

Titrages

Plan du cours

I	Titration simple	2
I.A	Réaction de titrage	2
I.B	Montage expérimental	2
I.C	Équivalence	3
II	Méthodes de suivi	4
II.A	Repérage visuel de l'équivalence	4
II.B	pH-métrie	5
II.C	Conductimétrie	7
III	Titrages en deux étapes	8
III.A	Titration indirecte ou par déplacement	8
III.B	Titration en retour ou par excès	9
IV	Titrages compétitifs	9
IV.A	Titrages successifs ou simultanés	9
IV.B	Application : titration d'un mélange d'acides	11
IV.C	Application : titration d'un diacide	12

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

(D) Démonstration à savoir refaire.

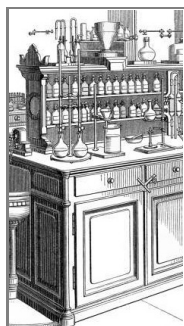
(Q) Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Un **dosage** est une méthode d'analyse chimique qui permet de déterminer la concentration ou la quantité de matière d'une espèce chimique. On distingue deux principaux types de dosage :

- les dosages **par étalonnage**, qui reposent sur la mesure d'une grandeur physique que l'on compare à des valeurs connues ;
- les dosages **par titrage**, qui s'appuient sur une réaction chimique consommant l'espèce dosée.

Par la suite, on se focalise uniquement sur les dosages par titrage.



***Un peu d'histoire :** Les titrages occupent une place centrale dans l'histoire de la chimie analytique. Les travaux fondateurs de Lavoisier et Gay-Lussac aux XVIII^e et XIX^e siècles ont mené à la standardisation progressive des méthodes au XIX^e siècle. Longtemps réalisés sur des bases empiriques avec des indicateurs colorés simples, ils ont accompagné le développement de l'industrie, de la pharmacie et de l'agroalimentaire. Aujourd'hui, les titrages « à la burette » classiques restent employés pour des analyses rapides et peu coûteuses, notamment en contrôle qualité de routine. Ils sont cependant souvent complétés voire remplacés par des méthodes reposant sur des mesures physiques sans réaction chimique, automatisées et instrumentées, améliorant la précision et la traçabilité.*

I - Titrage simple

Un titrage est dit **simple** lorsqu'il n'exploite qu'une unique transformation chimique. On détermine ainsi la quantité de matière contenue dans un prélèvement de la **solution titrée**, en versant progressivement un certain volume de **solution titrante** dont tous les paramètres sont connus.

I.A - Réaction de titrage

R



Pour qu'une réaction puisse servir de support à un titrage simple, elle doit être rapide et quantitative.

De plus, il faut s'assurer que dans le contexte du titrage que l'on réalise, il n'y ait pas de réaction parasite qui vienne consommer une partie des réactifs, et que le repérage de l'équivalence puisse se faire aisément.

Rappel : « quantitative » est synonyme de totale ou quasi-totale.

→ outil privilégié pour anticiper la nature quantitative ou non d'une réaction :

règle du gamma, qualitativement gamma dans le bon sens = quantitatif, gamma à l'envers = réaction peu déplacée

