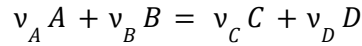


Soutien : Titrages

Doser une espèce chimique en solution consiste à **déterminer sa quantité de matière dans un échantillon considéré**. Il est ensuite possible d'en déduire la concentration de l'espèce chimique.

Réactions support de titrage :

- Notons A le réactif dont on veut déterminer la concentration. Ce réactif est le **réactif titré**. Supposons que A est consommé par B, le **réactif titrant**, selon la réaction suivante :



Pour être une **réaction support de titrage**, cette réaction doit être **quantitative, unique, rapide** et le **point équivalent** doit pouvoir être facilement repéré.



Lors de la recherche des réactions de titrage, il faut éliminer toutes les réactions envisagées qui ne sont pas quantitatives.

- Les réactions étudiées sont-elles successives ou simultanées ?

Deux réactions de titrages de constante d'équilibre $K_1^\circ > K_2^\circ$ sont **successives** si $\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} > 10^4$.

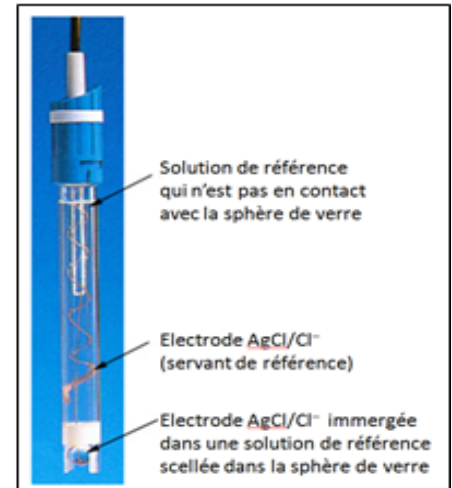
En pratique, en pHmétrie, on observe alors deux sauts de pH et en conductimétrie, deux ruptures de pente.

Suivi pHmétrique :

- Lors de nombreux titrages, le suivi de la concentration d'ions H^+ permet de suivre l'évolution des réactions de titrage, d'où l'importance de la pHmétrie.
- Cette technique nécessite d'utiliser une électrode spécifique aux ions H^+ appelée **électrode de verre**, associée à une **électrode de référence** de potentiel fixe. Il s'agit d'une **méthode potentiométrique**.

Il existe des **électrodes de verre dites combinées** : elles contiennent le dispositif précédemment décrit ainsi qu'une électrode de référence (le plus souvent une électrode $Ag(s) | AgCl(s), KCl(sat)$). Dans ce cas, un unique câble coaxial permet de relier l'électrode au pHmètre.

Ces électrodes sont souvent plus robustes, plus faciles d'utilisation mais plus coûteuses.



Équivalence :

- L'**équivalence** est le point théorique où les réactifs du titrage ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**. Ainsi, il est possible d'écrire :

$$\frac{n_{0,A}}{\nu_A} = \frac{n_{introduit,B}}{\nu_B} \Rightarrow \frac{c_{0,A} \times V_0}{\nu_A} = \frac{c_B \times V_{eq,B}}{\nu_B}$$

avec $c_{0,A}$ la concentration de A à déterminer

V_0 le volume de solution à titrer

c_B la concentration de la solution titrante

$V_{eq,B}$ le **volume équivalent**



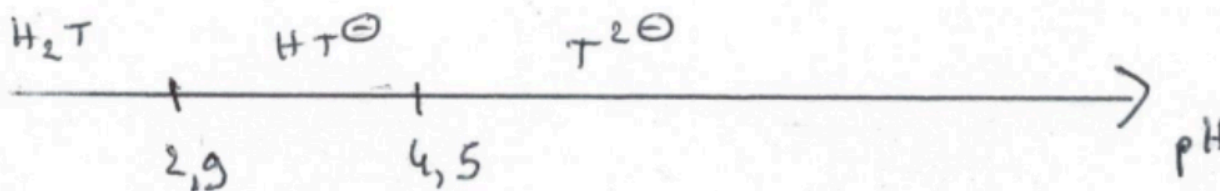
Lors de l'analyse d'un titrage, que ce soit en TP ou en TD, il faut **toujours écrire la relation à l'équivalence** (encadrée ci-dessus). De plus, on commence **toujours par l'écrire en quantité de matière** pour éviter d'oublier les coefficients stœchiométriques.

