \\ c_0 V_{eq3} &= (c_1 + c_2 + 2 \times c_3) \cdot V_{essai} \end{aligned}$$

Le volume de la prise d'essai est par conséquent de l'ordre de :

$$V_{essai} = V_{eq3} \cdot \frac{c_0}{c_1 + c_2 + 2 \times c_3} \Rightarrow V_{essai} = 20 \times \frac{0,2}{0,15 + 0,15 + 2 \times 0,05} \Rightarrow \boxed{V_{essai} = 10 \text{ mL}}$$

La prise d'essai du mélange à titrer sera prélevée à l'aide d'une **pipette jaugée de 10 mL**. Par conséquent, les volumes attendus pour les trois équivalences ont des valeurs de l'ordre de :

1 <sup>ère</sup> équivalence	$n_{HO^-}^{0 \rightarrow V_{eq1}} = n_{H^+}$	$c_0 V_{eq1} = c_1 \cdot V_{essai}$	$\boxed{V_{eq1} \sim 7,5 \text{ mL}}$
2 <sup>ème</sup> équivalence	$n_{HO^-}^{V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}} = n_{HCOOH}$	$c_0 (V_{eq2} - V_{eq1}) = c_2 \cdot V_{essai}$	$\boxed{V_{eq2} \sim 15 \text{ mL}}$
3 <sup>ème</sup> équivalence	$n_{HO^-}^{V_{eq2} \rightarrow V_{eq3}} = 2 \cdot n_{Mg^{2+}}$	$c_0 (V_{eq3} - V_{eq2}) = 2 c_3 \cdot V_{essai}$	$\boxed{V_{eq3} \sim 20 \text{ mL}}$

*mél*

### Question 4

Prévoir qualitativement l'allure de la courbe de suivi conductimétrique.

Entre  $V = 0 \text{ mL}$  et  $V_{eq1}$ , l'ion  $H^+$  est titré. Dans le bécher, cet ion est remplacé par l'ion sodium  $Na^+$ , moins conducteur ( $\lambda_{H^+}^0 \gg \lambda_{Na^+}^0$ ) : la conductivité diminue.

$$\boxed{Pente_1 \propto (\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{H^+}^0) = -30 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Entre  $V_{eq1}$  et  $V_{eq2}$ , l'acide méthanoïque est titré. Dans le bécher, sa base conjuguée, l'ion méthanoate  $HCOO^-$  est formés conjointement à l'accumulation de l'ion sodium  $Na^+$  : la conductivité augmente.

$$\boxed{Pente_2 \propto (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{HCOO^-}^0) = +10,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Entre  $V_{eq2}$  et  $V_{eq3}$ , l'ion magnésium  $Mg^{2+}$  est titré. Dans le bécher, cet ion est remplacé par deux ions sodium  $Na^+$ . La conductivité diminue, sans beaucoup varier.

$$Pente_3 \propto (2 \times \lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{Mg^{2+}}^0) = -0,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Au-delà de  $V_{eq3}$ , la soude est introduite en excès. Dans le bécher, les ions hydroxyde  $HO^-$  et sodium  $Na^+$  s'accumulent : la conductivité augmente fortement.

$$Pente_4 \propto (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{HO^-}^0) = +25 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$



Toutes les équivalences sont a priori détectables par conductimétrie.

*mél*

### Question 5

En vous aidant d'une simulation de la courbe de suivi **pH-métrique** avec le logiciel Dozzaqueux (à joindre au compte-rendu), proposer une ou des méthodes pour suivre le titrage en vue de déterminer les valeurs des trois concentrations, celle du  $pK_a$  du couple  $HCOOH(aq)/HCOO^-(aq)$  et celle du  $pK_s$  de l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ .

#### Choix des techniques de suivi

La pH-métrie paraît uniquement adaptée pour repérer la deuxième équivalence, car c'est la seule équivalence conduisant à un saut de  $pH$  marqué. En revanche, un suivi pH-métrique s'avère nécessaire pour déterminer les valeurs de cologarithmes des constantes thermodynamiques d'équilibre :  $pK_a$  et  $pK_s$ .