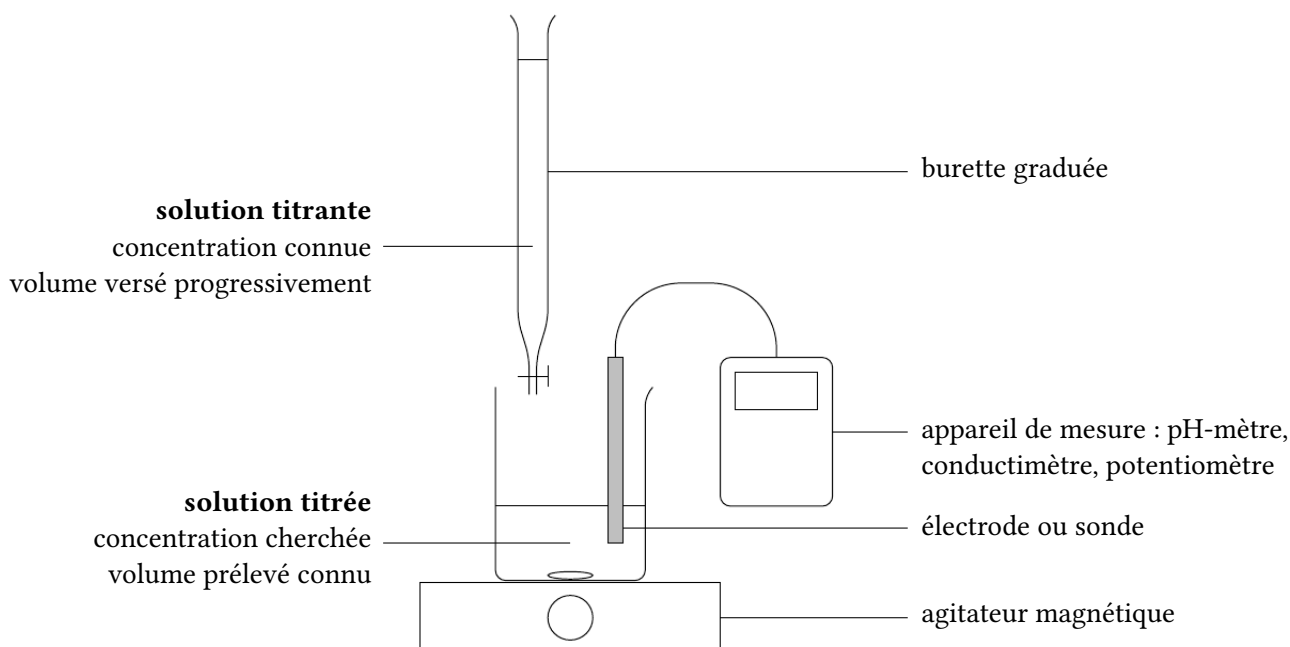
Espace 1

Q

- ▶ Les réactions acido-basiques sont d'excellentes réactions de titrage, mais peuvent poser des problèmes de spécificité lorsque plusieurs espèces acido-basiques sont présentes dans la solution titrée.
- ▶ Les réactions de précipitation peuvent également être utilisées, mais peuvent poser des difficultés concernant le repérage de l'équivalence.
- ▶ Les réactions d'oxydoréduction sont également fréquemment rencontrées, les problématiques se trouvant cette fois plutôt du côté de la cinétique car de nombreuses transformations redox sont lentes.

I.B - Montage expérimental

R



Remarque : Le montage est représenté dans le cas le plus courant. Bien que plus rare, la solution titrée peut parfois être placée dans la burette et la solution titrante dans le bécher.

I.C - Équivalence

• Un exemple pour comprendre

Considérons le titrage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$:

- la solution titrée est une solution de diiode de concentration C_0 inconnue, dont on titre un prélèvement de volume de V_p placé dans un bécher ;
- la solution titrante est une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration C connue, versée progressivement à la burette.

Tableau d'avancement :

⚠⚠⚠ **Attention !** Le tableau d'avancement est construit pour un volume versé V quelconque, peu importe qu'il soit versé « d'un seul coup » ou « petit peu par petit peu » : la transformation reprend là où elle s'était arrêtée.



⚠⚠⚠ **Attention !** Le volume de solution contenu dans le bécher étant variable, il est incontournable de travailler en quantité de matière.

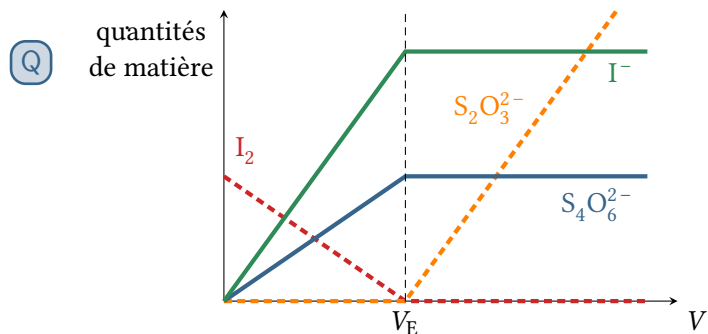
	I_2	+	$2 S_2O_3^{2-}$	=	$2 I^-$	+	$S_4O_6^{2-}$
état « initial »	$C_0 V_p$		CV		0		0
état « final »	$C_0 V_p - \xi$		$CV - 2\xi$		2ξ		ξ
si $V < V_E$ $\xi = CV/2$	$C_0 V_p - \frac{CV}{2}$		$= 0$		$= CV$		$= CV/2$
si $V = V_E$ $\xi = \frac{CV_E}{2} = C_0 V_p$	$C_0 V_p - \frac{CV_E}{2} = 0$		$CV_E - 2C_0 V_p = 0$		$= CV_E = 2C_0 V_p$		$= \frac{CV_E}{2} = C_0 V_p$
si $V > V_E$ $\xi = \frac{CV_E}{2} = C_0 V_p$	$C_0 V_p - \frac{CV_E}{2} = 0$		$CV - 2C_0 V_p = C(V - V_E)$		$= CV_E = 2C_0 V_p$		$= \frac{CV_E}{2} = C_0 V_p$

