

RÉVISIONS TITRAGES

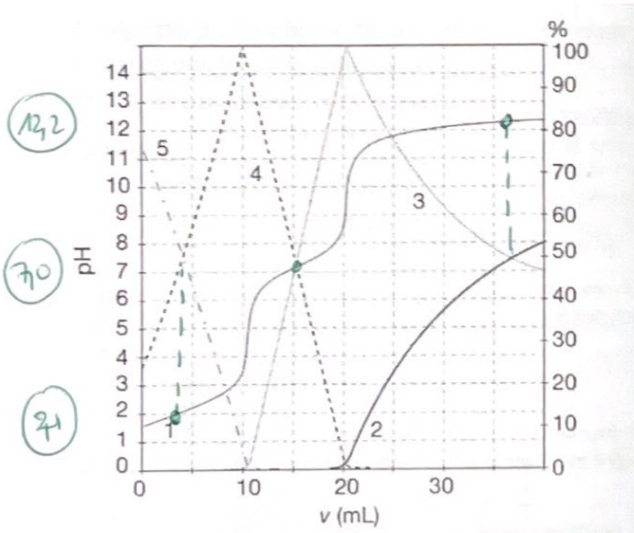
À retenir :

- 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 $[AH] = [A^-]$).

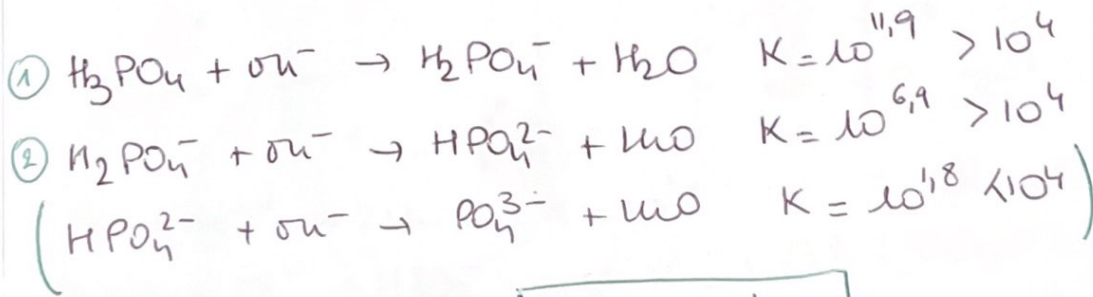
Exercices :

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⁻¹.



OH^-	14	H_2O	
PO_4^{3-}	12,2	HPO_4^{2-}	
HPO_4^{2-}	7,1	$H_2PO_4^-$) $\Delta pK_A > 4$ ⇒ successif
$H_2PO_4^-$	2,1	H_3PO_4	
H_2O	0	H_3O^+	



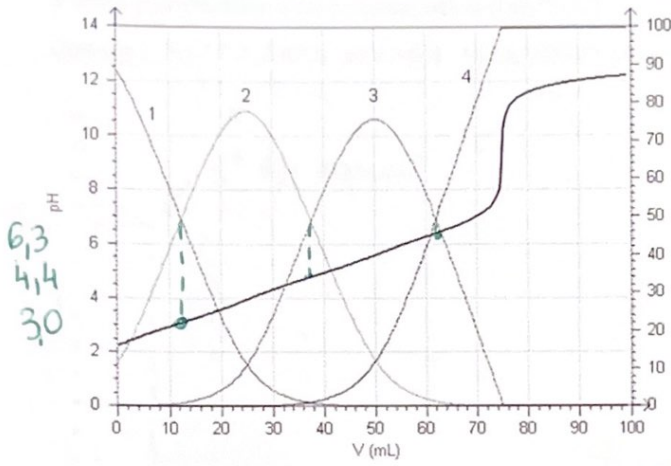
equiv 1 = R° ①

equiv 2 = R° ②

$C_A V_A = C_B V_{ep1}$

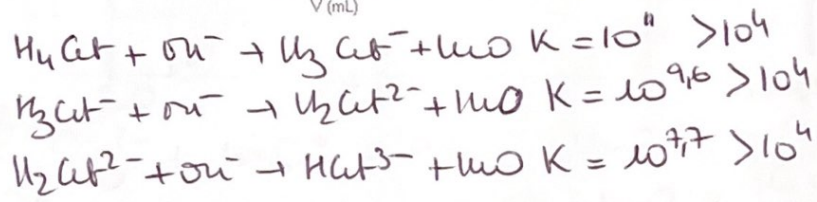
$C_A V_A = C_B (V_{ep1} - V_{ep2})$

• **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⁻¹.



