Compte rendu TP20 - Titrage d'un acide faible par une base forte

Thomas RAVET, Titouan MOTSCH, Jules DESINDES, Ferjeux XOLIN $25~{\rm mars}~2025$

1 Théorie

1. Équation de la réaction de titrage

$$CH_3COOH + HO^- \rightleftharpoons CH3COO^- + H_2O$$

État	$\mathrm{CH_{3}COOH}$	HO-	$\mathrm{CH_{3}COO^{-}}$:	H_2O
Initial	C_A	$\mid C_B$	0		/
À l'équilibre	$C_A - x_{eq}$	$\mid C_B - x_{eq} \mid$	x_{eq}		/

2. Calcul de la constante d'équilibre K

$$Q_r = \frac{[CH3COO^-]\times 1}{[CH_3COOH][HO^-]} = K$$
 on remarque ici que $K = \frac{1}{K_B}$

Or, on sait que
$$K_E = K_A K_B = 10^{-14}$$

Donc
$$K_B = \frac{K_E}{K_A}$$

Ainsi
$$\frac{1}{K_B} = \frac{1}{\frac{K_E}{K_A}} = \frac{K_A}{K_E}$$

Le K_A du couple $CH_3COOH/CH3COO^-$ est $10^{-4.7}$

Finalement,

$$K = \frac{10^{-4,7}}{10^{-14}} = 10^{9,3}$$

3. Critères d'une réaction de titrage

Les critères qu'une réaction de titrage doit vérifier sont les suivants : elle doit être unique, rapide et totale, c'est-à-dire que la constante d'équilibre K doit être supérieure à 10^4 .

Ici, la réaction est unique, rapide et $K = 10^{9.3} > 10^4$, la réaction est bien totale.

2 Expériences

2.1 Présentation de l'éxperience

Il s'agit du titrage d'une solution contenant de l'acide éthanoïque (CH_3COOH) de concentration inconnue C_A par une concentration de soude (NaOH) de concentration connue $C_B = 0.1 \ mol.L^{-1}$.

2.2 Premier titrage avec suivi conductimétrique

Pour estimer le volume équivalents, nous avons effectué un premier titrage en notant l'évolution de la conductivité de la solution après chaque mL versé. Nous avons obtenu la courbe suivante :

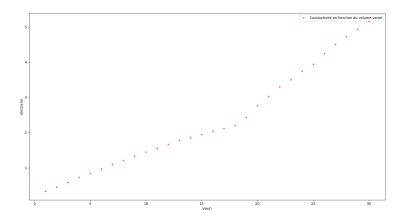


Figure 1: Tracé de la conductivité de la solution en fonction du volume versé

Pour obtenir le volume équivalent il suffit de tracer les tangentes des deux parties de la courbe :

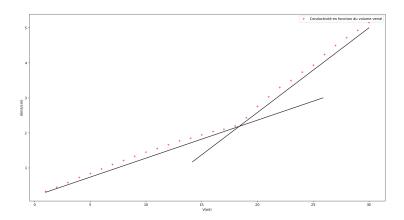


Figure 2: Tangentes permettant de lire le volume équivalent

On obtient donc:

$$V_{\mathrm{eq},\sigma} = 18.5 \ mL$$

2.3 Second titrage avec suivi pH-métrique

Après avoir obtenu une valeur approchée du volume équivalent, nous avons effectué un second titrage en mesurant de pH tous les mL, sauf entre 17 et 22 mL où nous avons mesuré le pH tous les 0.2 mL. Nous avons ajouté du bleu de bromothymol pour pouvoir repérer l'équivalence.

Pour avoir une estimation précise du volume équivalent, nous avons tracé la courbe du pH en fontion du volume versé, puis nous avons tracé des tangentes pour déterminer précisement l'équivalence :

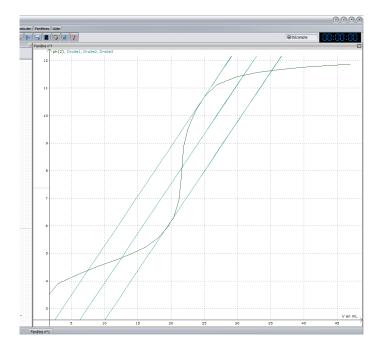


Figure 3: Courbe du pH en fonction du volume versé, avec les tangentes

On Trouve alors:

$$V_{\text{eq},pH} = 20.7 \ mL$$

3 Analyse des résultats

4. Choix de l'indicateur coloré

Le choix de l'indicateur coloré est déterminé par la zone de virage de celui-ci, qui doit contenir le pH à l'équivalence du titrage. Avec une zone de virage entre 6 et 7,6, le bleu de bromothymole est optimale dans notre cas. Son changement de couleur sera dans la zone ou notre équivalence est attendue.

L'étalonnage du pH-mètre est garantie par des solutions tampons, qui permettent de régler l'appareil. Cet étalonnage est primordial pour la cohérence des resultats entre eux, leurs proportionalités.