Identification du réactif limitant :

- avant l'équivalence : celui issu de la burette ;
- à l'équivalence : les deux réactifs sont limitants simultanément ;
- après l'équivalence : celui issu du bécher.

Exploitation de l'équivalence :

à l'équivalence $\xi_E = \frac{C_0 V_p}{1} = \frac{CV_E}{2}$ d'où $C_0 = \frac{CV_E}{2V_p}$



Représentation graphique : la figure ci-contre représente les différentes quantités de matière en fonction du volume versé (réactifs en pointillés, produits en traits pleins). Les quantités de matière de produits formés n'évoluent plus après l'équivalence : la réaction est terminée. Pour cette raison, l'équivalence est parfois appelée **fin de titrage**.

• Généralisation

Considérons une réaction de titrage générique $\nu_A A + \nu_B B = \dots$

R On appelle **équivalence** du titrage la situation (théorique) dans laquelle les deux réactifs sont apportés dans les proportions stoechiométriques.

$$\frac{C_A V_A}{\nu_A} = \frac{C_B V_B}{\nu_B}$$

Il n'y a plus de réaction une fois passée l'équivalence, que l'on nomme aussi **fin de titrage**.

⚠⚠⚠ **Attention !** Ne pas confondre *équivalence* d'un titrage et *équilibre* chimique. Une réaction de titrage est toujours quasi-totale, et l'équilibre chimique est atteint quel que soit le volume versé.

II - Méthodes de suivi

II.A - Repérage visuel de l'équivalence

II.A.1 - Colorimétrie

Un titrage est **colorimétrique** lorsque le passage de l'équivalence est marqué par un brusque changement de couleur de la solution, ou bien car une espèce réactive est colorée (p.ex. permanganate, diiode, etc.) ou bien car on ajoute un **indicateur coloré** à la solution titrée.

Q Un indicateur coloré est un *couple* acide-base (ou redox), dont les deux membres présentent des couleurs marquées et très différentes. Lors du titrage, l'espèce prédominante au sein du couple change, ce qui change la couleur de la solution.

→ l'indicateur coloré réagit également avec le réactif titrant¹, et doit donc être ajouté en quantité suffisamment faible pour ne pas affecter le bilan de matière du titrage.

De plus, le changement de couleur doit se faire au moment de l'équivalence : p.ex. le pK_a de l'indicateur coloré doit approximativement coïncider avec le pH du milieu à l'équivalence du titrage.

Remarque : Contrairement à ce que l'on pourrait croire, un titrage colorimétrique est souvent plus précis (à la goutte près!) qu'un titrage suivi « avec une courbe ».

II.A.2 - Précipitation

Le passage de l'équivalence est marqué par l'apparition d'un précipité, dont on peut observer le début de la formation. En revanche, la fin de précipitation ne peut pas servir à repérer l'équivalence du titrage car elle ne peut pas être aisément constatée.

1. Il n'y a donc plus unicité de la réaction de titrage.

II.B - pH-métrie

Lorsque l'espèce titrée est un acide ou une base, le titrage peut être suivi par pH-métrie. Pour que la réaction de titrage soit quantitative, le réactif titrant est un acide fort ou une base forte : souvent l'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$), l'acide sulfurique ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) ou la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).

II.B.1 - Principe de fonctionnement d'un pH-mètre

Une **sonde de pH**, aussi appelée **électrode de verre**, est en réalité une double électrode :

- une électrode dite interne dont le potentiel électrique dépend de manière affine du pH du milieu ;
- une électrode dite externe dont le potentiel électrique reste constant.

