

## Corrigé exercice 14

### TITRAGE D'ACIDES FAIBLES PAR UNE BASE FAIBLE

1) Les sauts de pH sont peu nets, mais on a accès à la courbe dérivée  $\frac{dpH}{dv}$ . Les pics de la courbe dérivée permettent de localiser **deux sauts de pH** (ou plutôt un saut et une « vague ») correspondant à la fin de chacune des deux réactions de titrage RT1 et RT2. **Le premier saut est le plus marqué**, ce qui permet bien de déceler le passage de RT1 à RT2 :

Les dosages sont donc successifs.

Les maxima de la dérivée permettent de trouver les volumes équivalents :

Premier titrage :  $v_{e1} = 1,0 \text{ mL}$

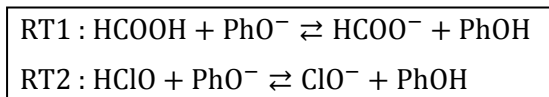
Deuxième titrage :  $v_{e2} = 3,0 \text{ mL}$

Pour déterminer quel acide de HCOOH ou HClO on dose en premier, on s'intéresse au pH dans les zones tampon.

Ainsi, entre  $v = 0$  et  $v = v_{e1}$ , le pH évolue aux alentours de 4 : on est donc en train de transformer un acide faible de  $pK_a \approx 4$  en sa base conjuguée.

Entre  $v = v_{e1}$  et  $v = v_{e2}$ , le pH est voisin de 7,5. Cette valeur est fournie dans l'énoncé comme étant le  $pK_a$  du couple HClO/CLO<sup>-</sup> : on en déduit que c'est l'acide HClO qu'on dose dans cette zone.

Les réactions support de titrage sont donc, dans l'ordre :



2) Par définition de l'équivalence :

$$C_1 V_0 = C v_{e1}, \text{ d'où } C_1 = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

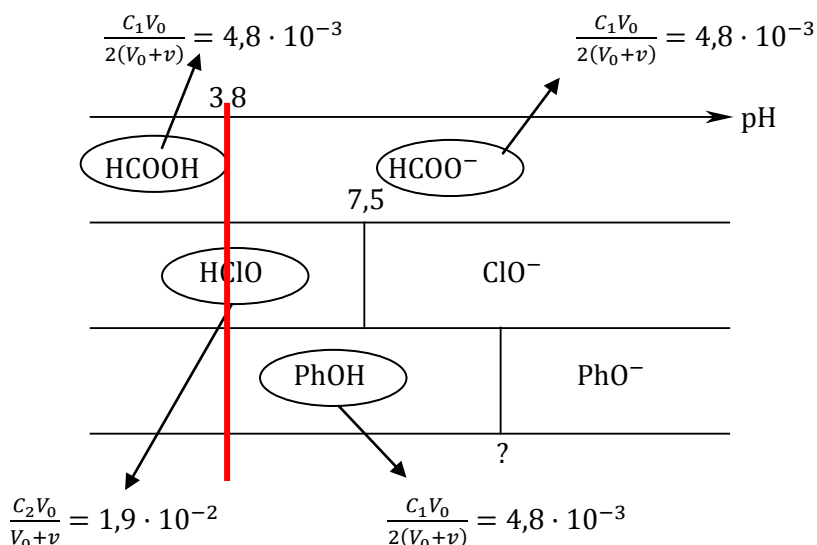
$$C_2 V_0 = C (v_{e2} - v_{e1}), \text{ d'où } C_2 = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

#### Détermination de $pK_1$ :

On lit a priori  $\text{pH} = pK_1$  à la **première demi-équivalence**, c'est-à-dire lorsque  $v = 0,5 \text{ mL}$  :

$$\text{pH} = pK_1 = 3,8$$

Pour justifier cela, on fait le bilan de matière de RT1 et on visualise la situation sur le diagramme de prédominance. On obtient :



Il s'agit bien d'un **tampon HCOOH/HCOO<sup>-</sup>** et il n'y a plus de domaines disjoints. Toutes les espèces non

entourées ( $\text{ClO}^-$  et  $\text{PhO}^-$ ) sont bien négligeables, car on est loin de leur domaine de prédominance. La concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est bien négligeable également, mais pas nettement : un calcul permet de s'en assurer :  $\text{pH} = 3,8 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,8} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 3) Détermination de pK :

Pour trouver pK du couple phénol/phénolate, on lit le pH après  $v_{e2}$ , par exemple à  $v = 4,0 \text{ mL}$ . C'est en effet après la deuxième équivalence que  $\text{PhO}^-$  peut s'accumuler et se trouver en concentration du même ordre de grandeur que  $\text{PhOH}$  créé par les réactions de titrage. On est dans la **zone tampon de  $\text{PhOH}/\text{PhO}^-$** .

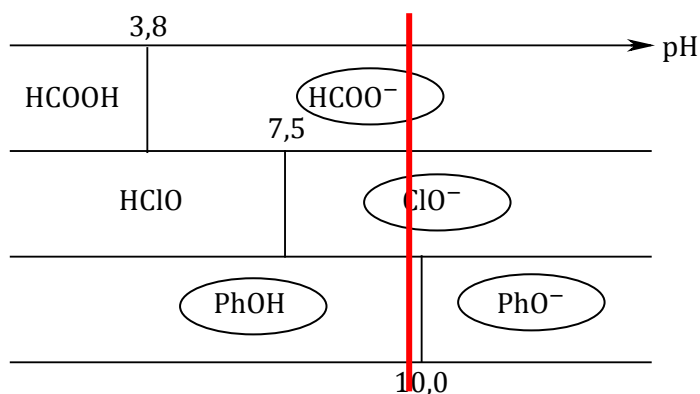
Par bilan de matière de RT1 et RT2 considérées totales, on montre que le système contient maintenant  $\text{PhO}^-$  et  $\text{PhOH}$  aux concentrations indiquées ci-dessous en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

$$\text{pH} = 9,5 = \text{pK} + \log \frac{[\text{PhO}^-]}{[\text{PhOH}]}$$

$$\frac{C(v - v_{e2})}{V_0 + v} = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{(C_1 + C_2)V_0}{V_0 + v} = 0,021$$

D'où  $\boxed{\text{pK} = 10,0}$



Les concentrations de  $\text{HCOOH}$  et  $\text{HClO}$  sont négligeables car à  $\text{pH} = 9,5$  on est loin de leur domaine de prédominance. De plus,  $[\text{HO}^-] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll [\text{PhO}^-]$ .

4) Lors d'un TP, d'une part la détermination du 2ème saut serait très difficile car il n'est pas assez marqué (RT2 n'a pas une constante d'équilibre assez grande). Soumise aux fluctuations expérimentales sur chaque point, la courbe dérivée serait erratique et non pas lissée comme sur le schéma.

D'autre part, les « descentes de burette » sont beaucoup trop faibles (1 ou 3 mL). Comme l'incertitude est au minimum de  $\pm 0,1 \text{ mL}$  (voire plus ici sur le deuxième saut), les incertitudes **relatives** seraient de l'ordre de 10%, ce qui est beaucoup trop pour un titrage. Il faudrait choisir une solution titrante plus diluée, pour obtenir des descentes de burette environ 10 fois plus importantes...