5. Conductivité des ion $H_3O^+etHO^-$

La conductivité d'une solution est liée à la présence d'ions et à leur capacité à conduire l'électricité.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

La concentration en ions $\mathrm{H_3O^+}$ est faible cependant les ions $\mathrm{H_3O^+}$ ont une conductivité molaire ionique très élevée ($\lambda_{\mathrm{H_3O^+}}=35~\mathrm{mS.m^2.mol^{-1}}$). Les ions $\mathrm{HO^-}$ produits lors de l'ajout de soude ont également une conductivité molaire très élevée ($\lambda_{\mathrm{HO^-}}=20~\mathrm{mS.m^2.mol^{-1}}$), ce qui explique l'évolution de la conductivité durant le titrage.

6. Étude de la demi équivalence

À l'équivalence du titrage :

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Il ne reste plus d'acide acétique , mais uniquement l'ion acétate ($\rm CH_3COO^-$). Celui-ci est responsable d'une augmentation du pH :

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

La production d'ions OH^- explique pour quoi le pH à l'équivalence est supérieur à 7.

D'après la demi-équation on a :

$$\frac{C_0}{2} = [CH_3COOH] = [CH_3COO^-] \text{ et } [OH^-] = 0$$

Alors via la relation d'Henderson :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pKa} + \log \frac{\mathrm{[CH_{3}COO^{-}]}}{\mathrm{[CH_{3}COOH]}}$$

Donc pH = pKa = 4.8

7. Exploitation des courbes de titrage

Le saut de pH se fait de 6 à 10,8. Au milieu, a 8,4 on a un volume de soude versé de $22\mathrm{mL}$.

8. Calcul de la moyenne du volume équivalent $\overline{V_{\rm eq}}$

Les volumes équivalents obtenus expérimentalement sont :

$$V_{\text{eq},pH} = 20.7 \,\text{mL}$$
 et $V_{\text{eq},\sigma} = 18.5 \,\text{mL}$

La moyenne des volumes équivalents est donnée par :

$$\overline{V_{\rm eq}} = \frac{V_{\rm eq,1} + V_{\rm eq,2}}{2}$$

En remplaçant les valeurs numériques :

$$\overline{V_{\text{eq}}} = \frac{20.7 + 18.5}{2} = 19.6 \,\text{mL}$$

Conclusion : Le volume moyen $\overline{V_{\rm eq}}$ correspond au volume ajouté de NaOH pour atteindre l'équivalence du titrage.

9. Détermination de la concentration de l'acide C_a

Principe du calcul

À l'équivalence, les quantités de matière d'acide et de base sont égales :

$$n_{\text{acide}} = n_{\text{base}}$$

Sachant que la quantité de matière s'exprime par $n=C\times V$, on a :

$$C_a \times V_a = C_b \times V_{eq}$$

D'où la concentration de l'acide méthanoïque :

$$C_a = \frac{C_b \times V_{\text{eq}}}{V_a}$$

Application numérique

Les valeurs expérimentales sont : - $C_b=0.1\,\mathrm{mol}\,\mathrm{L}^{-1}$ (concentration de la soude NaOH) - $V_a=39.2\,\mathrm{mL}$ (volume de l'acide titré) - $\overline{V_\mathrm{eq}}=19.6\,\mathrm{mL}$ (volume moyen déterminé précédemment)

Substituons ces valeurs:

$$C_a = \frac{0.1 \times 19.6}{39.2} = 0.05 \,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$$

Conclusion: La concentration en acide méthanoïque est $C_a = 0.05 \,\mathrm{mol}\,\mathrm{L}^{-1}$.

10. Évolution du pH au cours du titrage

Réaction chimique

L'acide méthanoïque (HCOOH) est un acide faible. Il réagit avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) selon l'équation :

$$\mathrm{HCOOH} + \mathrm{OH}^- \longrightarrow \mathrm{HCOO}^- + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

Durant le titrage, la proportion des espèces acide méthanoïque (HCOOH) et ion méthanoate (HCOO⁻) évolue en fonction du pH.

Évolution des espèces chimiques

Le taux de dissociation α de HCOOH est défini comme :

$$\alpha = \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]}$$

Ce taux dépend du pH et du pKa de l'acide méthanoïque (pKa = 3.75) :

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{(pKa - pH)}}$$

Analyse du diagramme de distribution

- Pour pH < pKa (pH < 3.75): L'acide méthanoïque HCOOH est majoritaire.
- Pour pH=pKa (pH=3.75) : Les concentrations de HCOOH et HCOO¯ sont égales. Pour pH>pKa (pH>3.75) : L'ion méthanoate HCOO¯ devient prédominant.

Au point d'équivalence, toute l'acide a été converti en HCOO⁻. Cependant, la solution contient un excès d'ions hydroxydes OH⁻, ce qui entraîne un pH supérieur à 7.

Conclusion : - Le pH évolue progressivement lors du titrage. - À pH = pKa, on a un mélange équimolaire de HCOOH et HCOO⁻. - Au point d'équivalence, il ne reste que des ions HCOO⁻ et un léger excès de OH⁻, expliquant un pH > 7.