

VALORISATION D'UN MÉLANGE D'ACIDES

Sur le site industriel de Chambon-La-Phumé, la défaillance d'une électrovanne de type SCHERZ17 a provoqué le mélange accidentel, dans des proportions indéterminées, de deux réservoirs de solutions titrées d'acides oxalique et sulfurique. Compte tenu des volumes mis en jeu, il est envisagé de tenter de valoriser commercialement le mélange d'acides de façon à minimiser, pour l'entreprise, les pertes financières induites par cet accident.

Le mélange acide issu de l'accident, sera noté S_0 . Sa vocation première sera de permettre le titrage de solutions basiques concentrées, notamment des solutions de soude. Il est évidemment, dans ce contexte, indispensable de connaître précisément les titres en acides oxalique et sulfurique du mélange avant sa commercialisation.

Nous chercherons donc ici à déterminer les concentrations en acide sulfurique notée C_1 et en acide oxalique notée C_2 de ce mélange S_0 . Compte tenu des volumes approximatifs qui ont, semble-t-il, été mélangés avant que le dysfonctionnement de la vanne ne soit identifié et les flux de liquide stoppés, C_1 serait voisin de 1 mol.L^{-1} et C_2 de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Manipulations

A. TITRAGE DU MÉLANGE PAR UNE SOLUTION DE SOUDE ÉTALON DE CONCENTRATION CONNUE VOISINE DE $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Q1 — Écrire les équations de réactions modélisant les transformations ayant lieu quand on ajoute une solution de soude au mélange S_0 . En déduire le nombre de points équivalents si l'on suit le dosage par pH-métrie. Déterminer la(es) relation(s) entre le(s) volume(s) équivalent(s) et les différentes grandeurs associées aux solutions intervenant dans le titrage. Cette expérience vous permet-elle de déterminer C_1 ou C_2 ?

Élaborer un protocole permettant le titrage de la solution S_0 .

PREMIER APPEL :

Présenter à l'examineur le protocole mis au point pour le titrage de la solution S_0 .

Mettre en œuvre le protocole validé par l'examineur.

Q2 — Déterminer la valeur du ou des volumes équivalents et établir la relation liant le ou les volumes équivalents aux concentrations C_1 et C_2 des deux acides.

B . TITRAGE DE L'ACIDE OXALIQUE DE LA SOLUTION S_0

Proposer un protocole permettant le titrage de l'acide oxalique dans la solution S_0 .

DEUXIEME APPEL :

Présenter à l'examineur le protocole élaboré.

Mettre en œuvre le protocole validé par l'expérimentateur.

Q3 — Déterminer la concentration C_2 de l'acide oxalique ainsi que l'incertitude élargie $U(C_2)$ affectant la concentration C_2 . $U(C_2)=2u(C_2)$ avec $u(C_2)$ incertitude type affectant la concentration C_2 .

C. TITRAGE DES IONS SULFATE DE LA SOLUTION S_0

Les ions sulfate sont titrés par les ions baryum.

On se propose de préparer 50 mL d'une solution étalon de chlorure de baryum de concentration connue et voisine de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Mettre au point un protocole pour préparer la solution de chlorure de baryum.

Proposer un protocole de titrage des ions sulfate de la solution S_0 .

TROISIEME APPEL :

Présenter à l'examineur le protocole mis au point pour la préparation de la solution de chlorure de baryum et pour le titrage des ions sulfate de la solution S_0 .

Mettre en œuvre le protocole validé par l'examineur.

Q4 — Déterminer la concentration C_1 en acide sulfurique ainsi que l'incertitude élargie $U(C_1)$ affectant la concentration C_1 . $U(C_1)=2u(C_1)$ avec $u(C_1)$ incertitude type affectant la concentration C_1 .

Rapport écrit

Reporter sur le compte-rendu toutes les observations, interprétations et réponses que vous jugerez pertinentes et qui permettent d'atteindre les objectifs de ce travail pratique.

Discuter de la cohérence des résultats obtenus par les 3 titrages et de la possibilité ou non d'utiliser le mélange S_0 comme solution étalon pour le dosage d'une solution de base concentrée.

Données

Composés chimiques à disposition

Il est ici rappelé que les concentrations exactes des solutions disponibles ce jour ainsi que les incertitudes associées sont inscrites directement sur les flacons contenant ces solutions. Ce sont évidemment ces dernières données que sont à utiliser dans le cadre de ce travail.

- 50 mL de solution aqueuse de soude (NaOH) à $\sim 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 60 mL de solution aqueuse de permanganate de potassium (KMnO_4) à $\sim 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2 g de chlorure de baryum dihydraté ($\text{BaCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$).
- 10 mL de solution aqueuse d'acide sulfurique à 3 mol.L^{-1} .
- 50 mL de solution S_0 mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique.

