

# RÉVISIONS TITRAGES

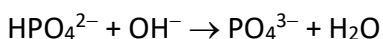
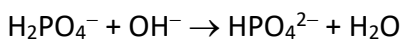
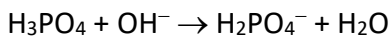
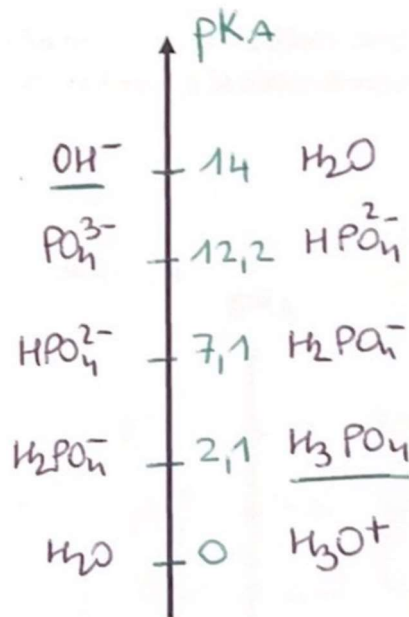
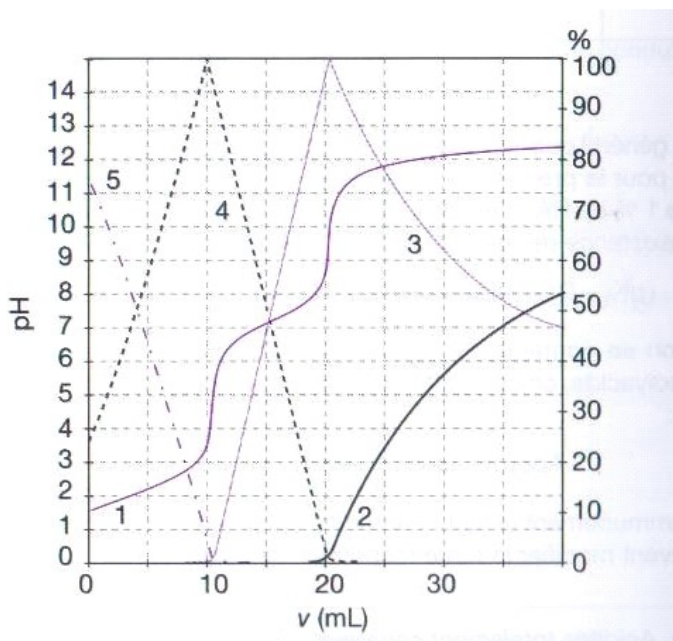
## À retenir :

- On observe un saut de pH si  $K > 10^4$  (la réaction de titrage doit être **quantitative**).
- Dosages simultanés ou successifs ?
  - ✓ Deux acides (ou deux bases) sont titrés **successivement** (2 sauts de pH) à coup sûr si  $\Delta pK_A \geq 4$  (très souvent on peut aussi observer deux sauts distincts si  $4 > \Delta pK_A > 2$ ).
  - ✓ Si  $2 \geq \Delta pK_A$ , les deux acides (ou les deux bases) sont titrés **simultanément** (1 seul saut de pH).
- On peut retrouver à la  $\frac{1}{2}$  équivalence (entre  $V_{eq_i}$  et  $V_{eq_{i+1}}$ ) le  $pK_A$ , si le dosage correspond à un **monoacide** (ou **monobase**) **faible**. On peut aussi retrouver graphiquement les  $pK_A$  si les courbes de distributions sont fournies (pH =  $pK_A$  si  $[AH] = [A^-]$ ).

