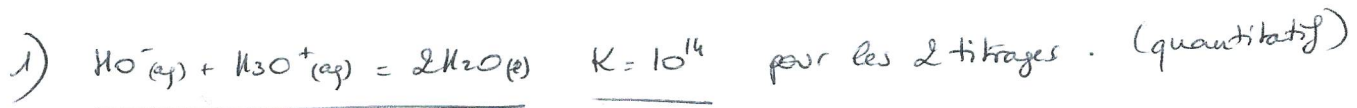


Corrige TP 13 = Titrage du Destop et de l'Harpic



2) Destop = étiquette : NaOH = 10% en masse. avec $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$ et $d = 1,00$
 $\hookrightarrow$ 10 g de NaOH dans 100 g de solution. (eau $1,00 \times 10^3 \text{ g/L}$)

$$\hookrightarrow [\text{HO}^-] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} \times \frac{d \times \rho_{\text{eau}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{10}{40} \times \frac{1,00 \times 1,00 \times 10^3}{100} = 2,5 \text{ mol/L}$$

Harpic = étiquette = HCl = 6,75 g pour 100 g de solution

$$\hookrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} \times \frac{d \times \rho_{\text{eau}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{6,75}{36,5} \times \frac{1,00 \times 1,00 \times 10^3}{100} = 1,85 \text{ mol/L}$$

3) $c = 0,10 \text{ mol/L}$ Equivalence $C_0 V_0 = C_{\text{eq}} V_{\text{eq}} \rightarrow$ exemple de $V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$

$$\hookrightarrow C_0 = \frac{C_{\text{eq}} V_{\text{eq}}}{V_0} = \frac{0,10 \times 10}{10} = 0,10 \text{ mol/L}$$

$V_0 = 10 \text{ mL}, C_0$ $\hookrightarrow$ dilution pour obtenir C_0 autour de $0,10 \text{ mol/L}$ avec fiole de 200 mL et pipette de 10 mL (dilution par 20) ou de 5 mL (dilution par 40)

Destop : $2,5 \text{ mol/L} \rightarrow$ dilution par 20 $\Rightarrow C_0 = 1,25 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

$\hookrightarrow$ prélever 10 mL de Destop commercial avec une pipette jaugée et les placer dans une fiole jaugée de 200 mL puis compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Harpic : $1,85 \text{ mol/L} \rightarrow$ dilution par 20 $\Rightarrow C_0 = 9,25 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$\hookrightarrow$ même protocole

4) Titrage de l'Harpic par HO^- = Equivalence = que $\text{H}_2\text{O} = \text{pH}_{\text{eq}} = 7$

$\hookrightarrow$ dans zone de virage du BBT

5) Titrage du Destop par H_3O^+

$\hookrightarrow$ pH mètre + électrode de verre et électrode de référence

(ou électrode de verre combinée)

6) Détermination de V_{eq} par la méthode de la dérivée à des tangentes

↳ besoin de resserrer les points autour de V_{eq} pour avoir suffisamment de précision dans le tracé et la détermination de V_{eq} .

7) Il est possible d'ajouter de l'eau dans le bécher pour immerger correctement les électrodes = cela n'aura pas d'impact sur V_{eq} (mais le saut de pH sera moins haut donc il faut limiter le volume d'eau ajouté.)
⇒ Pas besoin de connaître V_{eau} avec précision.

8) Titrage des Destop par H_3O^+

↳ conductimétrie + cellule de conductimétrie.

9) Détermination de V_{eq} par intersection des droites prolongées de σ avant et après V_{eq}
↳ pas besoin de resserrer les points autour de V_{eq}

10) $V_0 = 10 \text{ mL} \approx V_{eq} \Rightarrow$ problème de dilution au cours du titrage donc $\sigma = f(V)$ ne donnera pas des droites avant et après V_{eq}

↳ besoin d'ajouter un grand volume d'eau pour $V_{tot} = V_{eau} + V_0 + V \approx V_{eau} + V$
mais pas besoin de le connaître précisément car cela ne modifie pas V_{eq} (on trace de $\sigma \times \frac{V_0 + V}{V_0} = f(V)$ au lieu de $\sigma = f(V)$)

11) Pour déterminer V_{eq} , on ne s'intéresse qu'aux variations de σ donc il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre

12) Titrage de l'Aspic par NO^-

$$V < V_{eq} = H_3O^+ \text{ dans le bécher} \Rightarrow \left[pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{C_0 V_0 - CV}{V_0 + V} = -\log \frac{C(V_{eq} - V)}{V_0 + V} \right]$$

$$V > V_{eq} = NO^- \text{ dans le bécher} \Rightarrow \left[pH = -\log \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 14 + \log \frac{C(V - V_{eq})}{V_0 + V} \right]$$

$$13) V < V_{eq} \rightarrow pH = -\log \frac{c(V_{eq}-V)}{V_0+V} \Rightarrow 10^{-pH} = \frac{c(V_{eq}-V)}{V_0+V}$$

$$\Rightarrow 10^{-pH} (V_0+V) = c(V_{eq}-V)$$

14) Tracer $10^{-pH} (V_0+V)$ en fonction de $V \Rightarrow$ regression linéaire avec ordonnée à l'origine $= cV_{eq}$. ou en cherchant l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses car $V = V_{eq}$ pour $10^{-pH} (V_0+V) = 0$

15) On a besoin seulement de trouver l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses $\Rightarrow$ variation de pH $\Rightarrow$ pas besoin de resserrer les points autour de V_{eq}

16) Il est possible d'ajouter de l'eau dans le bécher pour immerger correctement les électrodes mais il est nécessaire d'en connaître précisément le volume car $[H_3O^+] = \frac{c(V_{eq}-V)}{V_{tot}}$ avec $V_{tot} = V_{eau} + V_0 + V$

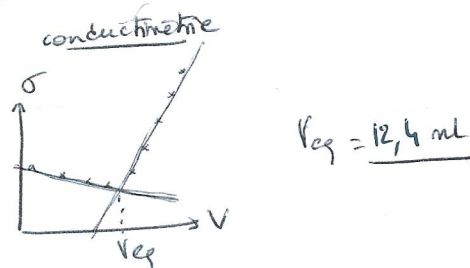
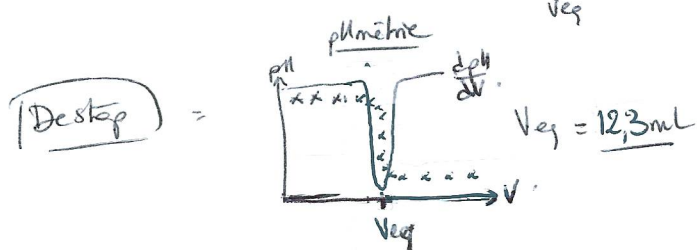
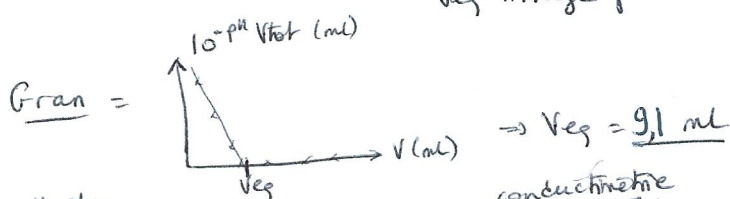
$$\Rightarrow 10^{-pH} V_{tot} = c(V_{eq}-V) \quad \text{avec tracé de } 10^{-pH} V_{tot} \text{ en fonction de } V$$

↳ comme V_{tot} dépend de V_{eau} , il doit être connu.

Résultats = Harpic = colorimétrie = V_{eq} titrage rapide = 9,4 ml

V_{eq} titrage précis = 9,2 ml

(idem pour le titrage précis sinon moyenne)



17) Dans chaque cas $c_0 = \frac{cV_{eq}}{V_0}$ avec c_0 à multiplier par le facteur de dilution

$$\hookrightarrow \text{Harpic} = \frac{0,10 \times 9,2}{10} \times 20 = 1,84 \text{ mol/L}$$

$$\text{Destop} = \frac{0,10 \times 12,3}{10} \times 20 = 2,46 \text{ mol/L} \quad (pH)$$

$$(\text{ou } 2,48 \text{ mol/L} (\sigma))$$

(ou 1,82 mol/L avec Gran)

$\Rightarrow$ Dans tous les cas, il faut calculer l'incertitude associée à chaque mesure

incertitude de type B avec GUM.

- $u(V_{eq}) \rightarrow$ lié à $\frac{\rho(burette)}{\sqrt{3}}$ et $\frac{V_{goutte}}{\sqrt{3}}$ (volumétrie)

ou demi largeur à
mi hauteur pour $\frac{dph}{dV} = f(V)$ (phimétrie)

- $u(V_0) \rightarrow$ lié à $\frac{\rho(pipette)}{\sqrt{3}}$.