Le pH-mètre mesure la tension entre les deux électrodes, qui est également une fonction affine du pH : il doit donc être étalonné avec deux solutions tampon, pour calibrer la pente et l'ordonnée à l'origine.



Figure 1 – Principe de fonctionnement d'une sonde de pH.

II.B.2 - Allure de la courbe de titrage

La courbe représentant le pH de la solution en fonction du volume versé, voir figure 2, présente un net saut au passage de l'équivalence. La méthode des tangentes n'est pas plus précise qu'un repérage à l'œil, et si les mesures sont suffisamment nombreuses il est préférable de repérer le maximum de la dérivée.

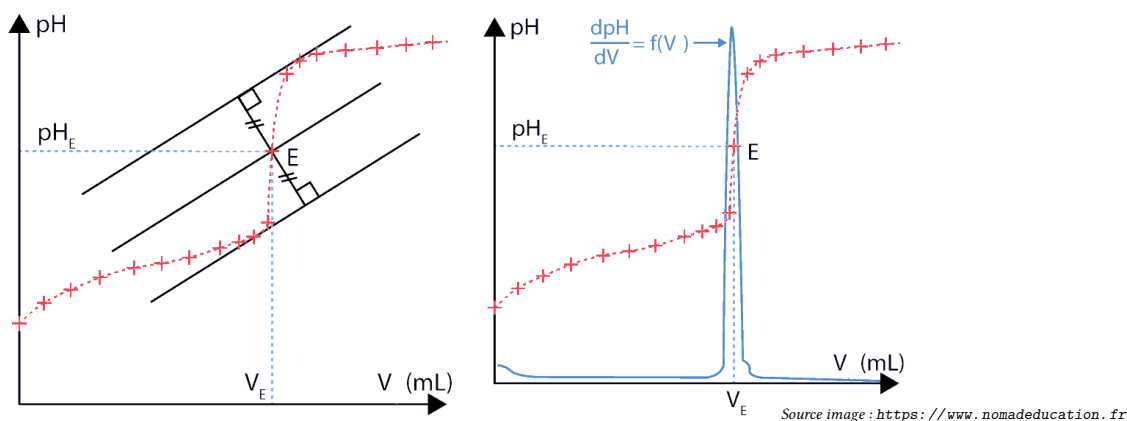


Figure 2 – Courbe de suivi pH-métrique du titrage d'un acide faible par une base forte.

Sens du saut de pH :

- titrage d'un acide par une base (= l'acide est initialement dans le bécher) :

saut de pH montant car l'acide est progressivement remplacé par sa base conjuguée

- titrage d'une base par un acide (= la base est initialement dans le bécher) :

saut de pH descendant car la base est progressivement remplacée par son acide conjugué

II.B.3 - Détermination d'un pKa à partir d'une courbe de titrage



Lors du titrage d'un acide faible par une base forte, le pH à la demi-équivalence est égal au pK_a du couple acide faible/base faible.

Illustration : courbes de distribution figure 3.

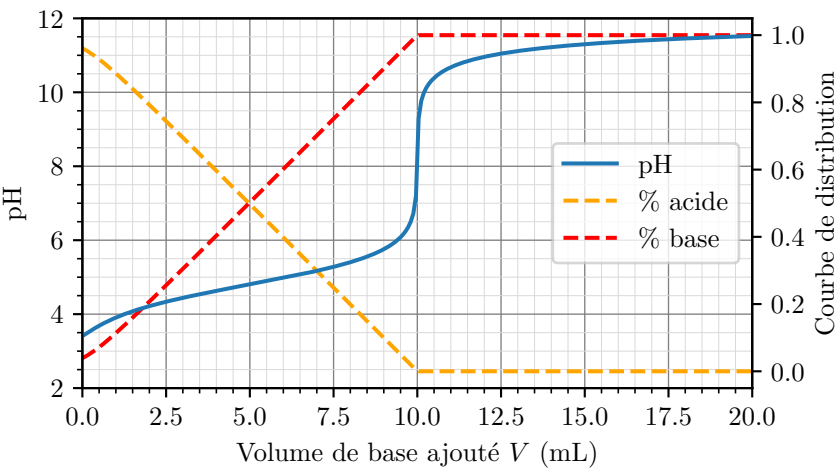


Figure 3 – Courbe de suivi pH-métrique du titrage d'un acide faible par une base forte.