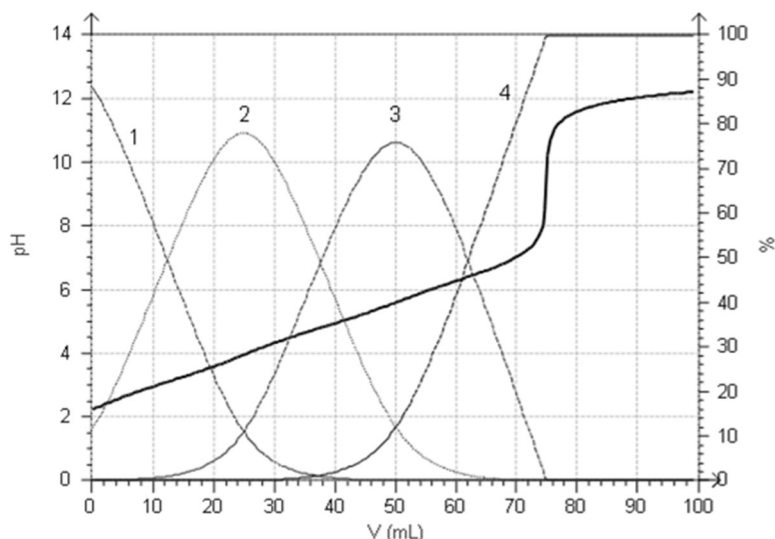
## Exercices :

Pour chaque courbe ci-dessous, écrire les relations aux équivalences et retrouver les  $pK_A$  par lecture graphique si cela est possible.

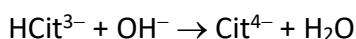
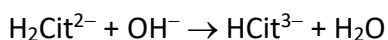
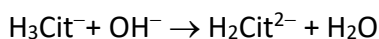
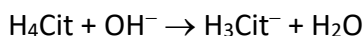
- **Exemple 1 :** Dosage pH-métrique d'un volume  $V_A = 10,0$  mL d'une solution d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à la concentration  $C_A$  par une solution de soude soude de concentration  $C_B = 1,0$  mol·L<sup>-1</sup>.



● **Exemple 2** : Courbe de dosage pH-métrique d'un volume  $V_A = 10,0$  mL d'une solution d'acide citrique  $H_4Cit$  à la concentration  $C_A$  par une solution de soude à la concentration  $C_B = 0,10$  mol·L<sup>-1</sup>.

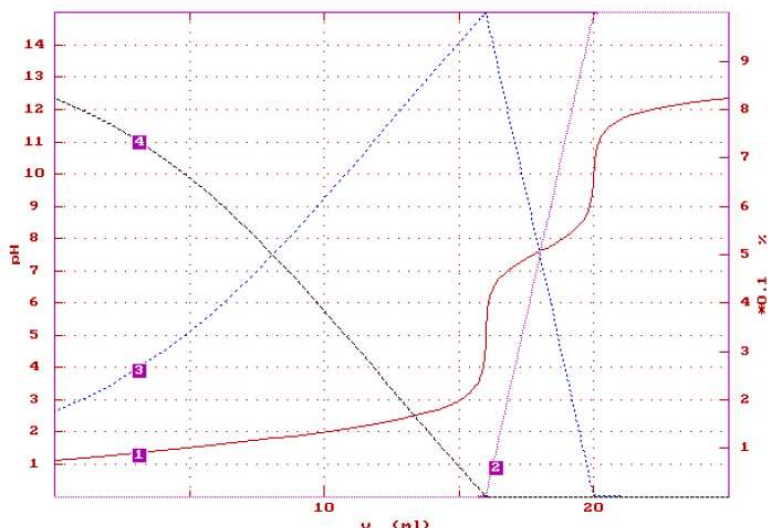


	pKa	
$Cit^{4-}$	?	$HCit^{3-}$
$OH^-$	14	$H_2O$
$HCit^{3-}$	6,3	$H_2Cit^{2-}$
$H_2Cit^{2-}$	4,4	$H_3Cit^-$
$H_3Cit^-$	3,0	$H_4Cit$
$H_2O$	0	$H_3O^+$