Exercices d'application

Exercice 1 : Étude de l'acide tartrique

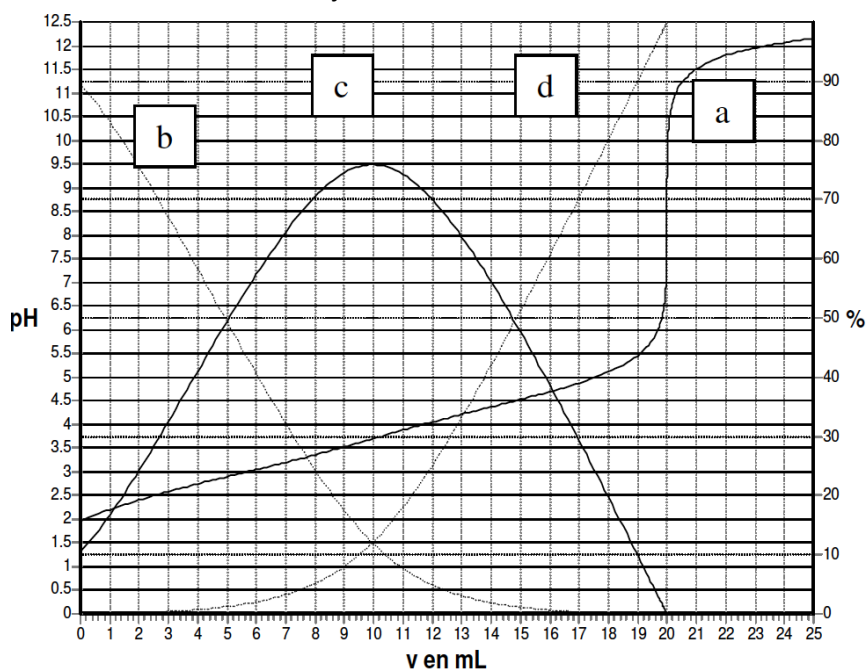
L'acide tartrique a pour formule brute $C_4H_6O_6$. Il possède deux fonctions alcools et deux fonctions acides carboxyliques. Cet acide (noté H_2T) se comporte en solution aqueuse comme un diacide, dont les pK_a valent 2,9 et 4,5.

1. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide tartrique en fonction du pH.



On dose $V = 10,0$ mL d'une solution d'acide tartrique à la concentration C par la soude de concentration $C_b = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$. On suit ce titrage par pH-métrie.

Par modélisation information, on superpose à la courbe pHmétrique (a) les courbes de distribution des espèces acido-basiques en fonction du volume de soude ajouté v .



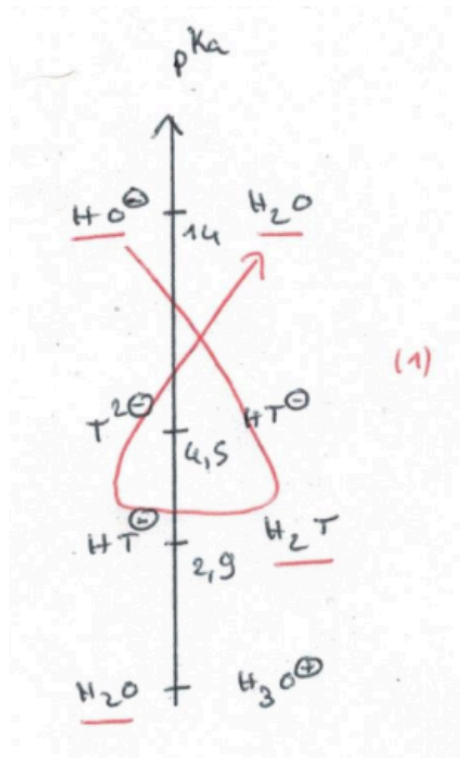
2. Identifier les courbes de distribution (b), (c) et (d).

L'espèce correspondant à la courbe de distribution (b) est majoritaire lorsque le pH de la solution est autour de 2 : on en déduit que c'est l'espèce H_2T .

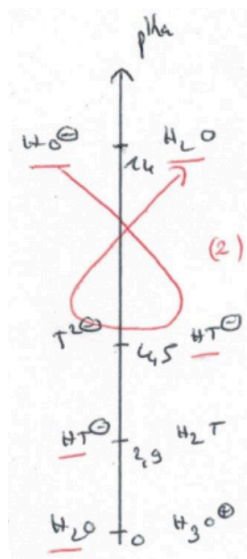
L'espèce correspondant à la courbe de distribution (d) est majoritaire lorsque le pH de la solution est basique : on en déduit que c'est l'espèce T^{2-} .

L'espèce HT^- correspond donc à la courbe (c).