Démonstration : le bilan de matière de la réaction de titrage, supposée quasi-totale, s'écrit

	AH	+	HO ⁻	=	A ⁻	+	H ₂ O
état « initial »	C_0V_p		CV		0		solvant
état « final »	$C_0V_p - \xi$		$CV - \xi$		ξ		solvant
si $V < V_E$ $\xi = CV$	$C_0V_p - CV$		$= 0$		$= CV$		solvant
si $V = V_E$ $\xi = CV_E = C_0V_p$	$C_0V_p - CV_E = 0$		$CV_E - CV_E = 0$		$= CV_E = C_0V_p$		solvant

Posons $V_{tot} = V_p + V_E/2$ le volume de solution dans le bécher à la demi-équivalence

$$[AH] = \frac{C_0V_p - CV_E/2}{V_{tot}} = \frac{CV_E}{2V_{tot}} \quad \text{et} \quad [A^-] = \frac{CV_E/2}{V_{tot}}$$

d'où on conclut $pH = pK_a$ d'après la relation d'Henderson.

Remarque : D'autres grandeurs caractéristiques des réactions étudiées (produit de solubilité, potentiel standard d'oxydoréduction) peuvent également se déduire de courbes de titrages adéquates. On réalise dans ce cas un « titrage » entre deux solutions connues, en resserrant les points de mesure non pas au voisinage de l'équivalence mais de la demi-équivalence.

II.C - Conductimétrie

II.C.1 - Principe de fonctionnement d'un conductimètre

Une cellule de conductimétrie n'est rien d'autre qu'un ohmmètre, qui mesure la conductance $G = 1/R$ d'une portion de solution comprise entre deux plaques, voir figure 4. Un étalonnage du conductimètre permet de déterminer sa constante de cellule κ et l'appareil renvoie la **conductivité** de la solution,

$$\sigma = \frac{G}{\kappa}.$$

La conductance s'exprime en Siemens $[G] = S = \Omega^{-1}$, et la conductivité en $S \cdot m^{-1}$, mais l'unité adaptée à l'ordre de grandeur classique de conductivité est le $\mu S \cdot cm^{-1}$.

► **Pour approfondir :** Si les plaques étaient parfaitement planes et polies, la constante de cellule vaudrait $\kappa = S/\ell$, S étant la surface des plaques et ℓ la distance qui les sépare ... mais les rugosités et impuretés en surface jouent un rôle considérable, et cette expression ne peut donner qu'un ordre de grandeur de la valeur réelle.

En pratique, si la tension imposée entre les plaques était constante alors les ions seraient attirés par les plaques et viendraient s'y accumuler, jusqu'à repousser les ions de même signe et bloquer tout passage de courant. L'appareil ne pourrait donc rien mesurer ! Un conductimètre utilise ainsi une tension alternative, qui permet d'attirer et repousser périodiquement les ions, et donc d'éviter ce phénomène d'accumulation. ■

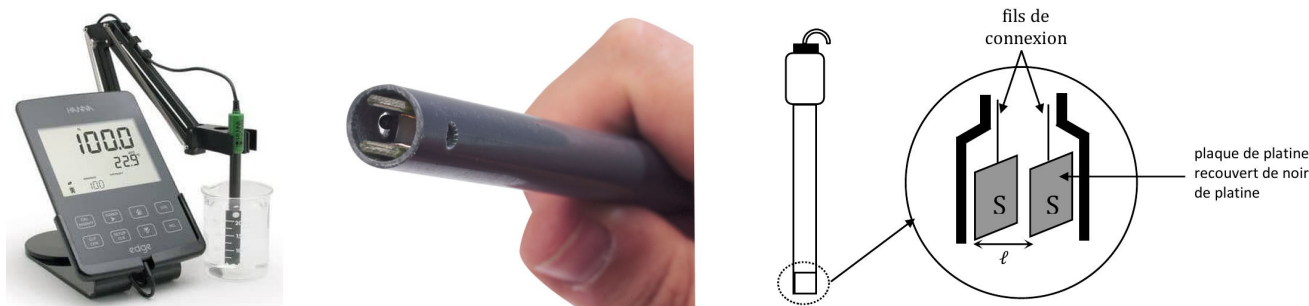


Figure 4 – Conductimétrie.