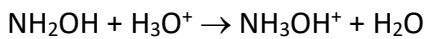
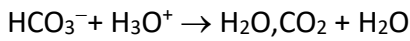
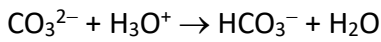
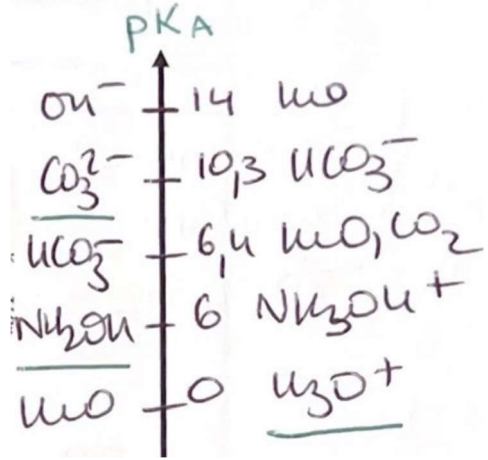
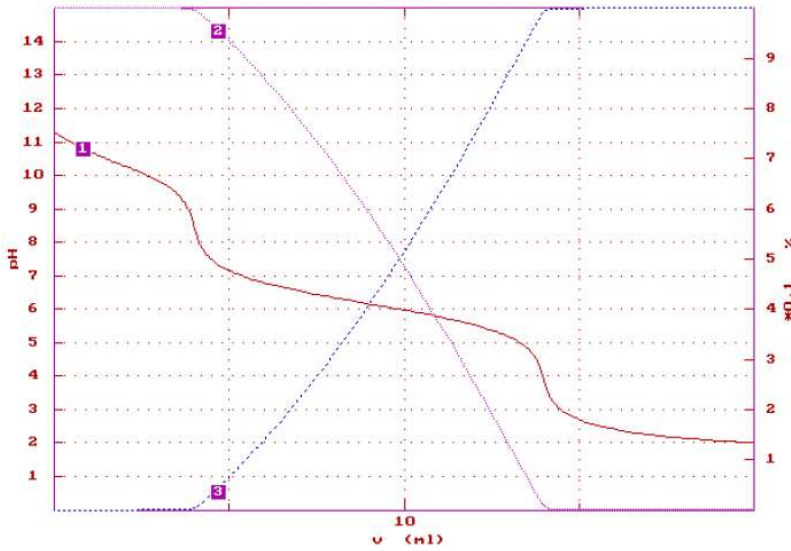
● **Exemple 3** : Courbe de titrage pH-métrique d'un volume  $V_A = 20,0$  mL d'une solution contenant de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à la concentration  $C_1$  et d'acide sulfureux  $H_2SO_3$  à la concentration  $C_2$  par une solution de soude de concentration  $C_B = 0,20$  mol·L<sup>-1</sup>.

Données :  $H_2SO_4 : HSO_4^- / SO_4^{2-}$  pK<sub>A</sub> = 2,0 ;  $H_2SO_3 : H_2SO_3 / HSO_3^-$  pK<sub>A1</sub> = 1,8 et  $HSO_3^- / SO_3^{2-}$  pK<sub>A2</sub> = 7,6.

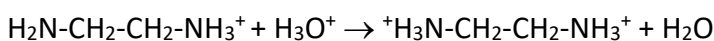
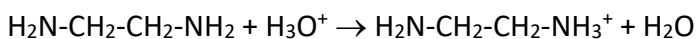
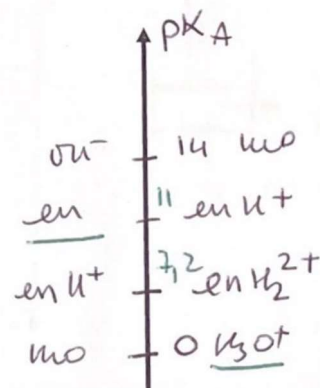
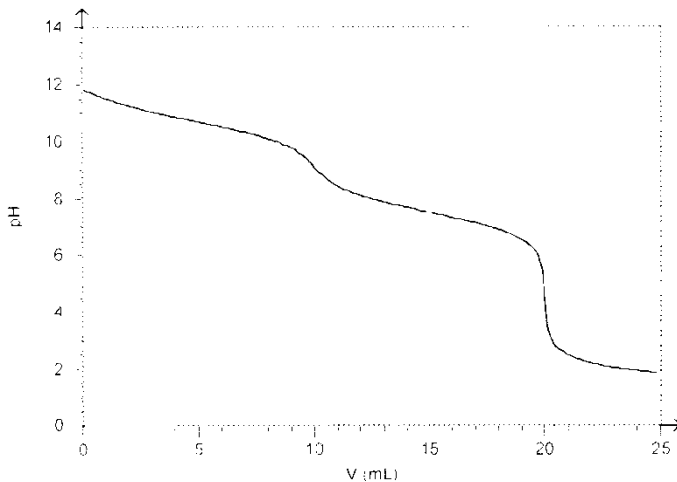