3. Proposer des équations pour les réactions support de titrage et calculer leur constante d'équilibre.



(1) $\text{H}_2\text{T} + \text{HO}^- = \text{HT}^- + \text{H}_2\text{O}$ $K^\circ = 10^{\text{pKa}_{\text{base}} - \text{pKa}_{\text{acide}}} = 10^{14-2,9} = 10^{11,1} > 10^4$ réaction quantitative



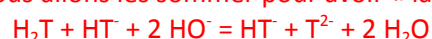
(2) $\text{HT}^- + \text{HO}^- = \text{T}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $K^\circ = 10^{\text{pKa}_{\text{base}} - \text{pKa}_{\text{acide}}} = 10^{14-4,5} = 10^{9,5} > 10^4$ réaction quantitative

4. Justifier la présence d'un seul saut de pH sur la courbe de suivi pHmétrique.

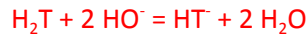
$\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = 10^{1,6} < 10^4$ □ les deux réactions sont simultanées, on n'observe qu'un seul saut de pH.

5. Déterminer à l'aide de la courbe de suivi pHmétrique la concentration C de la solution titrée.

Les deux réactions étant simultanées, nous allons les sommer pour avoir « la » réaction support de titrage.



On remarque que l'on peut éliminer les HT^- de chaque côté. on obtient alors :



À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

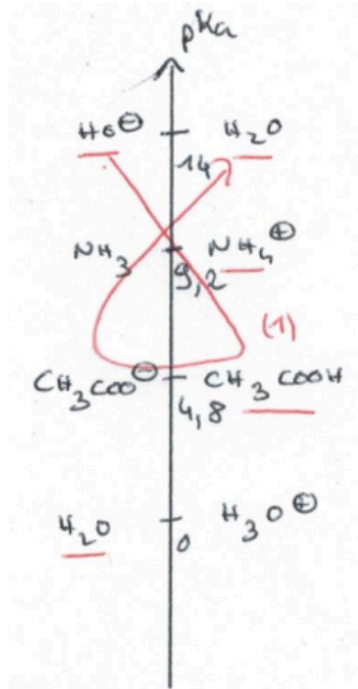
$$\frac{n_{\text{H}_2\text{T}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{2} \Rightarrow C \times V = \frac{C_b \times v_{\text{eq}}}{2}$$

$$C = \frac{C_b \times v_{\text{eq}}}{2V} = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$$

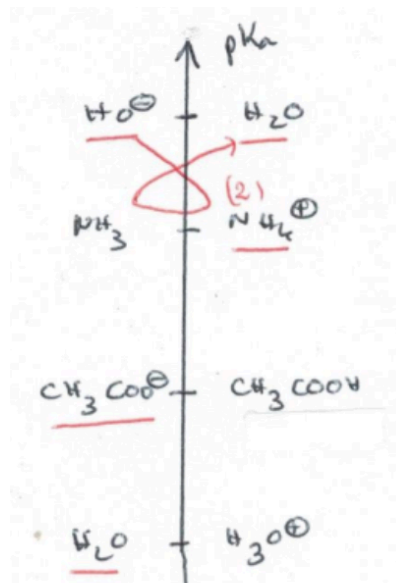
Exercice 2 : Titrage d'un mélange d'acide

On considère 10,0 mL (V_0) d'un mélange d'acide acétique CH_3COOH ($C_{01} = 8,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure d'ammonium NH_4Cl ($C_{02} = 0,120 \text{ mol.L}^{-1}$). On titre cette solution par de la soude de concentration $c_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Écrire les équations des réactions support de titrage. Sont-elles successives ou simultanées ? Justifier.



(1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $K_1^\circ = 10^{\text{pKa}_{\text{base}} - \text{pKa}_{\text{acide}}} = 10^{14-4,8} = 10^{9,2} > 10^4$ réaction quantitative



(2) $\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $K_2^\circ = 10^{14-9,2} = 10^{4,8} > 10^4$ réaction quantitative

$$\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = 10^{4,4} > 10^4 \quad \square \text{ les deux réactions sont successives.}$$

