

## Titrages acido-basiques

### I. Généralités sur les titrages acido-basiques

#### 1. Principe

On effectue un titrage, dosage destructif d'une espèce dite réactif titré par un réactif titrant, via une réaction chimique quantitative et rapide. Pour un titrage acido-basique, la réaction mise en jeu est une réaction acide-base.

#### 2. Méthodes de suivi

Le but est de déterminer le volume d'équivalence. Pour cela, on peut utiliser plusieurs méthodes de suivi du titrage.

- **Conductimétrie** : (cf. fiche conductimétrie)

La variation des quantités d'ions dans la solution au cours du dosage entraîne une modification de sa conductivité. L'équivalence est repérée par un changement de pente sur la courbe  $\sigma = f(V)$ .

NB : Comme c'est uniquement la rupture de pente qui est intéressant, il est inutile d'étalonner le conductimètre (à savoir de déterminer sa constante de cellule).

NB : Rappel : Loi de Kohlrausch  $\sigma = \sum_i C_i \lambda_i^\circ$ .

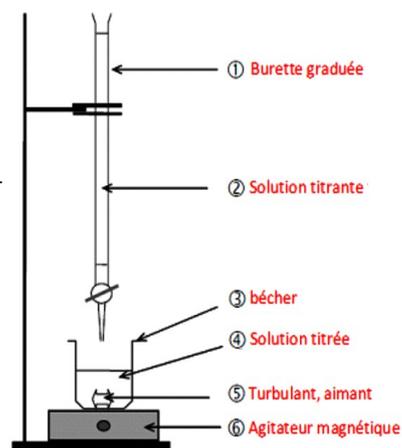
NB : Il faut faire attention à ne pas oublier les ions spectateurs.

- **pH-métrie** : (cf. fiche pH-métrie)

Comme la réaction de titrage est une réaction acide-base, le pH varie. La pH-métrie est donc une technique appropriée pour le suivi du dosage. On utilise le point d'inflexion de la courbe par la méthode des tangentes ou par le maximum de la dérivée pour déterminer un volume équivalent.

- **Colorimétrie** :

Une autre méthode, moins précise mais très rapide et très peu coûteuse, consiste à utiliser un indicateur acido-basique coloré (composé dont l'espèce acide et l'espèce basique ont des couleurs différentes) tel que le pH à l'équivalence soit compris dans sa zone de virage. Ainsi, on repérera l'équivalence par un simple changement de couleur.



Quelques indicateurs colorés usuels :

Indicateur coloré	Zone de virage (pH)	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique
Jaune de méthanil	1,2 - 2,8	violet	jaune
<b>Hélianthine</b>	<b>3,1 - 4,4</b>	<b>rouge</b>	<b>jaune orangé</b>
Bleu de bromophénol	3,0 - 4,6	jaune	bleu
Vert de bromocrésol	3,8 - 5,4	jaune	bleu
Rouge de méthyle	4,2 - 6,2	rouge	jaune
<b>Bleu de bromothymol</b>	<b>6,0 - 7,6</b>	<b>jaune</b>	<b>bleu</b>
<b>Phénolphtaléine</b>	<b>8,0 - 9,9</b>	<b>incolore</b>	<b>rouge</b>

zone de virage de l'indicateur coloré incluse dans un saut de pH marqué pour garantir suffisamment de précision sur le volume équivalent

### II. Titrage pH-métrique : établissement des courbes pH-métriques

#### Méthodologie – Établissement des courbes pH-métriques

- Recherche de la réaction prépondérante de titrage avec calcul de la constante de réaction et du volume équivalent. Conclusion sur le caractère quantitative de la réaction : réaction exploitable
- Écriture du bilan de matière en prenant en compte la réaction de titrage (en moles car le volume varie tout au long du dosage). Écriture d'un tableau simplifié pour  $V = 0 \text{ mL}$ ,  $V < V_{eq}$ ,  $V = V_{eq}$  et  $V > V_{eq}$ . Bilan de matière à poser uniquement si cela est nécessaire ... sinon trop chronophage pour être fait
- Détermination du « système équivalent » dans chaque cas de figure avec détermination des expressions du pH. Uniquement si on veut trouver le pH pour une composition donnée au cours du titrage
- Détermination de l'allure des courbes de titrage avec les points particuliers, des courbes permettant d'obtenir l'évolution des quantités de matières au cours du titrage. courbes fournies expérimentalement

Méthodologie à adapter dans le cas des titrages simultanés ou successifs.

# 1. Titrage d'un acide fort par une base forte

exemple : réactif titré : HCl (bécher,  $C_a, V_a$ ) ; réactif titrant : NaOH (burette,  $C_b, V$ )

Relation d'équivalence :  $C_b \cdot V_{eq} = C_a \cdot V_a$

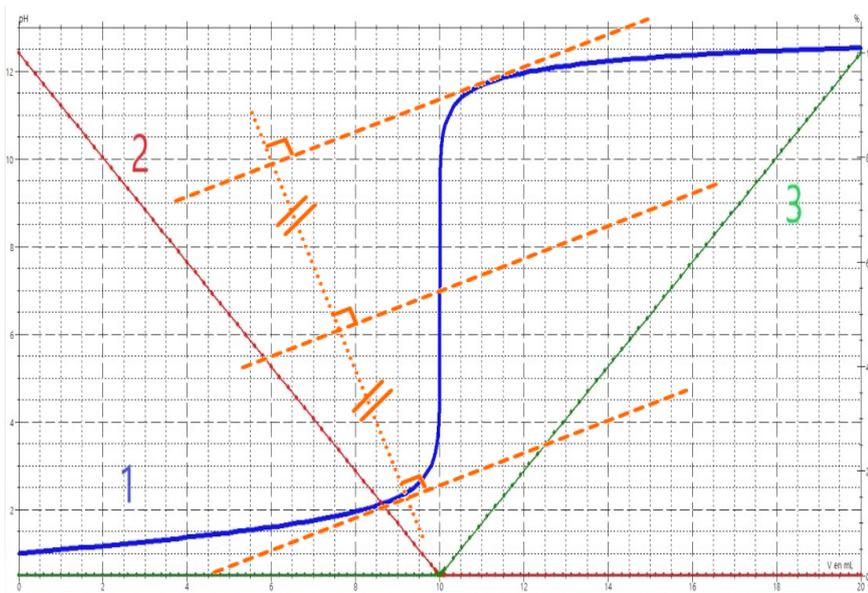
- Bilan de matière :