- $u(c) \rightarrow$ lié à % de l'incertitude relative sur c .

↳ comparaison aux étiquettes $\rightarrow$ vérifier z score.

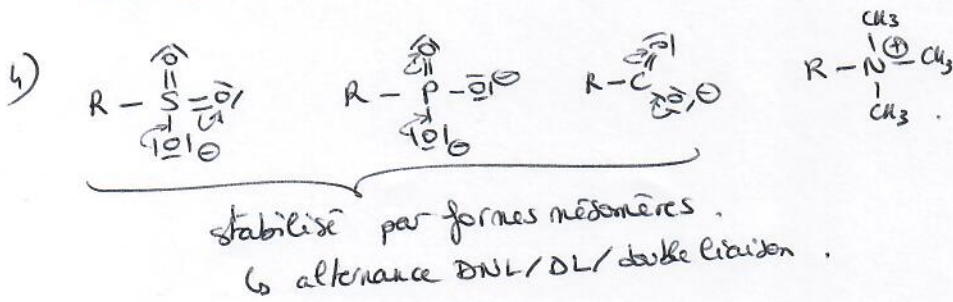
$$\hookrightarrow \left| \frac{c_0 - c_{ref}}{u(c_0)} \right| \leq 2 ?$$

Corrigé TP.14. Etude d'une eau minéralisée.

- 1) $\text{Na} = 1^{\text{ère}} \text{ colonne} = \text{famille des alcalins} = 1e^-$
 $\text{Mg} = 2^{\text{ème}} \text{ colonne} = \text{famille des alcalino-terreux} = 2e^-$
 $\hookrightarrow$ ions obtenus en vidant la couche de valence $\Rightarrow \text{Na}^+$ et Mg^{2+}

- 2) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \\ \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3 \end{array} \right.$ et $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{RCOO}^- + \text{Ca}^{2+} = \text{Ca(RCOO)}_2 \\ 2\text{RCOO}^- + \text{Mg}^{2+} = \text{Mg(RCOO)}_2 \end{array} \right.$
 $\Rightarrow$ entartrage par dépôt des solides
 $\Rightarrow$ abaisse le pouvoir détergent du savon qui contient des tensioactifs. $\text{R}-\text{COO}^-$ hydrophobe hydrophile.
 $\hookrightarrow$ leur précipitation empêche la formation des micelles pour évacuer les graisses hydrophobes.

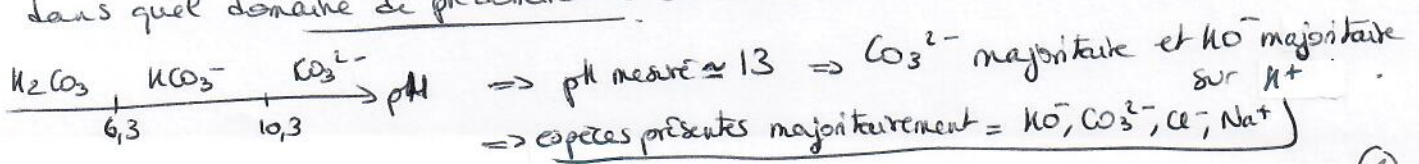
- 3) Résine sous forme de perles pour augmenter la surface de contact avec la solution.



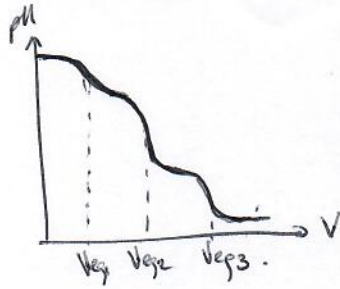
- 5) Réactions d'échange d'ions favorable car affinité $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}^+ > \text{H}^+ \\ \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ \end{array} \right.$ par la résine.
 $\Rightarrow K > 1$. Réactions favorables aux produits pour l'échange de H^+ par Na^+ et Na^+ par Ca^{2+} .

- 6) Régénération de la résine en utilisant une solution concentrée de HCl dans le 1^{er} cas et de NaCl dans le 2^{ème} cas. pour déplacer l'équilibre dans le sens indirect selon la loi de modération même si il est défavorable avec $K < 1$

- 7) A l'aide d'une mesure de pH (pH mètre étalonné ou papier pH), on peut savoir dans quel domaine de prédominance on se trouve.