● **Exemple 4 :** Courbe de titrage pH-métrique d'un volume  $V_B = 10,0$  mL d'une solution de concentration  $C_1$  en carbonate de sodium ( $2 \text{ Na}^+ ; \text{CO}_3^{2-}$ ) et de concentration  $C_2$  en hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$  par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$   $pK_{a1}=6,4$  ;  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$   $pK_{a2}=10,3$  et  $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$   $pK_a= 6,0$ .

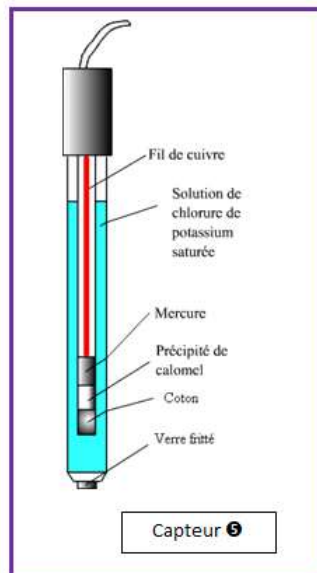
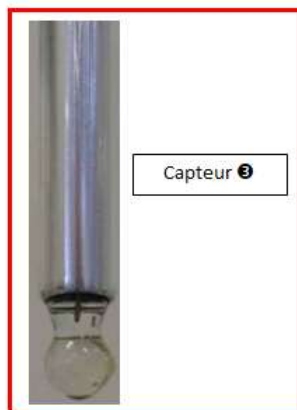
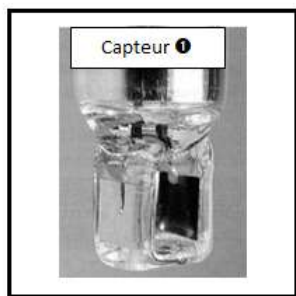


● **Exemple 5 :** Courbe de titrage pH-métrique d'un volume  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution d'éthylènediamine  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (dibase) de concentration  $C_0$  par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

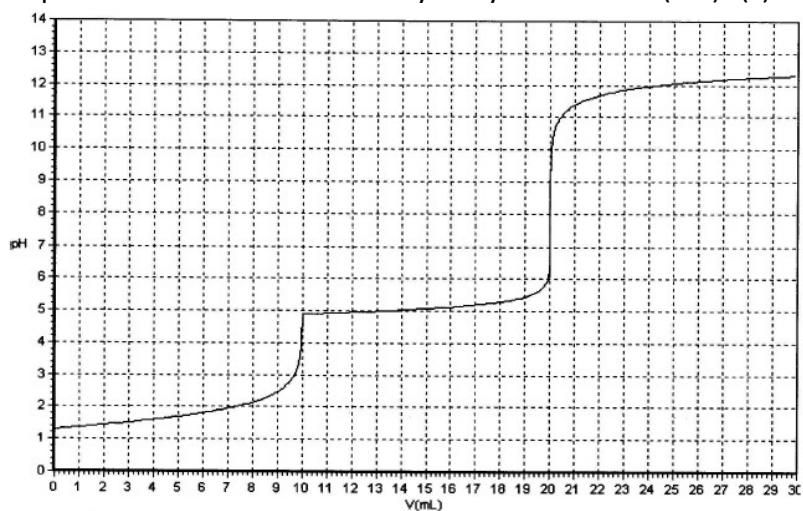


## Question : Choisir les bons « capteurs »

Capteurs utilisés en chimie des solutions (il n'y a pas d'électrode combinée ou double)