PKA	
Cit ⁴⁻	?
Cit ³⁻	14
Cit ²⁻	6,3
Cit ⁻	4,4
H ₂ O	3,0
H ₂ O	0

H ₄ Cit	H ₄ Cit ³⁻) ΔpK _A < 2
H ₃ Cit ⁻	H ₂ Cit ²⁻	
H ₂ Cit ²⁻	H ₃ Cit ⁻) ΔpK _A < 2
H ₃ Cit ⁻	H ₄ Cit	
H ₂ O	H ₃ O ⁺	→ simultané



à l'équivalent

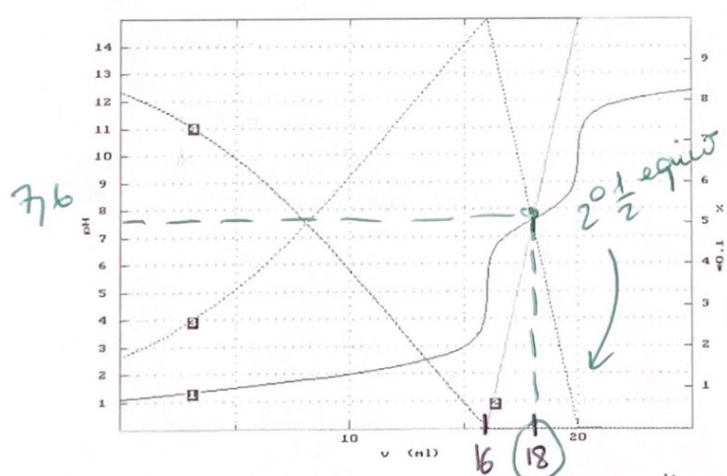
$$\begin{cases} n(OH^-) = n(H_4Cit) + \\ n(H_3Cit^-) + n(H_2Cit^{2-}) \end{cases}$$

$C_B V_{eq} = 3 C_A V_A$

• **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⁻¹.

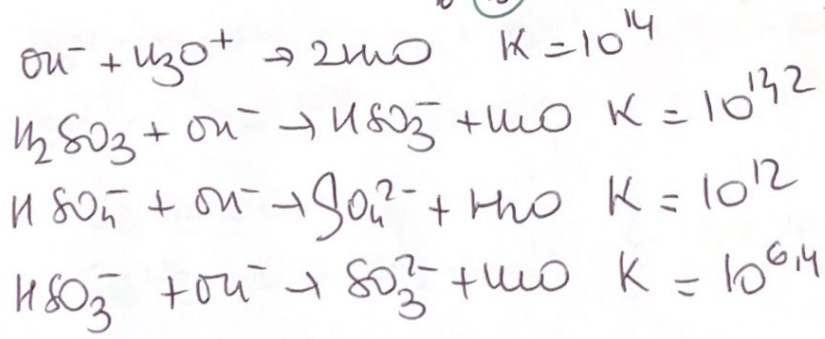
Données :

- H_2SO_4 : HSO_4^- / SO_4^{2-} pK_A = 2,0.
- H_2SO_3 : H_2SO_3 / HSO_3^- pK_{A1} = 1,8 et HSO_3^- / SO_3^{2-} pK_{A2} = 7,6.



PKA	
OH ⁻	14
SO ₃ ²⁻	7,6
SO ₄ ²⁻	2,0
HSO ₃ ⁻	1,8
H ₂ O	0

H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻) ΔpK _A > 4
HSO ₃ ⁻	HSO ₄ ⁻	
HSO ₃ ⁻	H ₂ SO ₃) ΔpK _A < 2
H ₂ O	H ₃ O ⁺	