8) Titrage par H_3O^+ car mélange de HO^- et CO_3^{2-} à titrer.

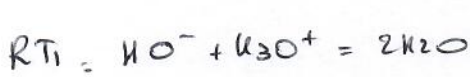


3 sauts dont le 1^{er} faible.

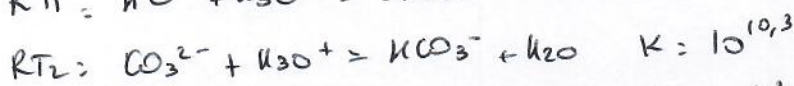
$$V_{eq1} = 10,8 \text{ ml}$$

$$V_{eq2} = 19,8 \text{ ml}$$

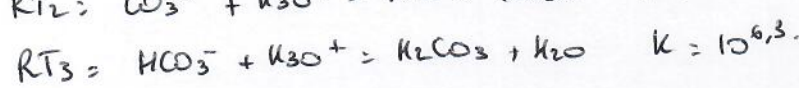
$$V_{eq3} = 28,8 \text{ ml}$$



$$K = 10^{14}$$



$$K = 10^{10,3}$$



$$K = 10^{6,3}$$

$$\Delta pK_a = 14 - 10,3 = 3,7$$

$$\Delta pK_a = 10,3 - 6,3 = 4$$

ΔpK_a proche de 4 $\Rightarrow$ suffisant pour distinguer 3 sauts successifs ici mais limite par le 1^{er}.

$$\begin{aligned} \hookrightarrow V_{eq3} = 28,8 \text{ ml} \rightarrow n_{\text{HCO}_3^- \text{ formé}} &= n_{\text{CO}_3^{2-} \text{ init}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versé } V_{eq2} \rightarrow 3} \\ &= C(V_{eq2} - V_{eq1}) \\ &= 0,10 \times (28,8 - 19,8) \\ &= 0,90 \text{ mmol dans } V_0 = 20 \text{ ml} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

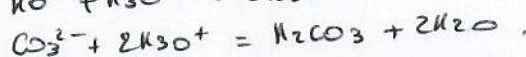
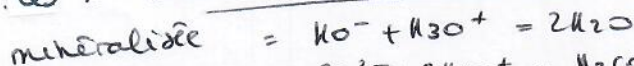
$$\hookrightarrow V_{eq2} = 19,8 \text{ ml} \rightarrow n_{\text{HO}^- \text{ init}} + n_{\text{CO}_3^{2-} \text{ init}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versé } V_{eq2}} = C V_{eq2}$$

$$n_{\text{HO}^- \text{ init}} = -0,90 + 0,10 \times 19,8 = 1,1 \text{ mmol dans } V_0 = 20 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow [\text{HO}^-] = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

9) Dans la colonne, les ions K^+ de la résine sont remplacés par les ions Na^+ de l'eau minéralisée

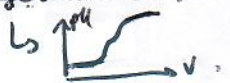
$\hookrightarrow$ les K^+ libérés réagissent avec HO^- et CO_3^{2-} présents dans l'eau minéralisée



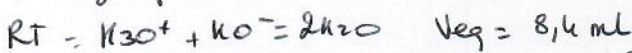
$\Rightarrow$ Après l'échange, il reste dans la solution = H_3O^+ , Cl^- , H_2CO_3

10) Le dégazage permet d'éliminer H_2CO_3 sous forme de $\text{CO}_2(\text{g})$ par mise sous vide $\Rightarrow$ il reste donc H_3O^+ , Cl^-

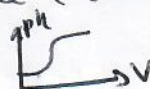
(laisser dégazer 10-12h. sinon il restera du H_2CO_3 qui perturbera le dosage suivant)



11) Titrage par HO^- avec suivi colorimétrique (BBT) et/ou pH métrique



$$V_{eq} = 8,4 \text{ ml}$$



$$\begin{aligned} \Rightarrow n_{\text{HO}^- \text{ versé}} &= n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ restant}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ résine}} - n_{\text{HO}^-} - 2n_{\text{CO}_3^{2-}} \\ &= n_{\text{Na}^+} - n_{\text{HO}^-} - 2n_{\text{CO}_3^{2-}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Na}^+} = 3,7 \text{ mmol}$$

$$\Rightarrow [\text{Na}^+] = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{par électricité } [\text{Cl}^-] + [\text{HO}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] &= [\text{Na}^+] \\ \Rightarrow [\text{Cl}^-] &= 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$