2. Prévoir la valeur du ou des volumes équivalents attendus.

A la première équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{1} \Rightarrow C_{01} \times V_0 = c_b \times v_{\text{eq},1}$$

$$v_{\text{eq},1} = \frac{C_{01} \times V_0}{c_b} = 8,00 \text{ mL}$$

A la deuxième équivalence,

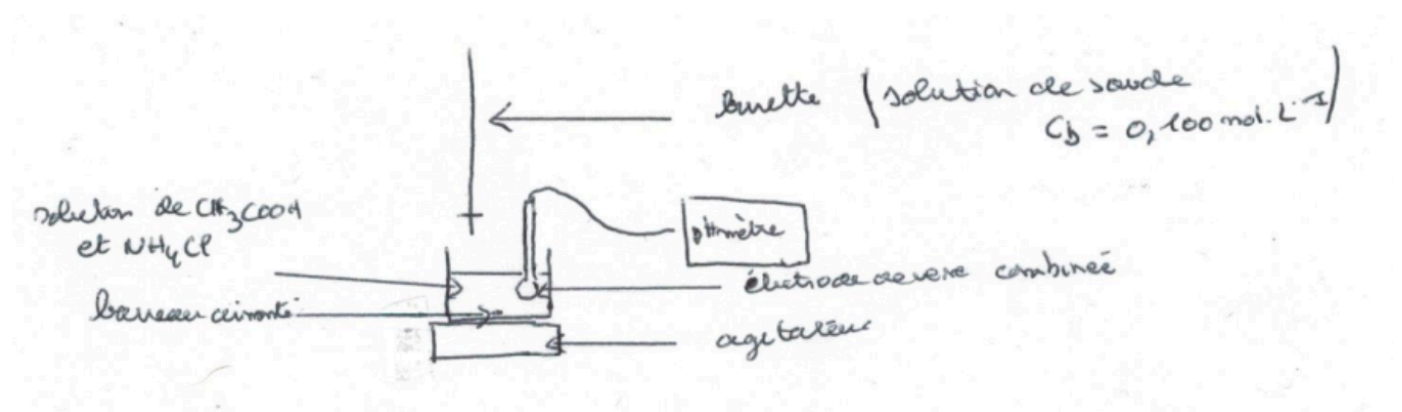
$$\frac{n_{\text{NH}_4^+}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{1} \Rightarrow C_{02} \times V_0 = c_b \times (v_{\text{eq},2} - v_{\text{eq},1})$$

$$v_{\text{eq},2} = v_{\text{eq},1} + \frac{C_{02} \times V_0}{c_b} = 20,0 \text{ mL}$$

3. Le titrage est suivi par pHmètrie.

3.1. Faire un schéma du montage. On précisera en particulier les électrodes à utiliser.

L'électrode à utiliser pour réaliser un suivi pHmétrique est une **électrode de verre combinée**.



3.2. Combien de sauts de pH doit-on observer ?

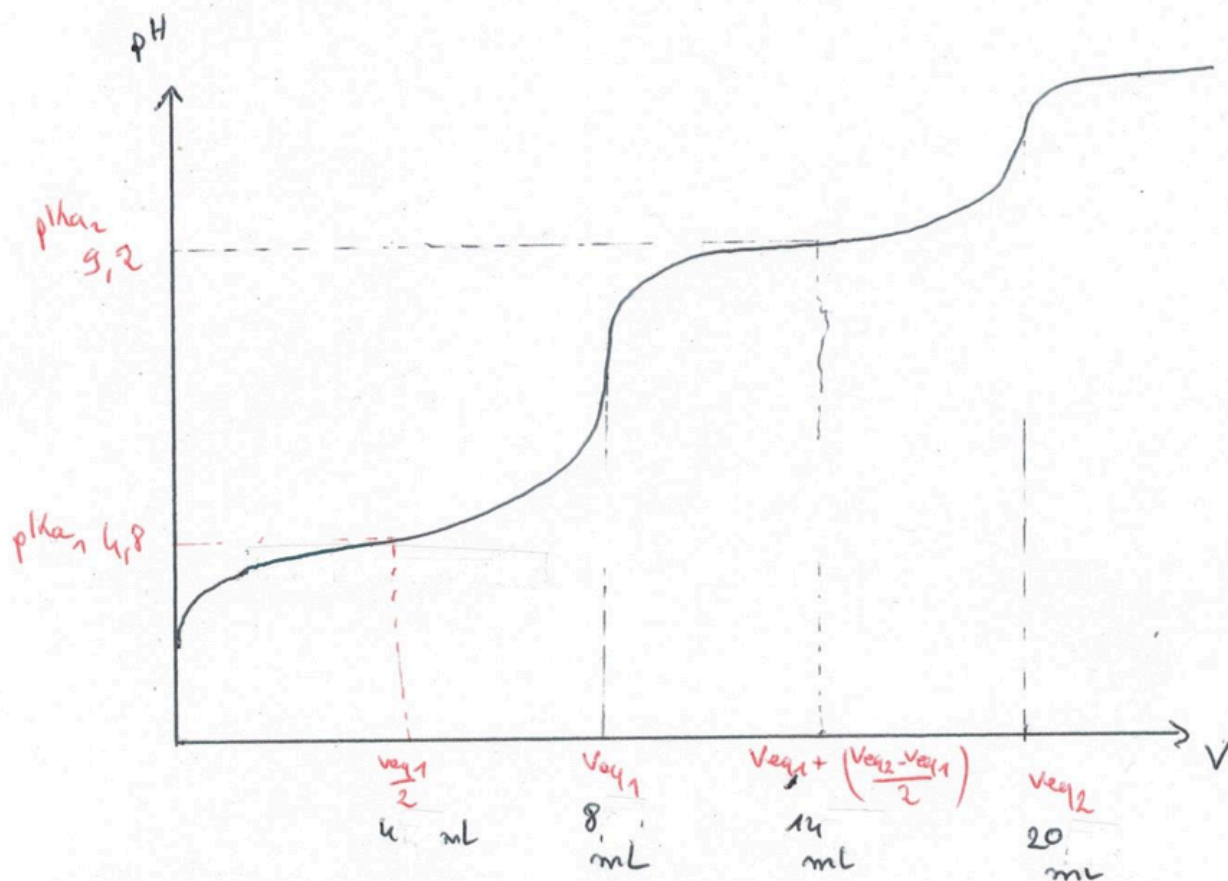
Les deux réactions étant successives, on doit observer deux sauts de pH.