équivalent 1

$$\begin{cases} n(H_3O^+) + n(H_2SO_3) \\ + n(HSO_3^-) = n(OH^-) \end{cases}$$

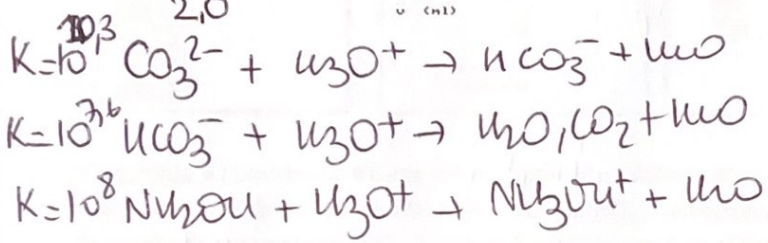
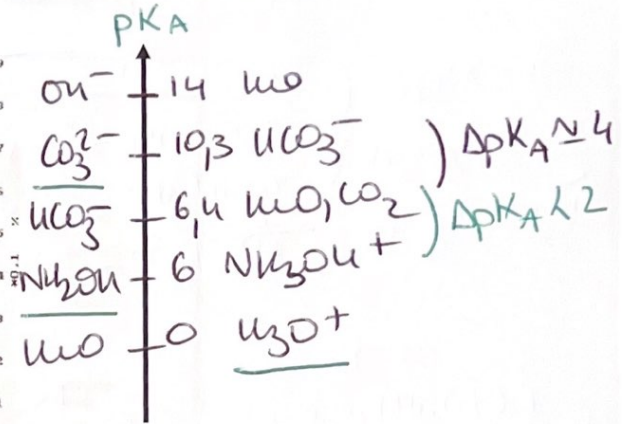
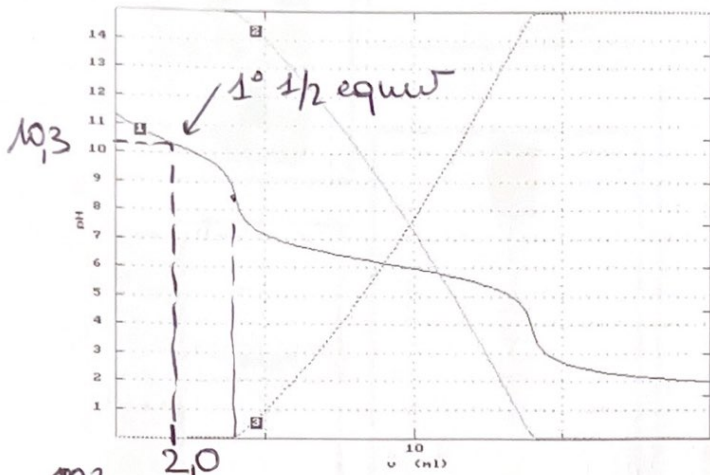
$2C_1 V_A + C_2 V_A = C_B V_{eq1}$

équivalent 2

$C_2 V_A = C_B (V_{eq2} - V_{eq1})$

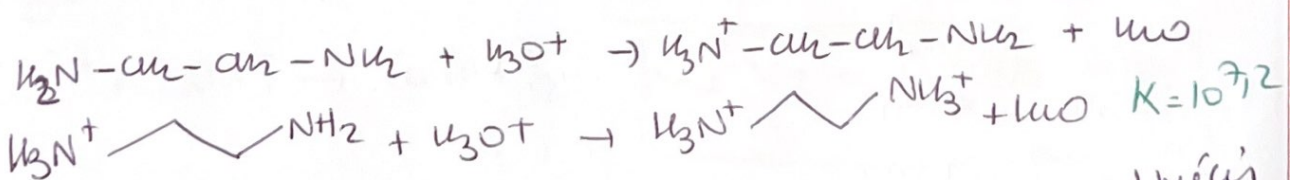
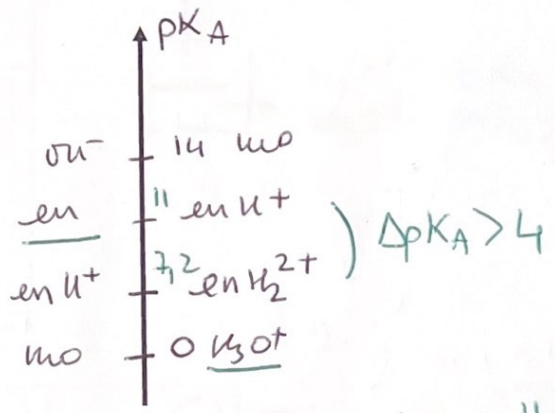
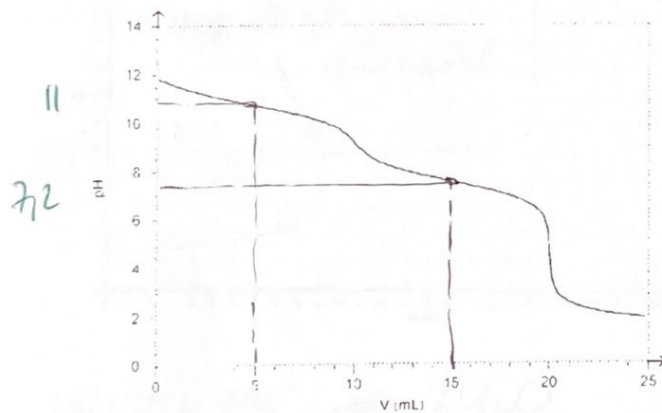
• **Exemple 4 :** Courbe de titrage pH-métrique d'un volume $V_B = 10,0$ mL d'une solution de concentration C_1 en carbonate de sodium ($2 \text{ Na}^+ ; \text{CO}_3^{2-}$) et de concentration C_2 en hydroxylamine NH_2OH par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$ $pK_A=6,0$.