● **Exemple 6 :** Courbe de titrage pH-métrique d'un volume  $V_2 = 10,0$  mL solution contenant de l'acide nitrique à la concentration  $C_2$  et du nitrate cuivrique  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (électrolyte fort) à la concentration  $C_2'$  par une solution de soude de concentration  $C = 0,100$  mol.L<sup>-1</sup>. Calculer  $C_2$  et  $C_2'$  puis, déterminer, à l'aide de la courbe, la valeur du produit de solubilité  $K_s$  de l'hydroxyde cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (s).



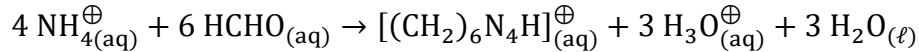
## Pour aller plus loin : Dosage de l'ion ammonium par la méthode au formol

Le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (s) ( $M = 53,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est utilisé chez les ovins pour lutter contre la formation des calculs. Il est alors incorporé à de la farine de blé et à de la silice hydratée. On se propose ici de vérifier la valeur de la teneur en chlorure d'ammonium dans ce traitement : 50,0 % en masse d'après l'étiquette.

Pour cela, on prépare un volume  $V_1 = 1,00 \text{ L}$  d'une solution aqueuse S contenant :

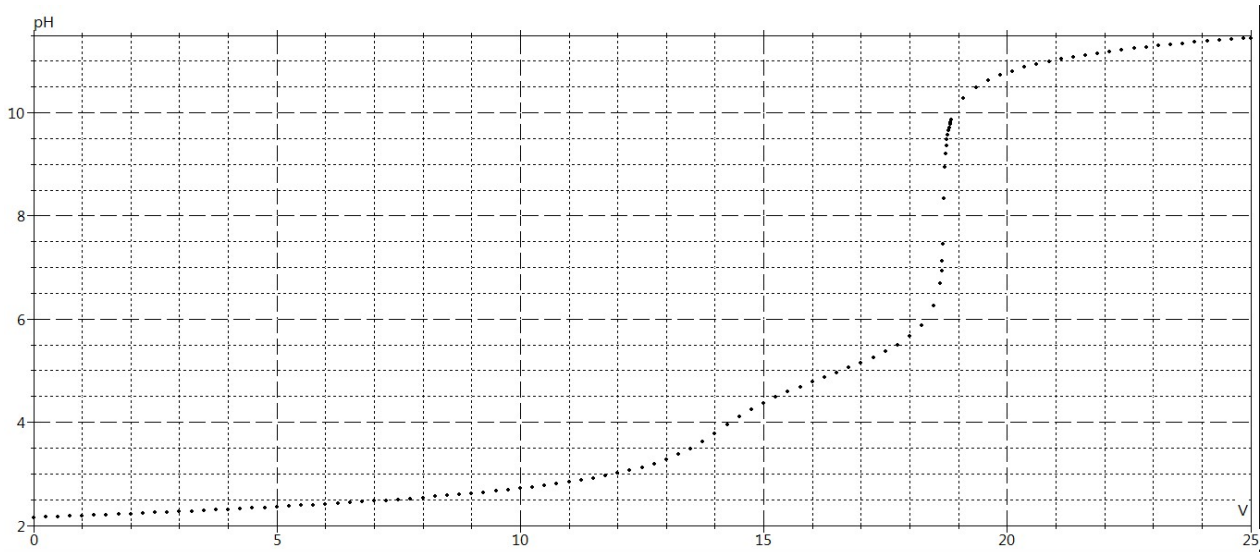
- $m = 1,00 \text{ g}$  du solide commercialisé ;
- $V_2 = 100 \text{ mL}$  d'une solution de méthanal, **introduit en excès**.