RD :	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	=	$2 H_2O_{(l)}$	$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$ réaction considérée comme totale donc exploitable
$V = 0$	$C_b \cdot V_{eq}$		0		solvant	$pH = -\log \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_T}$ pH d'un acide fort
$0 < V < V_{eq}$	$C_b \cdot (V_{eq} - V)$		0		solvant	$pH = -\log \frac{C_b \cdot (V_{eq} - V)}{V_T}$ pH d'un acide fort
$V = V_{eq}$	0		0		solvant	$pH = \frac{1}{2} pK_e$ pH de l'eau
$V_{eq} < V$	0		$C_b \cdot (V - V_{eq})$		solvant	$pH = pK_e + \log \frac{C_b \cdot (V - V_{eq})}{V_T}$ pH d'une base forte

expression à retrouver au cas pas cas

- Allure de la courbe :

On utilise le point d'inflexion de la courbe par la méthode des tangentes ou par le maximum de la dérivée. On peut déterminer expérimentalement l'équivalence du dosage précédent utilisant comme indicateur :



Dosage de 10,0 mL d'une solution de HCl à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de NaOH à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Courbe 1 :**  
 $pH = f(V)$

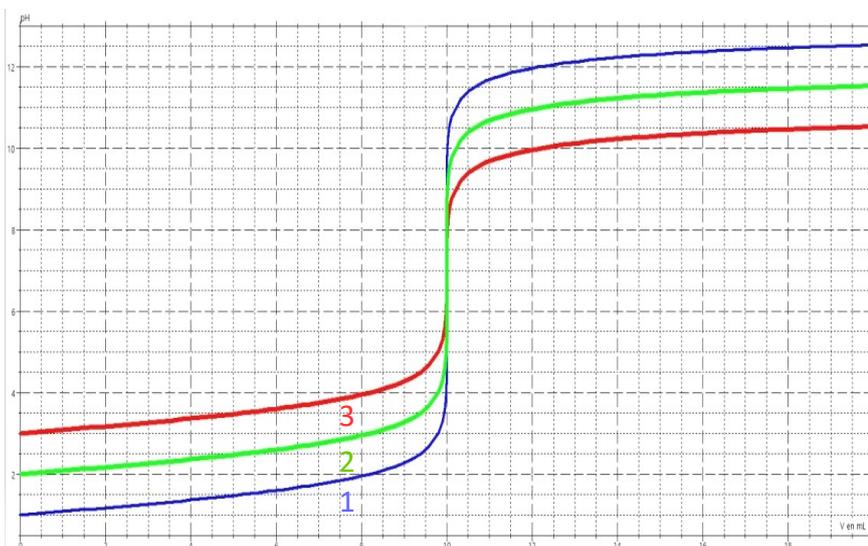
**Courbe 2 :**  
 $\% H_3O^+ = f(V)$

**Courbe 3 :**  
 $\% HO^- = f(V)$

détermination du volume équivalent par la méthode des tangentes ou la dérivée



- Influence de la dilution : **Volume équivalent**



Dosage de 10,0 mL d'une solution de HCl à  $C_0$  par une solution de NaOH à  $C_0$ .

**Courbe 1 :**  
 $pH = f(V) - 10,0 \text{ mL } H_3O^+ (0,10 \text{ mol.L}^{-1})$  par  $HO^- (0,10 \text{ mol.L}^{-1})$

**Courbe 2 :**  
 $pH = f(V) - 10,0 \text{ mL } H_3O^+ (0,010 \text{ mol.L}^{-1})$  par  $HO^- (0,010 \text{ mol.L}^{-1})$

**Courbe 3 :**  
 $pH = f(V) - 10,0 \text{ mL } H_3O^+ (0,0010 \text{ mol.L}^{-1})$  par  $HO^- (0,0010 \text{ mol.L}^{-1})$

♥ A retenir : l'amplitude du saut de pH diminue si les concentrations utilisées sont faibles : titrer des solutions diluées implique des sauts de pH moins marqués réduisant la précision sur  $V_{eq}$

NB : Dans le cadre du titrage d'une base forte par un acide fort, on obtient la courbe  $pH=f(V)$  symétrique.

## 2. Titrage d'un acide faible par une base forte

exemple : réactif titré : AcOH (bécher,  $C_a$ ,  $V_a$ ,  $pK_A = 4,8$ ) ; réactif titrant : NaOH (burette,  $C_b$ ,  $V$ )

Relation d'équivalence :  $C_b \cdot V_{eq} = C_a \cdot V_a$

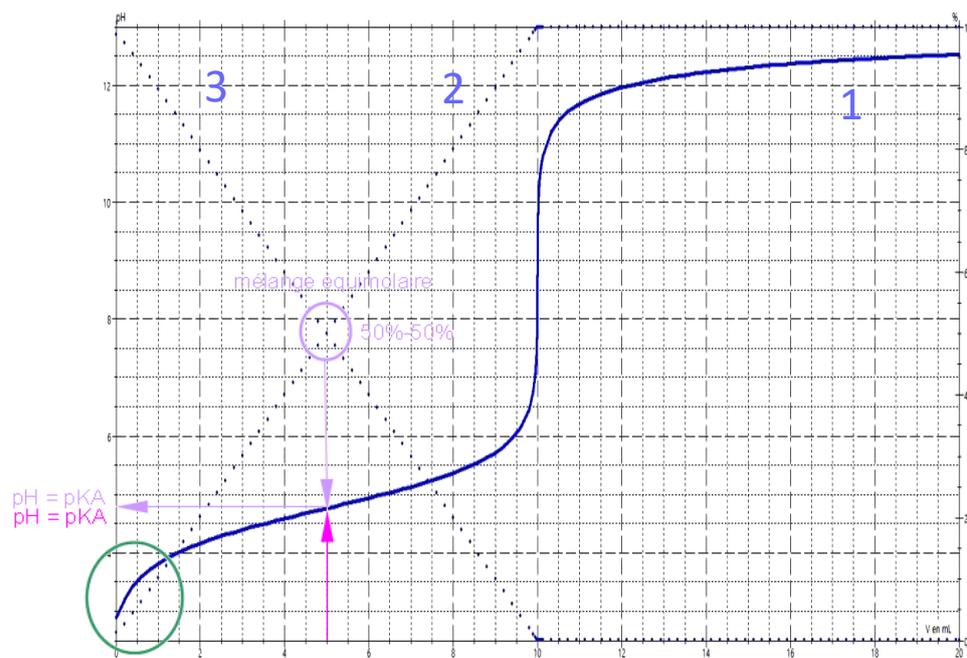
- Bilan de matière :