équivalent 1 : $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$
 $C_1 V_B = C_A V_{ep1}$
 équivalent 2 : $n(\text{HCO}_3^-) + n(\text{NH}_2\text{OH}) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$
 $(C_1 + C_2) V_B = C_A (V_{ep1} + V_{ep2})$

• **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 $C_A = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

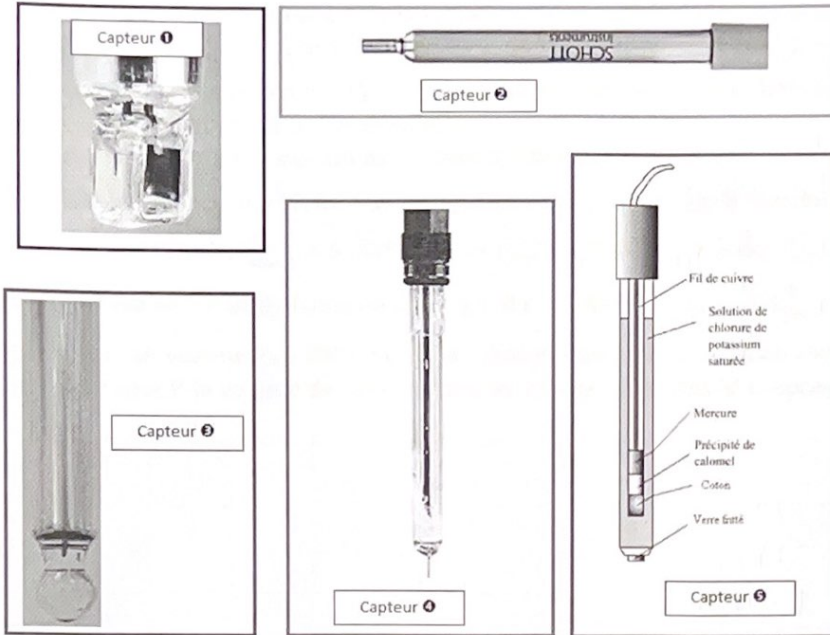


$C_B V_B = C_A V_{ep1}$
 $C_B V_B = C_A (V_{ep2} - V_{ep1})$

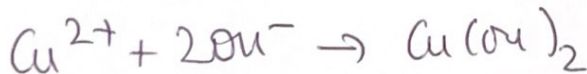
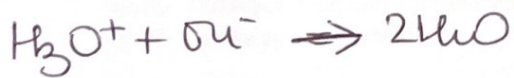
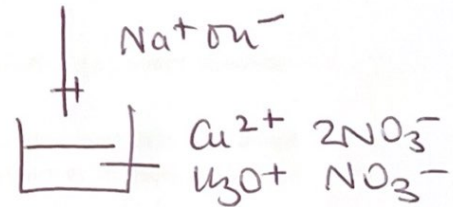
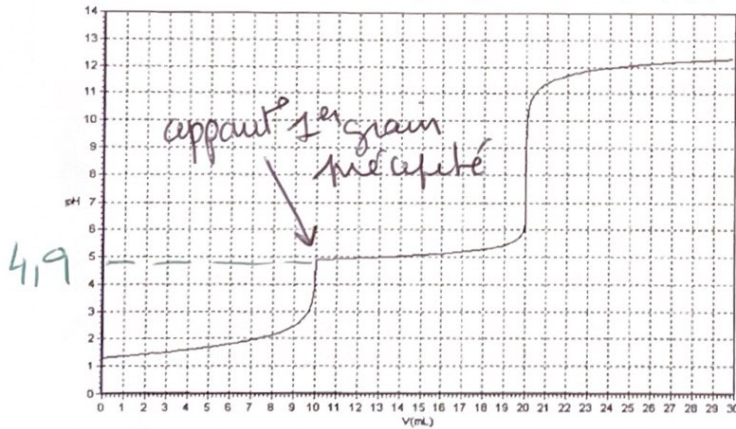
$2C_B V_B = C_A V_{ep2}$ ← précision