Au contraire, la conductimétrie paraît adaptée pour repérer les trois équivalences, car elle conduit systématiquement à des ruptures de pentes. Dès lors, un suivi conductimétrique est également mis en place.

#### Rythme d'introduction de la solution titrante

Pour pouvoir exploiter la courbe de suivi conductimétrique, le rythme d'ajout de la solution titrante peut être d'un point de mesure tous les millilitres, car la courbe doit présenter suffisamment de points avant et après les équivalences pour permettre une modélisation affine par morceaux.

Le suivi pH-métrique sert à déterminer les valeurs de  $pK_a$  et  $pK_s$ , ainsi qu'éventuellement le volume à la deuxième équivalence. Les points de mesure ne sont resserrés que dans les zones où la valeur du  $pH$  sera utile :

- autour de la deuxième demi-équivalence, c'est-à-dire aux alentours de 11 mL pour mesurer le  $pK_a$  du couple acide méthanoïque/ion méthanoate,
- autour de la deuxième équivalence, c'est-à-dire aux alentours de 15 mL, pour détecter la deuxième équivalence et le point anguleux marquant le début de formation de l'hydroxyde de magnésium.

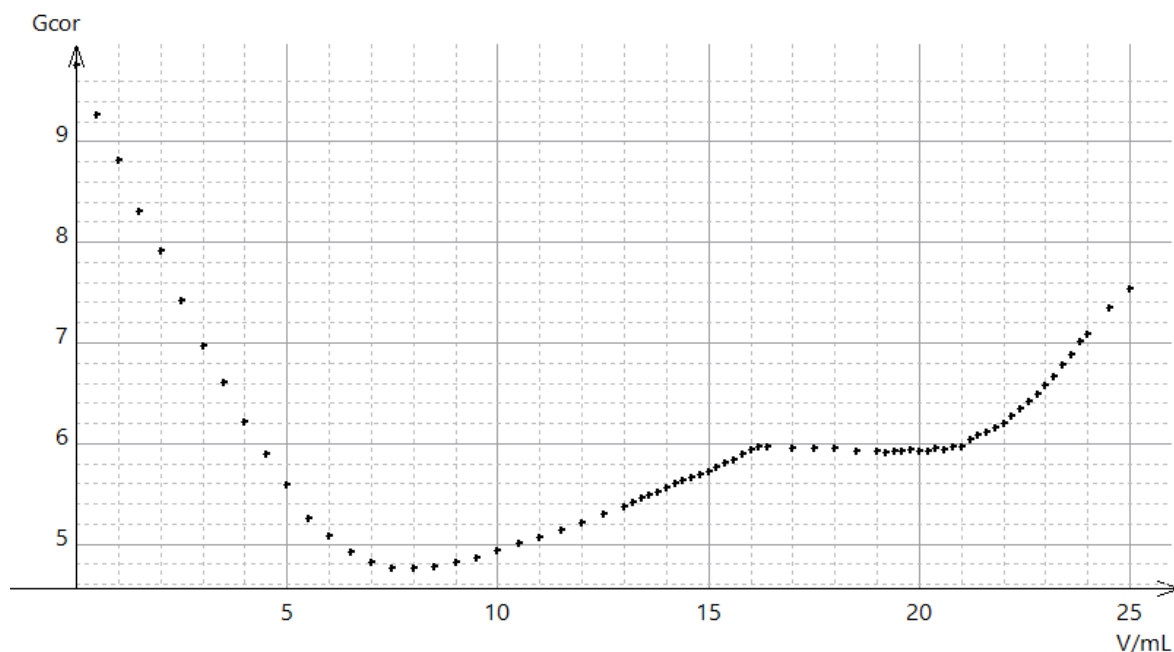
#### Étalonnage des appareils

Le conductimètre n'a pas besoin d'être étalonné puisque la valeur de la conductivité ne sera pas exploitée, seules ses variations le seront.