RD :	$AcOH_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	=	$AcO^-_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$K = \frac{K_A}{K_e} = 10^{9,2}$ réaction considérée comme totale donc exploitable
$V = 0$	$C_b \cdot V_{eq}$		0		0		solvant	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_A - \log \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_T})$ pH d'un acide faible
$0 < V < V_{eq}$	$C_b \cdot (V_{eq} - V)$		0		$C_b \cdot V$		solvant	$pH = pK_A + \log \frac{V}{(V_{eq} - V)}$ pH d'un mélange acide et base conjugués
$V = V_{eq}$	0		0		$C_b \cdot V_{eq}$		solvant	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_e + pK_A + \log \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_T})$ pH d'une base faible
$V_{eq} < V$	0		$C_b \cdot (V - V_{eq})$		$C_b \cdot V_{eq}$		solvant	$pH = pK_e + \log \frac{C_b \cdot (V - V_{eq})}{V_T}$ pH d'une base forte

expression à retrouver au cas pas cas

- Allure des courbes :

On utilise le point d'inflexion de la courbe par le maximum de la dérivée. On peut déterminer expérimentalement l'équivalence du dosage précédent utilisant comme indicateur :



Dosage de 10,0 mL d'une solution de AcOH ( $pK_A = 4,8$ ) à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de NaOH à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Courbe 1 :**

pH = f(V)

**Courbe 2 :**

% AcO⁻ = f(V)

**Courbe 3 :**

% AcOH = f(V)

courbure initiale observée pour un acide faible faiblement dissocié initialement (non présente pour les acides faibles fortement dissociés initialement)

- Détermination graphique de la valeur du  $pK_A$  :

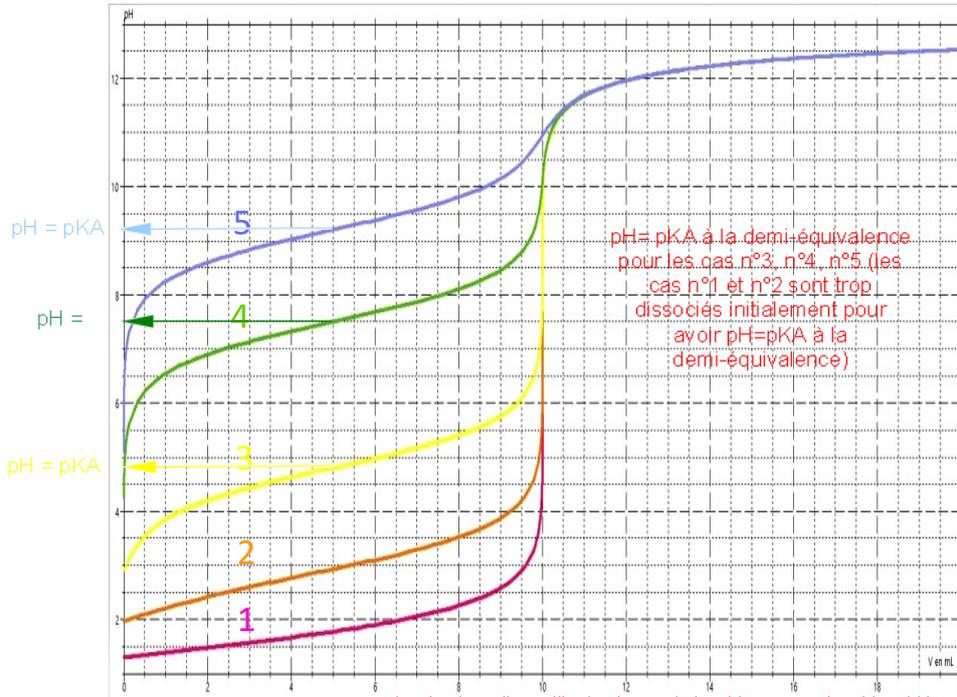
mélange équimolaire d'un acide et de la base conjuguée :  $pH = pK_A$  (projection sur la courbe pH-métrique du croisement des courbes de distribution)



$pH = pK_A$  à la demi-équivalence  $V_{eq}/2$  (attention non valable que pour un acide faible fortement dissocié initialement)

NB : Dans le cadre du titrage d'une base faible par un acide fort, on obtient la courbe  $pH = f(V)$  « symétrique ».

▪ Influence du pK<sub>A</sub> :



Dosage de 10,0 mL d'acide à 0,10 mol.L<sup>-1</sup> par une solution de NaOH à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.

**Courbe 1 :**

$pH = f(V) - Cl_2CHCO_2H$  (pK<sub>A1</sub> = 1,3)  
acide faible fortement dissocié initialement (pas de courbure initiale et pK<sub>A</sub> très faible)

**Courbe 2 :**

$pH = f(V) - ClCH_2CO_2H$  (pK<sub>A2</sub> = 2,9)  
acide faible fortement dissocié initialement (pas de courbure initiale et pK<sub>A</sub> très faible)

**Courbe 3 :**

$pH = f(V) - CH_3CO_2H$  (pK<sub>A3</sub> = 4,8)  
acide faible faiblement dissocié initialement (courbure initiale et pK<sub>A</sub> pas très faible)

**Courbe 4 :**

$pH = f(V) - HClO$  (pK<sub>A4</sub> = 7,5)  
acide faible faiblement dissocié initialement (courbure initiale et pK<sub>A</sub> pas très faible)