Le méthanal dans l'eau est dit formol. Il se produit lors du mélange la réaction totale :



L'ion complexe est un acide faible de  $\text{p}K_A = 5,1$ . Il est noté par la suite  $\text{BH}^{\oplus}(\text{aq})$ .

On titre alors un volume  $V_3 = 200,0 \text{ mL}$  de la solution S par une solution de soude de concentration  $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On note  $V$  le volume de solution titrante ajouté. La **COURBE ④** ci-après est obtenue.



On note  $C_S$  la concentration en ions ammonium présente dans la solution (S) avant réaction entre l'ion ammonium et le méthanal.

**Q1.** Identifier les deux principales espèces acido-basiques présentes dans la solution (S) avant tout ajout de soude à la burette mais après réaction entre l'ion ammonium et le méthanal. Déterminer les expressions littérales de leurs concentrations en fonction de  $C_S$ .

On repère 2 équivalences ; les volumes correspondants notés  $V_{\text{éq1}}$  et  $V_{\text{éq2}}$ .

**Q2.** En utilisant la courbe (**COURBE ④**), déterminer :

- la réaction prépondérante pour  $V < V_{\text{éq1}}$  ;
- la réaction prépondérante pour  $V_{\text{éq1}} < V < V_{\text{éq2}}$ .

**Q3.** À partir des valeurs des valeurs des volumes équivalents, déterminer la valeur de  $C_{(S)}$ . En déduire la teneur massique  $\tau$  en chlorure d'ammonium dans le médicament et confronter la valeur trouvée à celle indiquée par le fabricant.

### Corrigé exercice méthode au formol :

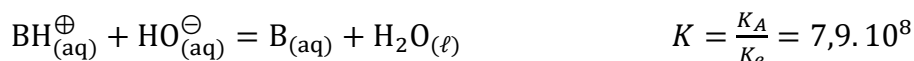
**Q1.** Les deux principales espèces acido-basiques présentes dans la solution (S) avant tout ajout de soude à la burette sont les ions  $\text{BH}_{(\text{aq})}^{\oplus}$  et  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{\oplus}$ .

	$4\text{NH}_{4(\text{aq})}^{\oplus}$	$+6\text{HCHO}_{(\text{aq})}$	$\rightarrow \text{BH}_{(\text{aq})}^{\oplus}$	$+3\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{\oplus}$	$+3\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
Avant réaction	$C_{(S)}$	excès	$0\text{ mol. L}^{-1}$	$0\text{ mol. L}^{-1}$	solvant
Après réaction	$0\text{ mol. L}^{-1}$	excès	$\frac{1}{4}C_{(S)}$	$\frac{3}{4}C_{(S)}$	solvant

**Q2.** Réaction prépondérante pour  $V < V_{\text{éq}1}$  :



Réaction prépondérante pour  $V_{\text{éq}1} < V < V_{\text{éq}2}$  :



**Q3.** On exploite préférentiellement la seconde équivalence, l'amplitude du saut de  $pH$  étant plus marquée.

Entre le début du dosage et la seconde équivalence, on a titré les ions  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{\oplus}$  et  $\text{BH}_{(\text{aq})}^{\oplus}$  :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}^{\text{titré}} + n_{\text{BH}^{\oplus}}^{\text{titré}} = n_{\text{HO}^{\ominus}}^{\text{aj.éq}2} \quad \left(\frac{3}{4}C_{(S)} + \frac{1}{4}C_{(S)}\right) \cdot V_3 = C \cdot V_{\text{éq}2}$$

$$C_{(S)} = \frac{V_{\text{éq}2}}{V_3} C \quad C_{(S)} = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{Teneur massique } \tau \text{ en chlorure d'ammonium :} \quad \tau = \frac{C_{(S)} \cdot V_1 \cdot M}{m} = 0,500$$

On retrouve expérimentalement la valeur indiquée par le fabricant.