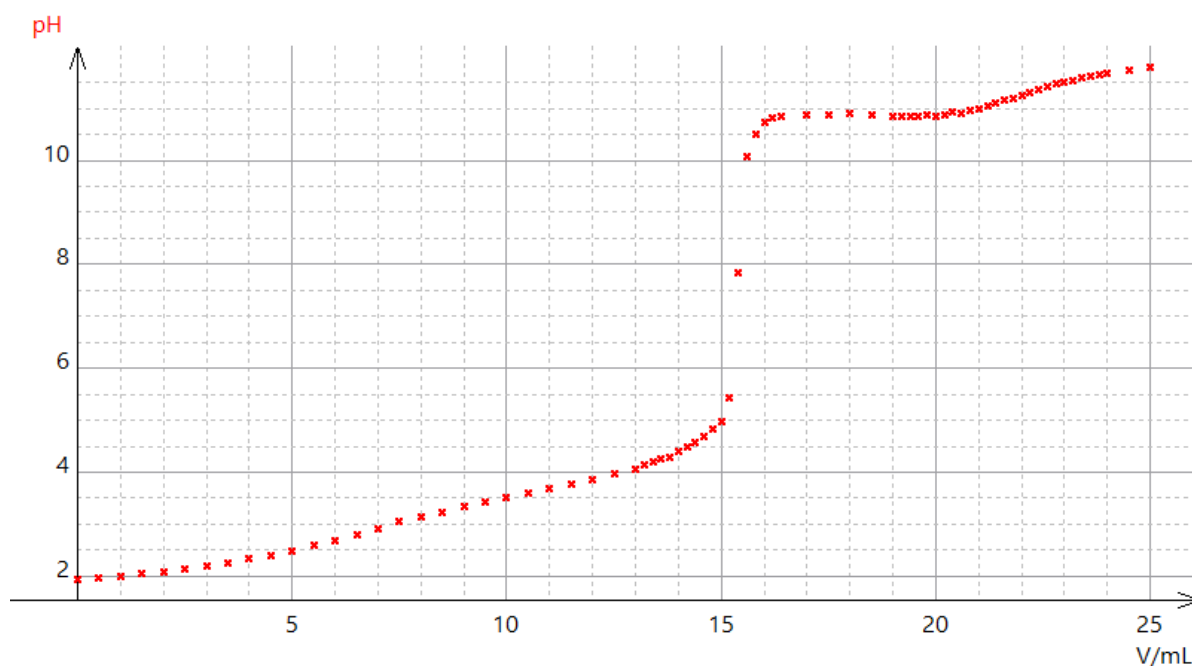
En revanche, le pH-mètre devra être étalonné puisque la valeur du  $pH$  à la première demi-équivalence et celle du début de formation du précipité permettront de remonter aux valeurs des cologarithmes des deux constantes thermodynamiques d'équilibre demandées.

## 2 – Réalisation (courbes de suivi enregistrées par Stéphanie, merci !)

### Courbe de suivi conductimétrique corrigée de la dilution



### Courbe de suivi pH-métrique



### Confrontation avec les prévisions

- même si l'on note trois inflexions sur la courbe de suivi pH-métrique, cette technique ne permet effectivement pas de détecter précisément la première et la troisième équivalences,
- la courbe de suivi conductimétrique permet bien de détecter trois équivalences : les titrages sont bien consécutifs.

### 3 – Exploitation des résultats

*mér*

#### Question 6

Définir la conductance (ou conductivité) corrigée de la dilution. Rappeler son intérêt.

La conductance<sup>1</sup> et la conductivité corrigées prennent en compte la dilution induite par l'ajout de solution titrante dans le bécher. À la différence de la conductance et de la conductivité, leurs tracés respectifs  $G_{corr} = f(V)$  et  $\sigma_{corr} = f(V)$  sont affines par morceaux.

$$G_{corr} = G \times \frac{V_{\text{init bécher}} + V}{V_{\text{init bécher}}}$$

$$\sigma_{corr} = \sigma \times \frac{V_{\text{init bécher}} + V}{V_{\text{init bécher}}}$$