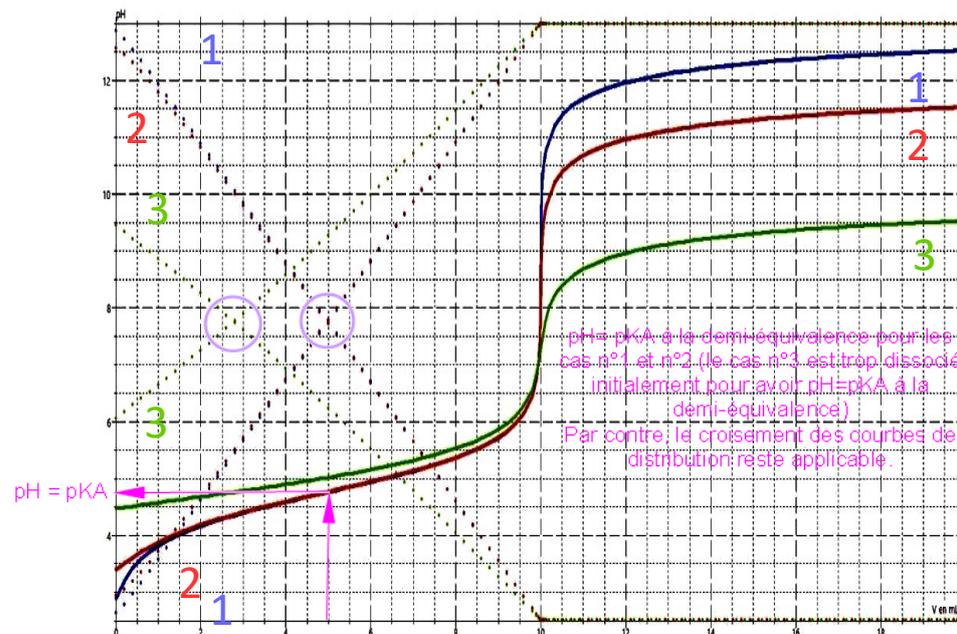
**Courbe 5 :**

$pH = f(V) - NH_4^+$  (pK<sub>A5</sub> = 9,2)  
acide faible faiblement dissocié initialement (courbure initiale et pK<sub>A</sub> pas très faible) mais saut peu marqué car pK<sub>A</sub> élevé

A retenir : - l'amplitude du saut de pH augmente si le pK<sub>A</sub> est faible et inversement.

- la courbure initiale disparaît pour des pK<sub>A</sub> faibles (acides faibles fortement dissociés avec comportement se rapprochant de celui d'un acide fort)

▪ Influence de la dilution :



Dosage de 10,0 mL de AcOH à différentes concentrations par NaOH à la même concentration.

**Courbe 1 :**

$pH = f(V) - AcOH$  (1,0.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>) par HO<sup>-</sup> (1,0.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>)

**Courbe 2 :**

$pH = f(V) - AcOH$  (1,0.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) par HO<sup>-</sup> (1,0.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>)

**Courbe 3 :**

$pH = f(V) - AcOH$  (1,0.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) par HO<sup>-</sup> (1,0.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>)

A retenir : l'utilisation des concentrations initiales faibles provoque une dissociation de l'acide faible initiale de plus en plus importante - un acide faible dilué se rapproche du comportement d'un acide fort (disparition de la courbure initiale)

**COMPLÉMENT SUR LES SOLUTIONS TAMPON**

Sur ces courbes, on voit apparaître une zone particulière (autour de la ½ équivalence) dans laquelle les courbes se confondent et sont quasiment rectilignes. Dans cette zone, dite « zone de Henderson », le pH des solutions varie peu, on dit qu'on a à faire à des solutions **tampon**.

- ✓ **Solution tampon : solution dont le pH est peu influencé par un apport extérieur de constituants acido-basiques et par la dilution.**
- ✓ **Le mélange d'un acide et de sa base conjuguée constitue une solution tampon.**
- ✓ **Pouvoir tampon :  $\beta = |dC_B/dpH|$ , avec dC<sub>B</sub> la variation infinitésimale de concentration par ajout d'une base forte provoquant la variation infinitésimale de pH dpH.** HORS PROGRAMME

Le pouvoir tampon est maximal pour un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée soit pour un pH = pK<sub>A</sub>.

NB : on parle parfois de pseudo-tamppons. Cela correspond à des solutions qui ne vérifient qu'une des deux propriétés des tamppons : soit le pH est peu sensible à la dilution, soit il est peu sensible à un apport d'acide ou de base. C'est le cas de solutions d'ampholyte, peu sensibles à la dilution (pH = ½ (pK<sub>A1</sub> + pK<sub>A2</sub>)).

Méthode : Schéma du titrage - Listes de réactions de titrages RTI possibles (attention : espèces présentes dès le début ou espèces qui pourraient se former au cours du titrage) - Détermination des constantes d'équilibre  $K_i$  associée aux RTI - Conclusion sur leur caractère "considérée comme totale" avec  $K_i > 10^4$  (dans le cas contraire réaction équilibrée non exploitable) - Classement des RTI par  $K_i$  décroissante - Analyse du caractère successif ou simultanée des RTI :  $K_i/K_{i+1} > 10^4$  alors RTI et RTI+1 successives sinon simultanées - Conclusion sur le nombre d'équivalences observables et confrontation avec l'expérience)



### 3. Titrage d'un mélange d'acides ou de bases

Selon l'écart entre les deux valeurs de  $pK_A$ , on distingue deux cas :

- si  $\Delta pK_A > 4$ , les deux acides sont titrés **successivement**.
- si  $\Delta pK_A < 4$ , les deux acides sont titrés **simultanément**.

La limite de 4 unité de pH correspond à ce que la deuxième réaction soit réalisée à moins de 1% quand la première l'est à 99%.

parfois fonctionnement pour limite de 3 mais plus de prudence...

NB : Dans le cadre du titrage d'un mélange de bases, on obtient les mêmes cas de figure.

#### a. Titrages successifs (de plusieurs acidités)

- exemple 1 : TP
- exemple 2 : Dosage d'un mélange AcOH et  $NH_4Cl$  par de la soude
- exemple 3 : Dosage d'un polyacide, l'acide phosphorique