Données de sécurité sur les composés

Nom	Données physico-chimiques	Sécurité
Soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (NaOH)	CAS : 1310-73-2 $40,00 \text{ g.mol}^{-1}$	Néant
Permanganate de potassium à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$	CAS : 7722-64-7 $158,03 \text{ g.mol}^{-1}$	
Chlorure de baryum dihydraté $\text{BaCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	CAS 10326-27-9 $244,28 \text{ g.mol}^{-1}$	
Acide sulfurique à 3 mol.L^{-1}	CAS 7664-93-9 $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$	
Mélange acide sulfurique et d'acide oxalique	CAS 7664-93-9 $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$ CAS 144-62-7 $90,03 \text{ g.mol}^{-1}$	

Valeurs des pK_a à 25°C

Acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) : $\text{pK}_{a1} = 1,2$ et $\text{pK}_{a2} = 4,2$

Acide carbonique (H_2CO_3) : $\text{pK}_{a1} = 6,4$ et $\text{pK}_{a2} = 10,3$

Acide sulfurique (H_2SO_4) : première acidité forte, $\text{pK}_{a2} = 1,9$

Valeurs des potentiels standards (en V) à 25°C, à pH = 0, par rapport à l'E.N.H.

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	2,08
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-$	1,45
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-$	1,20
$\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_2$	1,18
Ag^+ / Ag	0,81
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,77
I_2 / I^-	0,54
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,10
$\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ / \text{H}_2$	0,00
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,13
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0,28
$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	-0,74
K^+ / K	-2,92

ConstantesConstante d'Avogadro $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ Faraday $F = 96\,325 \text{ C.mol}^{-1}$ $RT/F \ln x = 0,06 \log x$ à 25°C**Valeurs des pKs à 25°C**

	Al^{3+}	Ag^+	Ba^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^+	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
OH^-	33,5		3,5	14,3	5,2	14,9	31	14,7	20,7	14,4	38,7	11,1	12,7	15,2	15,5
F^-			5,8		10,4							8,2			
Cl^-		9,7						6,7							
Br^-		12,3						8,3							
I^-		16,1						12,0							
BrO_3^-		4,3	5,3												
IO_3^-		7,5	8,8	7,1	6,2				7,1				6,3		5,4
SCN^-		12,9						13,4							
CH_3CO_2^-		2,7													
CO_3^{2-}		11,1	8,3	13,7	8,3	10,0			9,6	10,7		7,5	9,3	6,9	10,0
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		10,5	6,0	7,0	8,8	5,4			7,5	6,7		4,1	15,0	7,0	8,1
SO_3^{2-}		13,8	8,0		4,0										
SO_4^{2-}		4,8	10,0		4,6							2,25			
CrO_4^{2-}		11,9	9,7						5,4	5,6					
PO_4^{3-}	18	15,8	29		26		22,6 17,0				22	27,2	22		32
HPO_4^{2-}			7,6		6,6										

Valeurs extraites de *chimie analytique* de Skoog, West et Holler ; Edition de Boeck ; 1997 ; pages A-6 et A-7 ;

Tableau de conductivités molaires ioniques à dilution infinie à 25°C (en S.mol⁻¹.m²)

Cation	10⁴ . λ°	Anion	10⁴ . λ°
H ⁺	350,0	OH ⁻	198,4
K ⁺	73,54	Cl ⁻	76,39
Na ⁺	50,12	Br ⁻	78,18
Li ⁺	38,7	I ⁻	76,88
Ba ²⁺	127,2	NO ₃ ⁻	71,50
Ca ²⁺	119,1	HCO ₃ ⁻	44,5
Pb ²⁺	139,0	CH ₃ COO ⁻	40,9
Cu ²⁺	107,2	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,4
Mg ²⁺	106,2	SO ₄ ²⁻	160,0
Ag ⁺	61,9	PO ₄ ³⁻	278,4
NH ₄ ⁺	73,4	F ⁻	55,4
Al ³⁺	189,0	HPO ₄ ²⁻	114,0
		C ₂ O ₄ ²⁻	148,4

MÉLANGE D'ACIDES

À DISTRIBUER APRÈS LE DEUXIÈME APPEL

- Remplir la burette de 25 mL avec la solution étalon de permanganate de potassium.
- Prélever 20,0 mL de solution S préparée par dilution à partir de la solution S₀.
- Y ajouter une cinquantaine de mL d'eau bouillie encore chaude.
- Y ajouter 5 mL de solution aqueuse d'acide sulfurique à 3 mol.L⁻¹.
- Réaliser immédiatement le titrage colorimétrique. Si la solution ne se décolore pas après ajouts de quelques mL de solution de permanganate de potassium, ajouter quelques cristaux de chlorure de manganèse II.