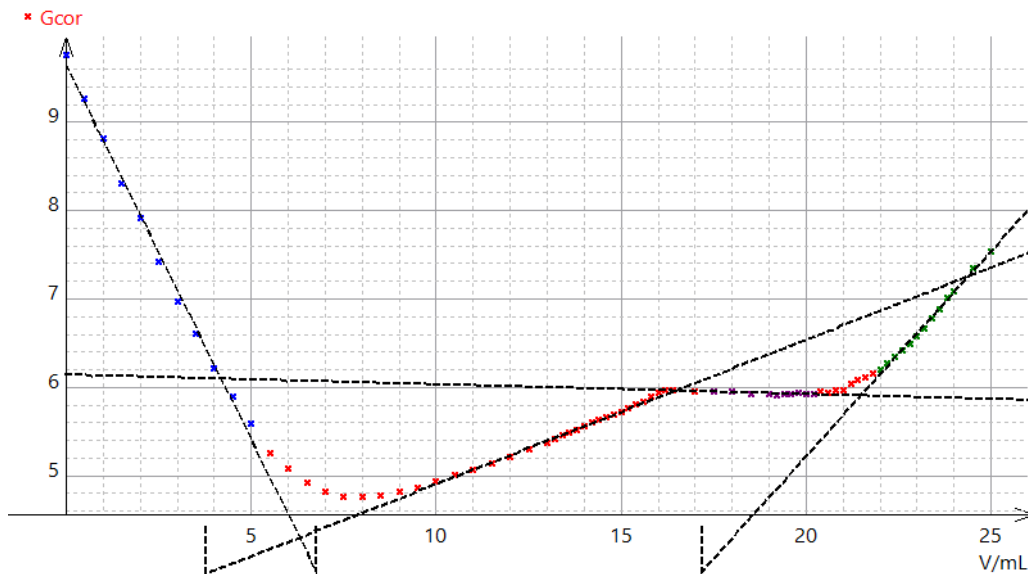
*mér*

#### Question 7

Déterminer les valeurs des concentrations  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$ .

##### 1 – Détermination des valeurs des volumes aux équivalences

Après réalisation d'une modélisation affine par morceaux de la courbe  $G_{corr} = f(V)$ , les valeurs des volumes équivalents sont lues aux intersections des droites modèles.



Regressi fournit automatiquement les abscisses des points d'intersection des droites modèles :

1<sup>ère</sup> équivalence  $V_{eq1} = 6,3 \text{ mL}$

2<sup>ème</sup> équivalence  $V_{eq2} = 16,5 \text{ mL}$

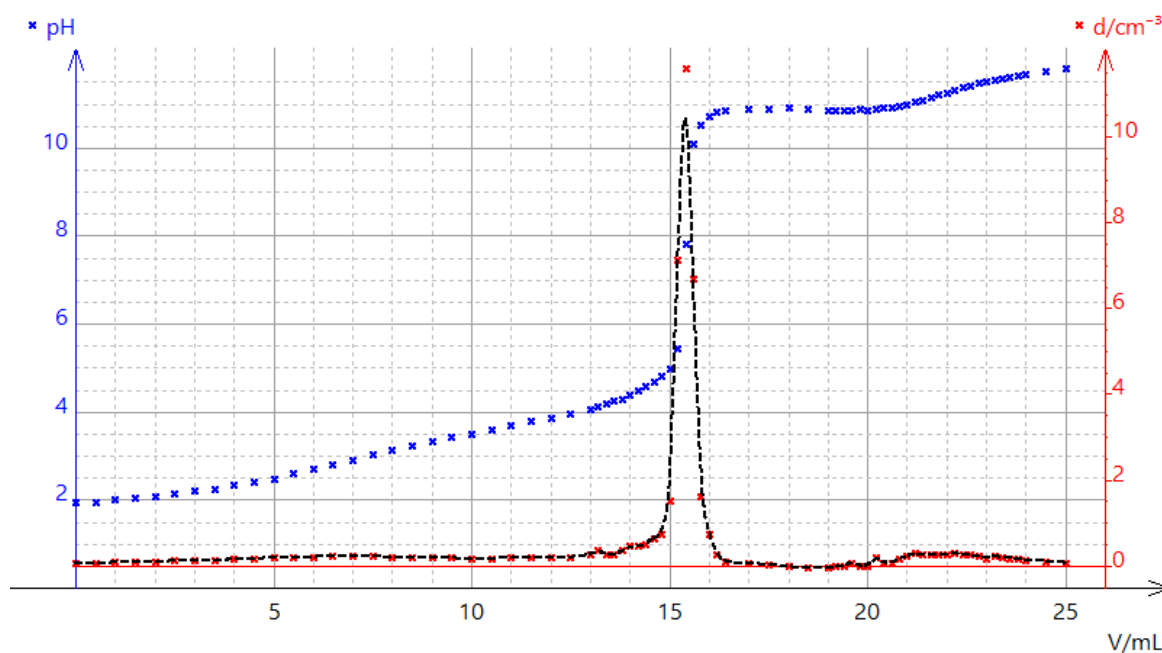
3<sup>ème</sup> équivalence  $V_{eq3} = 21,5 \text{ mL}$