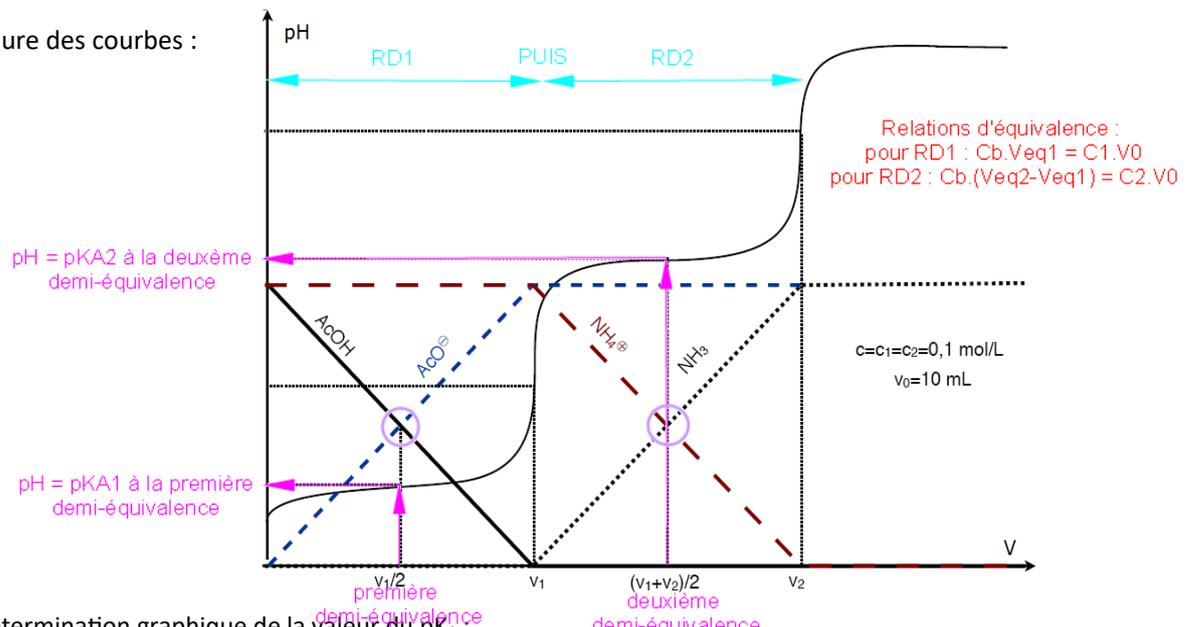
**exemple : réactif titré : AcOH ( $C_b$ ,  $pK_{A1} = 4,8$ ) et  $NH_4Cl$  ( $C_2$ ,  $pK_{A2} = 9,2$ ) (bêcher,  $V_0$ ) ; réactif titrant : NaOH (burette,  $C$ ,  $V$ )**

AcOH et  $NH_4^+$  possiblement titrés par  $HO^-$   
 $K_1/K_2 = 10^4,4$  donc successif - deux équivalences attendues

#### Bilan de matière :

RD1 :	$AcOH_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	=	$AcO^-_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$K_1 = \frac{K_{A1}}{K_e} = 10^{9,2}$ réaction considérée comme totale donc exploitable
$V = 0$	$C_b \cdot V_{eq1}$		0		0		solvant	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{A1} - \log \frac{C_b \cdot V_{eq1}}{V_T})$ pH imposé par l'acide faible le plus fort du milieu
$0 < V < V_{eq1}$	$C_b \cdot (V_{eq1} - V)$		0		$C_b \cdot V$		solvant	$pH = pK_{A1} + \log \frac{V}{(V_{eq1} - V)}$ pH imposé par le mélange tampon AcOH et $AcO^-$
$V = V_{eq1}$	0		0		$C_b \cdot V_{eq1}$		solvant	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{A1} + pK_{A2} + \log \frac{V_{eq1}}{V_{eq2} - V_{eq1}})$ pH imposé par le mélange base faible $AcO^-$ et acide faible $NH_4^+$
RD2 :	$NH_4^+_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	=	$NH_{3(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	$K_2 = \frac{K_{A2}}{K_e} = 10^{4,8}$ réaction considérée comme totale donc exploitable
$V = V_{eq1}$	$C_b \cdot (V_{eq2} - V_{eq1})$		0		0		solvant	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{A1} + pK_{A2} + \log \frac{V_{eq1}}{V_{eq2} - V_{eq1}})$ idem
$V_{eq1} < V < V_{eq2}$	$C_b \cdot (V_{eq2} - V)$		0		$C_b \cdot (V - V_{eq1})$		solvant	$pH = pK_{A2} + \log \frac{(V - V_{eq1})}{(V_{eq2} - V)}$ pH imposé par le mélange tampon $NH_3$ et $NH_4^+$
$V = V_{eq2}$	0		0		$C_b \cdot (V_{eq2} - V_{eq1})$		solvant	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_e + pK_{A2} + \log \frac{C_b \cdot (V_{eq2} - V_{eq1})}{V_T})$ pH imposé par la base faible la plus forte du milieu
$V_{eq2} < V$	0		$C_b \cdot (V - V_{eq2})$		$C_b \cdot (V_{eq2} - V_{eq1})$		solvant	$pH = pK_e + \log \frac{C_b \cdot (V - V_{eq2})}{V_T}$ pH imposé par la base forte du milieu

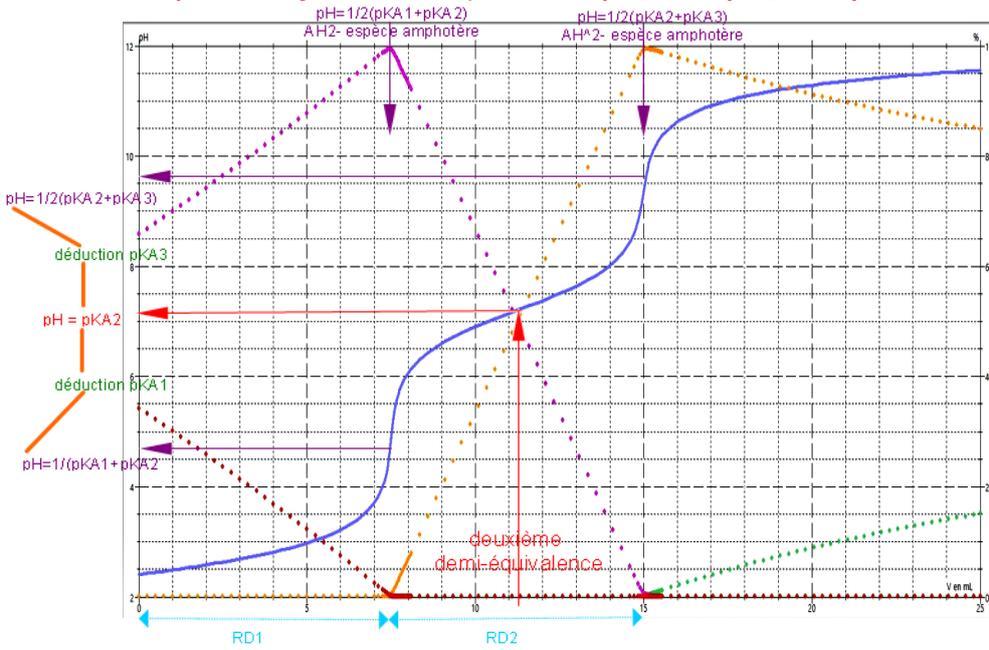
#### Allure des courbes :



#### Détermination graphique de la valeur du $pK_A$ :

utilisation de la première demi-équivalence (car acide peu dissocié initialement).  
 utilisation de la deuxième demi-équivalence

exemple : réactif titré :  $H_3PO_4$  (bécher,  $C_1$ ,  $pK_{A1} = 2,1$ ,  $pK_{A2} = 7,2$ ,  $pK_{A3} = 12,3$ ,  $V_0$ ) ; réactif titrant :  $NaOH$  (burette,  $C$ ,  $V$ )