3.3. Indiquer le pH attendu lors de l'ajout des volumes suivants de soude : $V = V_{\text{eq},1}/2$ et $V = (V_{\text{eq},2} + V_{\text{eq},1})/2$. Tracer l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V)$.

A la demi-équivalence (donc pour $V = V_{\text{eq},1}/2$), la moitié de la forme acide a réagi avec la soude. Il y a donc autant de forme acide CH_3COOH que de forme basique CH_3COO^- en solution. Le pH est donc égal au pKa du couple soit 4,8.

Par un raisonnement analogue, pour $V = (V_{\text{eq},2} + V_{\text{eq},1})/2$, le pH vaut le pKa du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ soit 9,2.

On en déduit une allure pour la courbe $\text{pH} = f(V)$:

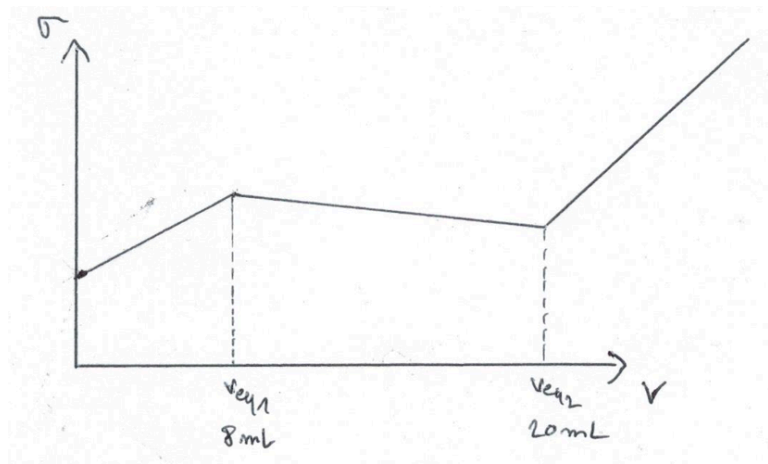


4. Il est également possible de suivre ce titrage par conductimétrie. Prévoir l'allure de la courbe de suivi conductimétrique.

Quantité d'ions	$V < V_{\text{eq},1}$	$V_{\text{eq},1} < V < V_{\text{eq},2}$	$V_{\text{eq},2} < V$
Na^+	↗	↗	↗
HO^-	↘	↘	↗
CH_3COO^-	↗	→	→
Cl^-	→	→	→
NH_4^+	→	↘	↘
Conclusion	↗	↘	↗

La conductivité des ions NH_4^+ est plus importante que celle des ions Na^+ d'où la diminution de la conductivité de la solution entre les deux volumes équivalents.

La courbe a l'allure suivante :



5. Discuter l'intérêt de suivre ce titrage par pHmétrie et par conductimétrie.

Le saut de pH pour la deuxième équivalence sera petit puisqu'entre les deux équivalences, le pH de la solution vaut déjà autour de 9. Ainsi, un suivi conductimétrique permet de mieux repérer la deuxième équivalence.

Données : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$; $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$