<sup>1</sup> Sur le plan électronique, le « conductimètre » mesure la conductance de l'échantillon de solution contenu au sein de la cellule. C'est le réglage de la constante de cellule  $k$  (étalonnage) à l'aide d'une solution de chlorure de potassium de concentration connue qui permet de faire afficher une conductivité à l'appareil.

La valeur de la constante de cellule  $k$  dépend notamment des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure et de son état de surface. Elle est définie par la relation :

$$G = \frac{\sigma}{k}$$

Il est possible, pour la deuxième équivalence seulement, de confronter la valeur du volume à l'équivalence obtenue grâce au suivi conductimétrique et grâce au suivi pH-métrique (extrémum de la dérivée première de la courbe).



Une lecture graphique de l'abscisse du maximum de la dérivée première conduit à  $V_{eq2} = 15,5 \text{ mL}$ . Cette valeur est plus en accord que la précédente avec une lecture directe de l'abscisse du saut de pH. C'est la valeur qui sera retenue pour la suite.

Cet écart entre les deux valeurs du volume à la deuxième équivalence traduit le caractère délicat de la détermination de ce volume par conductimétrie :

- les coordonnées du point d'intersection des droites modèles dépendent des points retenus pour obtenir les droites modèles,
- l'incertitude sur le volume à l'équivalence est d'autant plus grande que la rupture de pente est peu marquée (c'est le cas ici).

## 2 – Détermination des valeurs des concentrations

À partir des relations établies dans la première partie (question 3) :

$$1^{\text{ère}} \text{ équivalence} \quad c_1 = \frac{c_0 V_{eq1}}{V_{\text{essai}}} = \frac{0,2 \times 6,3}{10} = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ équivalence} \quad c_2 = \frac{c_0 (V_{eq2} - V_{eq1})}{V_{\text{essai}}} = \frac{0,2 \times (15,5 - 6,3)}{10} = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$3^{\text{ème}} \text{ équivalence} \quad c_3 = \frac{c_0 (V_{eq3} - V_{eq2})}{2 V_{\text{essai}}} = \frac{0,2 \times (21,5 - 15,5)}{2 \times 10} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Question 8**

En argumentant la réponse à partir de vos résultats, proposer des valeurs d'incertitude-type ou de demi-étendue (préciser votre choix) pour les volumes équivalents et volumes prélevés.

Grandeur	Incertitude-type (IT) Demi-étendue (DE)	Valeur	Raisons
$c_0$	IT	$u(c_0) = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Incertitude liée à la préparation de la solution par l'équipe technique
$V_0$	IT	$u(V_0) = 0,02 \text{ mL}$	Incertitude liée à l'utilisation d'une pipette jaugée à 2 traits de 10 mL (classe A) : la tolérance de 0,02 mL est ici assimilée à une incertitude-type.
$V_{eq1}$	IT	$u(V_{eq1}) = 0,17 \text{ mL}$	La principale source d'incertitude est supposée venir de la détermination du volume à l'équivalence par une méthode graphique.
$V_{eq2}$	IT	$u(V_{eq2}) = 0,17 \text{ mL}$	On suppose ici que cette source d'incertitude prédomine devant celles liées à l'utilisation d'une burette graduée et à la lecture des volumes sur cette pièce de verrerie.
$V_{eq3}$	IT	$u(V_{eq3}) = 0,1 \text{ mL}$	Regressi fournit des incertitudes-types pour la détermination des volumes aux équivalences en tenant compte des résidus des modélisations affines.