Dosage de 25,0 mL d'une solution de  $H_3PO_4$  ( $pK_{A1} = 2,1$ ,  $pK_{A2} = 7,2$ ,  $pK_{A3} = 12,3$ ) à  $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de  $NaOH$  à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Courbe 1 :  $pH = f(V)$

Courbe 2 :  $\% H_3PO_4 = f(V)$

Courbe 3 :  $\% H_2PO_4^- = f(V)$

Courbe 4 :  $\% HPO_4^{2-} = f(V)$

Courbe 5 :  $\% PO_4^{3-} = f(V)$

RD1 :	$AH_{3(aq)} + HO^-_{(aq)} = AH_{2(aq)}^- + H_2O(l)$ $K_1/K_2 = 10^{4,1}$ RT1 et RT2 successives	$K_1 = \frac{K_{A1}}{K_e} = 10^{11,9}$ réaction considérée comme totale donc exploitable
RD2 :	$AH_{2(aq)}^- + HO^-_{(aq)} = AH_{(aq)}^{2-} + H_2O(l)$ $K_2/K_3 = 10^{5,1}$ RT2 et RT3 successives	$K_2 = \frac{K_{A2}}{K_e} = 10^{6,8}$ réaction considérée comme totale donc exploitable
RD3 :	$AH_{(aq)}^{2-} + HO^-_{(aq)} = A^{3-}_{(aq)} + H_2O(l)$	$K_3 = \frac{K_{A3}}{K_e} = 10^{1,7}$ réaction équilibrée donc NON exploitable

- Relations à l'équivalence entre concentrations et volumes équivalents

RT1, RT2 et RT3 successives mais RT3 non exploitable donc 2 équivalences exploitables avec 2 sauts attendus (troisième non visible)

- Détermination graphique des trois valeurs des  $pK_A$

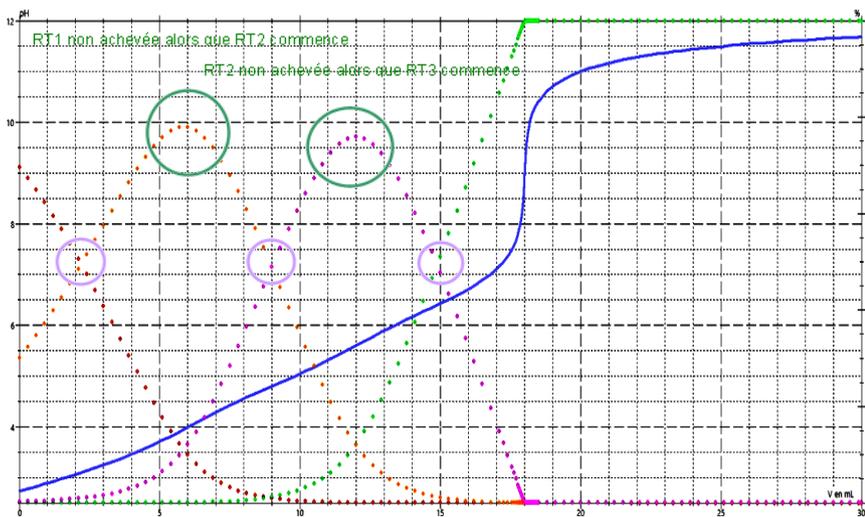
première demi-équivalence non exploitable car trop dissociée initialement ; pas de troisième équivalence donc pas de troisième demi-équivalence exploitable  
deuxième demi-équivalence exploitable  $pH = pK_{A2}$  ;

Relations d'équivalence :

pour RD1 :  $C \cdot V_{eq1} = C_1 \cdot V_0$   
pour RD2 :  $C \cdot (V_{eq2} - V_{eq1}) = C_1 \cdot V_0$   
donc  $V_{eq2} = 2 \cdot V_{eq1}$

### b. Titrages simultanés (de plusieurs acidités)

exemple : Dosage d'un polyacide, l'acide citrique  $H_3A$  (bécher,  $C_1$ ,  $pK_{A1} = 3,1$ ,  $pK_{A2} = 4,8$ ,  $pK_{A3} = 6,4$ ,  $V_0$ ) ; réactif titrant :  $NaOH$  (burette,  $C$ ,  $V$ ).



Dosage de 20,0 mL d'une solution d'acide citrique  $H_3A$  ( $pK_{A1} = 3,1$ ,  $pK_{A2} = 4,8$ ,  $pK_{A3} = 6,4$ ) à  $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de  $NaOH$  à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Courbe 1 :  $pH = f(V)$

Courbe 2 :  $\% H_3A = f(V)$

Courbe 3 :  $\% H_2A^- = f(V)$

Courbe 4 :  $\% HA^{2-} = f(V)$

Courbe 5 :  $\% A^{3-} = f(V)$

RD1 :	$AH_{3(aq)} + HO^-_{(aq)} = AH_{2(aq)}^- + H_2O(l)$ $K_1/K_2 = 10^{1,7}$ RT1 et RT2 simultanées	$K_1 = \frac{K_{A1}}{K_e} = 10^{10,9}$ réaction considérée comme totale donc exploitable
RD2 :	$AH_{2(aq)}^- + HO^-_{(aq)} = AH_{(aq)}^{2-} + H_2O(l)$ $K_2/K_3 = 10^{1,6}$ RT2 et RT3 simultanées	$K_2 = \frac{K_{A2}}{K_e} = 10^{9,2}$ réaction considérée comme totale donc exploitable
RD3 :	$AH_{(aq)}^{2-} + HO^-_{(aq)} = A^{3-}_{(aq)} + H_2O(l)$	$K_3 = \frac{K_{A3}}{K_e} = 10^{7,6}$ réaction considérée comme totale donc exploitable

- Relations à l'équivalence entre concentrations et volumes équivalents

RT1, RT2 et RT3 simultanées, titrage simultané des trois acidités donc unique équivalence globale avec un saut de pH unique Relation d'équivalence :  
pour RT1 + RT2 + RT3 :  $C \cdot V_e = 3 \cdot C_1 \cdot V_0$

- Détermination graphique des trois valeurs des  $pK_A$

demi-équivalence non exploitable pour des réactions simultanées  
Utilisation du croisement des courbes de distribution.