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⁻¹. 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).



$$C_2 V_2 = C V_{ep1} \quad \text{équation 1}$$

$$C_2' V_2 = \frac{C (V_{ep1} - V_{ep2})}{2}$$

\bar{a} $V = 10 \text{ mL}$
 V_{ep1}

$$\begin{cases} [\text{Cu}^{2+}] = \frac{C_2' V_2}{V_2 + V_{ep1}} \\ [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \end{cases}$$

in graph

avec $\text{pOH} = 14 - 4,9$

équation 2

$$K_S = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

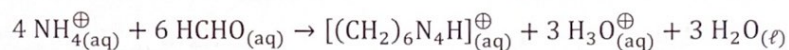
Pour aller plus loin : Dosage de l'ion ammonium par la méthode au formol

Le chlorure d'ammonium NH_4Cl (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 :

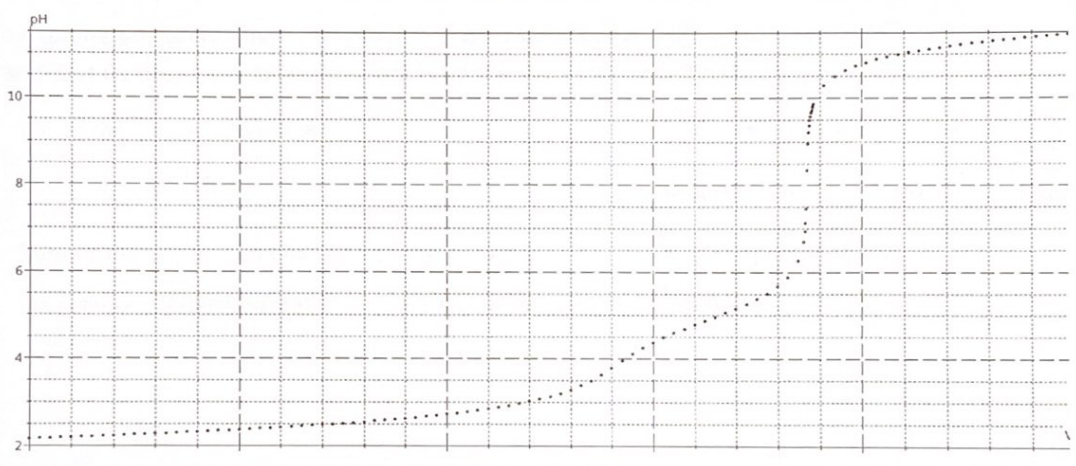
- $m = 1,00 \text{ g}$ du solide commercialisé ;
- $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de méthanal, **introduit en excès**.

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 $V_{\text{éq}1}$ et $V_{\text{éq}2}$.

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

- la réaction prépondérante pour $V < V_{\text{éq}1}$;
- la réaction prépondérante pour $V_{\text{éq}1} < V < V_{\text{éq}2}$.

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

Corrigé exercice méthode au formol :

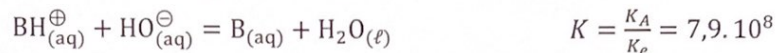
Q1. Les deux principales espèces acido-basiques présentes dans la solution (S) avant tout ajout de soude à la burette sont les ions $\text{BH}_{(\text{aq})}^{\oplus}$ et $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{\oplus}$.

	$4\text{NH}_{4(\text{aq})}^{\oplus}$	$+6\text{HCHO}_{(\text{aq})}$	\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 mol. L^{-1}	0 mol. L^{-1}	solvant
Après réaction	0 mol. L^{-1}	excès		$\frac{1}{4}C_{(S)}$	$\frac{3}{4}C_{(S)}$	solvant

Q2. Réaction prépondérante pour $V < V_{\text{éq1}}$:



Réaction prépondérante pour $V_{\text{éq1}} < V < V_{\text{éq2}}$:



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 $\text{BH}_{(\text{aq})}^{\oplus}$:

$$n_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}^{\text{titré}} + n_{\text{BH}^{\oplus}}^{\text{titré}} = n_{\text{HO}^{\ominus}}^{\text{aj.éq2}} \quad \left(\frac{3}{4}C_{(S)} + \frac{1}{4}C_{(S)}\right) \cdot V_3 = C \cdot V_{\text{éq2}}$$

$$C_{(S)} = \frac{V_{\text{éq2}}}{V_3} C \quad C_{(S)} = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

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

On retrouve expérimentalement la valeur indiquée par le fabricant.