**Question 9**

Déterminer l'incertitude-type sur chacune des concentrations à l'aide du script python mis à votre disposition. Enregistrer le script pour le rendre à votre professeur à l'issue de la séance.

Indiquer ci-dessous les valeurs des concentrations et de leur incertitude-type associée en adaptant le nombre de chiffres significatifs à partir des résultats fournis par le script.

Les valeurs fournies par le script au verso sont :

$C1 = 0.12603416057556333 \text{ mol/L}$  avec  $u(C1) = 0.0036369049505534552 \text{ mol/L}$   
 $C2 = 0.18396075237637935 \text{ mol/L}$  avec  $u(C2) = 0.005165767952234444 \text{ mol/L}$   
 $C3 = 0.06000248168173517 \text{ mol/L}$  avec  $u(C3) = 0.0020693787338199087 \text{ mol/L}$

En conclusion, en adaptant le nombre de chiffres significatifs :

$c_1 = 126 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec  $u(c_1) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $c_2 = 184 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec  $u(c_2) = 6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $c_3 = 60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec  $u(c_3) = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

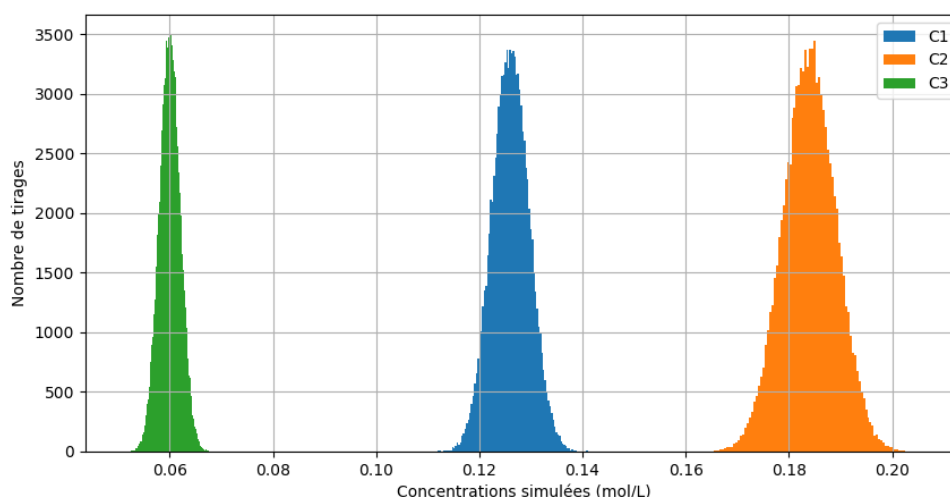
```

1  #IMPORTATION BIBLIOTHEQUE
2  import numpy as np
3
4
5  #DEFINITION DU NOMBRE DE TIRAGES
6  N = 100000                                #Nombre de tirages simulés
7
8
9  #SAISIE DES GRANDEURS EXPERIMENTALES AVEC TIRAGES
10 C0 = 0.2 + np.random.normal(0,0.002,N)    #Conc. solution titrante (mol/L)
11 Vessai = 10 + np.random.normal(0,0.02,N)  #Volume prise d'essai (mL)
12 Veql = 6.3 + np.random.normal(0,0.17,N)   #Volume 1ère équivalence (mL)
13 Veq2 = 15.5 + np.random.normal(0,0.17,N)  #Volume 2ème équivalence (mL)
14 Veq3 = 21.5 + np.random.normal(0,0.1,N)   #Volume 3ème équivalence (mL)
15
16
17 #CALCUL DES VALEURS DE CONCENTRATIONS SIMULEES
18 C1_sim = C0 * Veql / Vessai                #Simulation valeurs c1 (mol/L)
19 C2_sim = C0 * (Veq2 - Veql) / Vessai      #Simulation valeurs c2 (mol/L)
20 C3_sim = C0 * (Veq2 - Veql) / Vessai      #Simulation valeurs c3 (mol/L)
21
22
23 #CALCUL DES VALEURS MOYENNES ET DES INCERTITUDES-TYPES
24 C1 = np.mean(C1_sim)
25 uC1 = np.std(C1_sim,ddof=1)
26 print(f'C1 : C1 = {C1} mol/L avec u(C1) = {uC1} mol/L')
27
28 C2 = np.mean(C2_sim)
29 uC2 = np.std(C2_sim,ddof=1)
30 print(f'C2 : C2 = {C2} mol/L avec u(C2) = {uC2} mol/L')
31
32 C3 = np.mean(C3_sim)
33 uC3 = np.std(C3_sim,ddof=1)
34 print(f'C3 : C3 = {C3} mol/L avec u(C3) = {uC3} mol/L')
35
36
37 #VISUALISATION DE LA DISPERSION DES VALEURS DE CONCENTRATIONS (optionnel)
38 import matplotlib.pyplot as plt
39 plt.figure(figsize=(10,5), dpi=100)
40 plt.hist(C1_sim, bins=100, label='C1')     #100 sous-classes
41 plt.hist(C2_sim, bins=100, label='C2')
42 plt.hist(C3_sim, bins=100, label='C3')
43 plt.xlabel('Concentrations simulées (mol/L)')
44 plt.ylabel('Nombre de tirages')
45 plt.grid()
46 plt.legend()
47 plt.show()
48