### III. Titrage conductimétrique : établissement des courbes conductimétriques

#### Méthodologie – Établissement des courbes conductimétrique

- Recherche de la réaction prépondérante de titrage avec calcul de la constante de réaction et du volume équivalent. Conclusion sur le caractère quantitative de la réaction : réaction exploitable
- Écriture du bilan de matière en prenant en compte la réaction de titrage (en moles car le volume varie tout au long du dosage). Écriture d'un tableau simplifié pour  $V = 0$  mL,  $V < V_{eq}$ ,  $V = V_{eq}$  et  $V > V_{eq}$ . Bilan de matière à poser uniquement si cela est nécessaire ... sinon trop chronophage pour être fait
- Détermination du « système équivalent » limite dans chaque cas de figure afin de déterminer une évolution « asymptotique » de la conductivité en fonction du volume V.
- Détermination de l'allure des courbes de titrage avec les points particuliers.

**PENSER AUX IONS SPECTATEURS DE LA BURETTE ET DU BECHER !**

NB : On confrontera ce modèle avec les courbes expérimentales.

NB : On travaillera souvent avec la **conductivité corrigée** des effets de dilution (**conductivité corrigée =  $V_{total} \times$  conductivité**). ♥

Le titrage conductimétrique repose sur l'obtention de portions de droites : les ruptures de pentes permettent de repérer les volumes équivalents. Si les effets de dilution sont importants par ajout du réactif titrant, il y a aura des courbures (pas de portions de droites) augmentant grandement les incertitudes sur les volumes équivalents déterminés graphiquement.

- utilisation d'un ajout initial d'un volume d'eau (pour négliger le volume de réactif titrant dans le volume total) : ne change pas la relation à l'équivalence - par contre provoque la diminution des sauts de pH

#### 1. Titrage d'un acide fort par une base forte

phénomène de courbures et pas de ruptures de pentes si réactions simultanées donc pas de suivi conductimétrique pour des réactions simultanées ♥

**exemple : réactif titré : HCl (bêcher,  $C_a$ ,  $V_a$ ) ; réactif titrant : NaOH (burette,  $C_b$ , V)**

On considérera que le bilan de matière ci-dessous donne la composition du milieu permettant l'étude de l'allure de la courbe de la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume V.

- Bilan de matière :

RD :	$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2 H_2O_{(l)}$			Ions spectateurs	
$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$	$H_3O^+_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$Na^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$
$V = 0$	$C_b \cdot V_{eq}$	0	solvant	0	$C_b \cdot V_{eq}$
	$\sigma \cdot (V_o + V) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot C_b \cdot V_{eq}$				
$0 < V < V_{eq}$	$C_b \cdot (V_{eq} - V)$	0	solvant	$C_b \cdot V$	$C_b \cdot V_{eq}$
	$\sigma \cdot (V_o + V) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot C_b \cdot V_{eq} + (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+}) \cdot C_b \cdot V$				
$V = V_{eq}$	0	0	solvant	$C_b \cdot V_{eq}$	$C_b \cdot V_{eq}$
	$\sigma \cdot (V_o + V) = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot C_b \cdot V_{eq}$				
$V_{eq} < V$	0	$C_b \cdot (V - V_{eq})$	solvant	$C_b \cdot V$	$C_b \cdot V_{eq}$
	$\sigma \cdot (V_o + V) = (\lambda_{Cl^-} - \lambda_{HO^-}) \cdot C_b \cdot V_{eq} + (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+}) \cdot C_b \cdot V$				

- Étude qualitative de l'évolution de la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume V:

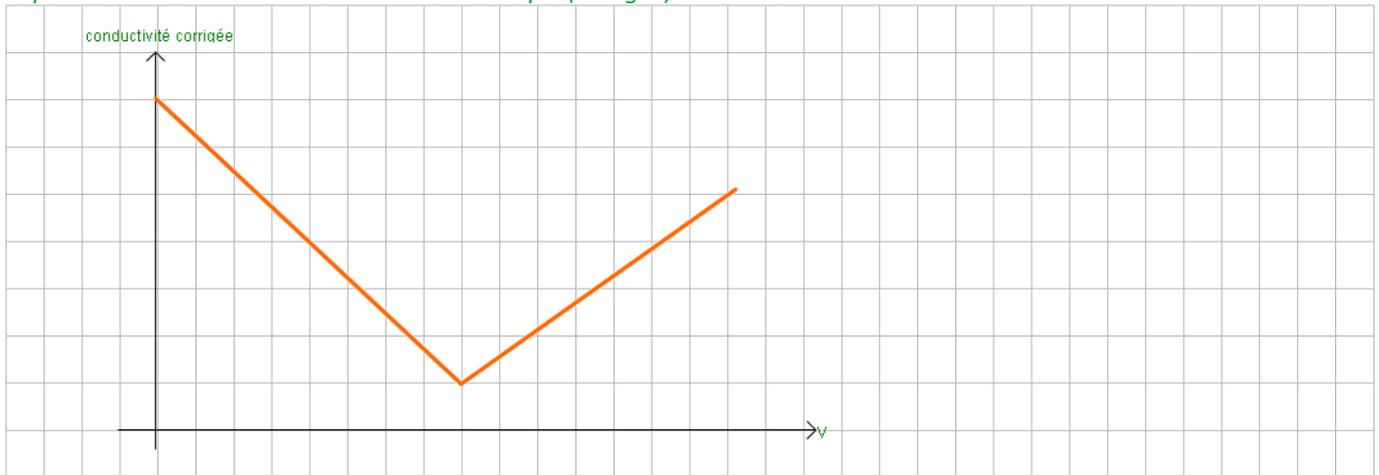
RD :	$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2 H_2O_{(l)}$			Ions spectateurs	
	$H_3O^+_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$Na^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$
Évolution :	$\searrow$		solvant neutre	$\nearrow$	=
$0 < V < V_{eq}$	Évolution $\sigma$ : diminution avec une pente décroissante proportionnelle à $(\lambda_{Na^+} - \lambda_{H_3O^+}) < 0$ / $1H_3O^+$ remplacé par $1Na^+$				
Évolution :		$\nearrow$	solvant neutre	$\nearrow$	=
$V_{eq} < V$	Évolution $\sigma$ : augmentation avec une pente croissante proportionnelle à $(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) > 0$ / $1HO^-$ ajouté avec $1Na^+$				

comparaison des pentes pour indiquer une rupture marquée de pentes

## PARTIE A COMPLÉTER

- Allure de la courbe conductimétrique (corrigée) attendue:

Représenter l'allure de la courbe conductimétrique (corrigée) attendue.



Commenter et comparer l'allure avec celle d'une simulation sur le logiciel Dozzaqueux d'un dosage de 10,0 mL d'une solution de HCl à 0,001 mol.L<sup>-1</sup> par une solution de NaOH à 0,001 mol.L<sup>-1</sup>.

effet de dilution - effet de courbure d'où utilisation obligatoire de la conductivité corrigée des effets de dilution

## 2. Titrage d'un acide faible par une base forte

exemple : réactif titré : AH (bécher, C<sub>a</sub>, V<sub>a</sub>, pK<sub>A</sub>) ; réactif titrant : NaOH (burette, C<sub>b</sub>, V)

On considérera que le bilan de matière ci-dessous donne la composition du milieu permettant l'étude de l'allure de la courbe de la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume V.

- Bilan de matière :

RD :	AcOH <sub>(aq)</sub>	+ HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	=	AcO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	+ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	Ions spectateurs
K=	AcOH <sub>(aq)</sub>	HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>		AcO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>
V = 0	C <sub>b</sub> · V <sub>eq</sub>	0		0	solvant	0
	$\sigma \cdot (V_o + V) = 0$ (mais en pratique existence de la dissociation initiale de AcOH...)					
0 < V < V <sub>eq</sub>	C <sub>b</sub> · (V <sub>eq</sub> - V)	0		C <sub>b</sub> · V	solvant	C <sub>b</sub> · V
	$\sigma \cdot (V_o + V) = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{AcO^-}) \cdot C_b \cdot V$					
V = V <sub>eq</sub>	0	0		C <sub>b</sub> · V <sub>eq</sub>	solvant	C <sub>b</sub> · V <sub>eq</sub>
	$\sigma \cdot (V_o + V) = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{AcO^-}) \cdot C_b \cdot V_{eq}$					
V <sub>eq</sub> < V	0	C <sub>b</sub> · (V - V <sub>eq</sub> )		C <sub>b</sub> · V <sub>eq</sub>	solvant	C <sub>b</sub> · V
	$\sigma \cdot (V_o + V) = (\lambda_{AcO^-} - \lambda_{HO^-}) \cdot C_b \cdot V_{eq} + (\lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+}) \cdot C_b \cdot V$					

- Étude qualitative de l'évolution de la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume V:

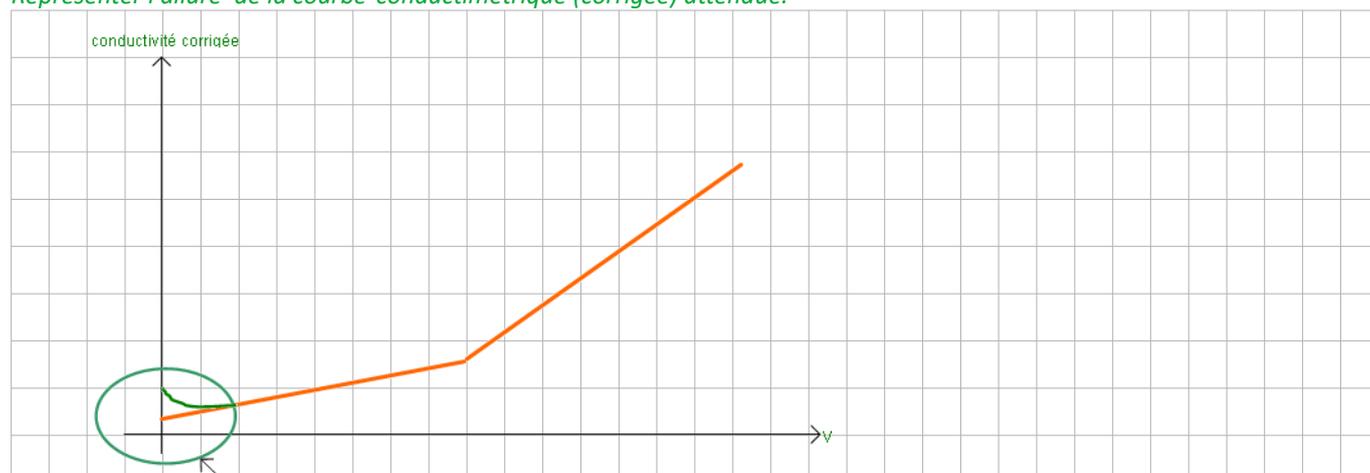
RD :	AcOH <sub>(aq)</sub>	+ HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	=	AcO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	+ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	Ions spectateurs
	AcOH <sub>(aq)</sub>	HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>		AcO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>
Évolution :	neutre			↗	solvant neutre	↗
0 < V < V <sub>eq</sub>	Évolution $\sigma$ : augmentation avec une pente croissante proportionnelle à $(\lambda_{Na^+} + \lambda_{AcO^-}) > 0$ / 1AcO <sup>-</sup> ajouté avec 1 Na <sup>+</sup>					
Évolution :	neutre	↗		=	solvant neutre	↗
V <sub>eq</sub> < V	Évolution $\sigma$ : augmentation avec une pente croissante proportionnelle à $(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) > 0$ / 1HO <sup>-</sup> ajouté avec 1 Na <sup>+</sup>					

Variation de pente :  $(\lambda_{Na^+} + \lambda_{AcO^-}) < (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$  car  $\lambda_{AcO^-} < \lambda_{HO^-}$ .

## PARTIE A COMPLÉTER

- Allure de la courbe conductimétrique (corrigée) attendue:

Représenter l'allure de la courbe conductimétrique (corrigée) attendue.



Commenter et comparer l'allure avec celle d'une simulation sur le logiciel Dozzaqueux d'un dosage de 10,0 mL d'une solution de AcOH ( $pK_A = 4,8$ ) à  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de NaOH à  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ .

existence d'un courbure initiale : acide faiblement dissocié initialement impliquant une petite quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le milieu. Mais, comme les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont une forte conductivité ionique leur consommation effective en début de titrage provoque la courbure initiale. Ce phénomène s'accroît si l'acide faible est davantage dissocié initialement.

- Influence du  $pK_A$  :

Commenter et comparer les allures issues d'une simulation sur le logiciel Dozzaqueux d'un dosage de 10,0 mL d'une solution d'acide faible à  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de NaOH à  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  : pour  $pK_{A1} = 1,3$  ; pour  $pK_{A2} = 2,9$  ; pour  $pK_{A3} = 4,8$  ; pour  $pK_{A4} = 7,5$  ; pour  $pK_{A5} = 9,2$ .

Lien pour accéder au logiciel Dozzaqueux à installer : <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>