```



Le graphique généré permet de donner un sens à l'incertitude-type. En effet, les valeurs raisonnablement attribuables à la concentration  $c_2$  présentent une dispersion supérieure à celle des deux autres concentrations.



*mér*

### Question 10

Déterminer la valeur du  $pK_a$  du couple acide méthanoïque/ion méthanoate en détaillant la démarche et les calculs menés. Commenter l'éventuel écart.

La valeur du  $pK_a$  du couple acide méthanoïque/ion méthanoate peut être estimée à la deuxième demi-équivalence, c'est-à-dire pour un volume versé de soude égal à 11 mL. À ce stade du titrage, la moitié de l'acide méthanoïque a été transformée en sa base conjuguée, l'autre moitié est encore sous forme acide.

Par lecture graphique, on obtient :  $pK_a(\text{HCOOH}(aq)/\text{HCOO}^-(aq)) \sim 3,7$ . La valeur est de l'ordre de grandeur de la valeur fournie dans les données. Les écarts éventuels peuvent être liés à l'étalonnage de l'appareil et au caractère non idéal de la solution aqueuse (non prise en compte des coefficients d'activité liés à la force ionique du milieu).

*mér*

### Question 11

Déterminer la valeur du  $pK_s$  de l'hydroxyde de magnésium en détaillant la démarche et les calculs menés. Commenter l'éventuel écart.

Même si cela n'apparaît pas de manière très explicite sur la courbe de suivi pH-métrique, le saut de pH à la deuxième équivalence est interrompu, sur sa partie supérieure, par le début de formation de l'hydroxyde de magnésium. Ce phénomène débute à une valeur de pH de l'ordre de 10,5.

En ce point, la quantité de matière d'ion magnésium est encore égale à la quantité initiale puisqu'il commence à peine à être consommé. En revanche, l'ajout de soude, ainsi que l'ajout initial d'un volume d'eau égal à 60 mL afin que les électrodes soient immergées, ont entraîné une dilution de la prise d'essai. La concentration de l'ion magnésium au moment où débute la formation du solide est :

$$[\text{Mg}^{2+}]_{eq2} = c_3 \times \frac{V_{essai}}{V_{total}} = 0,060 \times \frac{10}{10 + 60 + 15,5} = 0,007 \text{ mol. L}^{-1}$$

D'autre part, le solide existant désormais, il est possible d'appliquer la relation de Guldberg-Waage au niveau du point anguleux :

$$K_s = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(C^o)^3} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{C^o} \left(\frac{K_e}{h}\right)^2 = 7 \cdot 10^{-3} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-10,5}}\right)^2 \Rightarrow K_s = 7 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \boxed{pK_s = 9,2}$$

L'écart constaté entre la valeur tabulée et la valeur mesurée peut trouver plusieurs origines : étalonnage du pH-mètre, caractère non idéal de la solution aqueuse, difficulté à situer avec précision le point anguleux sur la courbe.