II.C.2 - Loi de Kohlrausch

La conductivité est liée aux concentrations des ions A_i par la **loi de Kohlrausch**,

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i [A_i]$$

où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion A_i .

Dimensionnellement : $[\lambda_i] = S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

⚠ **Attention !** Compte tenu de l'unité usuelle des conductivités molaires, les concentrations doivent être exprimées en $mol \cdot m^{-3}$ pour être cohérent dans les unités.

⚠ **Attention !** Ne pas oublier les ions spectateurs, qui contribuent à la conductivité de la solution.

Remarque : Les conductivités molaires ioniques sont parfois données par unité de charge, avec des notations comme $\lambda_{\frac{1}{3}Al^{3+}}$. Il faut alors multiplier par la charge de l'ion pour déterminer la conductivité molaire ionique totale,

$$\lambda_{Al^{3+}} = 3 \lambda_{\frac{1}{3}Al^{3+}}.$$

Utiliser une conductivité par unité de charge permet théoriquement de mieux comparer les ions entre eux ... mais s'avère surtout piégeux et contre-productif pour nous.

II.C.3 - Conductivité corrigée

Q

Si le volume prélevé V_p de solution titrée est faible, la dilution liée au volume V de solution titrante ajouté depuis la burette n'est pas négligeable. La courbe de titrage représente alors la **conductivité corrigée**, définie par

$$\sigma' = \frac{V_p + V}{V_p} \sigma.$$

Remarque : une autre méthode consiste à ajouter un « grand volume » d'eau distillée à la solution titrée, afin de pouvoir négliger la dilution.

M

Application 1 : Titrage suivi par conductimétrie

corrigé p. 14

On dose un prélèvement de volume V_p d'une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration C_0 inconnue par de la soude à concentration C .

Données : conductivités molaires ioniques ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

HO^-	Na^+	CH_3COO^-
19,0	5,0	4,1

1 - Exprimer la conductivité σ et la conductivité corrigée σ' en fonction du volume V de soude versé. On distinguera les cas $V \geq V_E$, et on pourra s'appuyer sur le tableau d'avancement de la page 6.

2 - Représenter l'allure de la courbe de titrage $\sigma' = f(V)$. Comment repérer l'équivalence ?

⇒ Généralisation :

R



La conductivité corrigée évolue de manière affine par morceaux au cours d'un titrage conductimétrique. L'équivalence correspond au volume pour lequel il y a rupture de pente.

↪ *avantage* : tous les points de mesure servent à déterminer les segments de droite, et il n'est donc pas nécessaire de resserrer les mesures au voisinage de l'équivalence.

III - Titrages en deux étapes

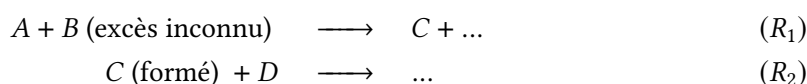
Q

Problématique : Lors du dosage de milieux complexes (agroalimentaire, pharmacie, etc.), il est parfois difficile d'identifier une réaction de titrage satisfaisant à tous les critères de quantitativité, de cinétique rapide, et de spécificité pour ne doser qu'une seule espèce. Par exemple, certaines espèces redox ne réagissent jamais de manière suffisamment rapide pour qu'un titrage simple soit envisageable. On peut alors réaliser un titrage en deux étapes : dans une première étape on fait réagir le réactif titré A avec une autre espèce B apportée en excès, selon une réaction spécifique, quantitative, mais potentiellement lente, et on réalise ensuite le titrage à proprement parler de l'état final de la première étape.

III.A - Titrage indirect ou par déplacement

Q

Principe : la deuxième étape consiste à titrer l'un des produits de la première.



Exploiter l'équivalence de (R_2) permet de déterminer la quantité n_C formée par (R_1) , et comme A est limitant, un bilan de matière sur la réaction (R_1) permet d'en déduire la quantité de matière n_A initialement présente.

Application 2 : Titration indirect de l'eau de Javel

corrigé p. 14

M

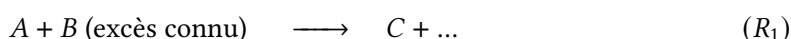
On fait réagir un volume V_0 d'une solution d'eau de Javel contenant des ions hypochlorite ClO^- (couple redox ClO^-/Cl^-) de concentration C_0 inconnue avec un excès d'iodure de potassium (couple I_2/I^-). On dose ensuite le diiode formé au cours de la première réaction par une solution de thiosulfate de sodium (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration C connue.

Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration C_0 en fonction du volume équivalent V_E .

III.B - Titration en retour ou par excès

Principe : la deuxième étape consiste à titrer l'excès de réactif B restant à l'issue de la première.

Q



Exploiter l'équivalence de (R_2) permet de déterminer la quantité n_B restante à l'issue de (R_1) , et comme A est limitant, un bilan de matière sur la réaction (R_1) permet d'en déduire la quantité de matière n_A initialement présente.

Application 3 : Titration en retour du calcium

corrigé p. 15

M

On prélève un volume V_0 d'une solution contenant des ions Ca^{2+} de concentration C_0 inconnue, que l'on fait réagir avec un volume V' d'une solution d'oxalate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) apportée en excès à la concentration C' , ce qui forme un précipité d'oxalate de calcium $\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)}$. Après avoir éliminé le précipité par filtration, on titre l'excès d'ions oxalate restant dans le milieu par une solution de permanganate de potassium à la concentration C (couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration C_0 en fonction du volume équivalent V_E .

Remarque culturelle : Cette méthode historique de dosage du calcium était utilisée pour des dosages de liquides biologiques, nécessairement complexes (lait, urine). La problématique n'est alors pas tant la cinétique que la difficulté d'identifier une réaction qui cible spécifiquement les ions calcium. Bien que rapide, la première réaction de précipitation ne peut pas être utilisée comme réaction de titrage, car l'équivalence correspondrait à la fin de la formation du précipité, ce qui n'est pas simple à repérer.

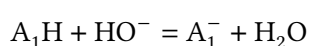
IV - Titrages compétitifs

Problématique : Il n'est pas toujours possible d'identifier une unique réaction de titrage, par exemple lors du titrage de mélanges d'acides ou plus encore de polyacides. Dans ce cas, les différentes réactions de titrage pouvant avoir lieu sont dites **compétitives**. On se limite dans cette partie aux titrages acido-basiques, mais des notions analogues existent pour n'importe quel type de réaction de titrage.

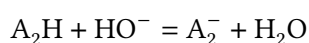
Q

IV.A - Titrages successifs ou simultanés

Nous allons démontrer les résultats sur l'exemple de principe du titrage d'un mélange de deux acides faibles en concentrations C_1 et C_2 inconnues par une solution de soude de concentration C . Les deux réactions pouvant avoir lieu s'écrivent



$$K_1 = \frac{K_{a1}}{K_e} > 10^4$$



$$K_2 = \frac{K_{a2}}{K_e} > 10^4$$

Ordre des réactions : supposons $pK_{a1} < pK_{a2}$, donc $K_{a1} > K_{a2}$.

Pour un volume V quelconque de soude versée, on a d'après la LAM

$$[\text{HO}^-] = \frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{A}_1\text{H}]K_1} = \frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{A}_2\text{H}]K_2} \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{A}_1\text{H}]} = \frac{K_1}{K_2} \frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{A}_2\text{H}]} > \frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{A}_2\text{H}]}$$

La réaction (1) est donc toujours plus avancée que la réaction (2).

Espace 6

R



Lorsqu'il y a compétition entre deux réactions,
la plus avancée est toujours celle de plus grande constante d'équilibre
lorsque les réactions sont écrites avec le même nombre stœchiométrique pour le réactif commun.

Dans le contexte d'un titrage, on dit qu'elle a lieu en premier,
c'est-à-dire pour un volume de titrant versé plus faible.

⚠⚠⚠ **Attention !** Ne pas oublier la condition sur le nombre stœchiométrique du réactif commun, systématique ou presque en acido-basicité mais pas du tout en oxydoréduction.

Simultanéité ou succession : les deux réactions entrant en compétition sont dites **successives** si la première est terminée avant que la deuxième ne commence, et **simultanées** sinon.

Q

- qualitativement, si les titrages sont successifs alors il existe un intervalle de valeurs de V volume de titrant versé pour lequel la première réaction est terminée et la seconde pas encore commencée ;
- graphiquement, deux titrages successifs entraînent la présence de deux sauts de pH bien distincts sur la courbe de titrage, alors que deux titrages simultanés ne font apparaître qu'un seul saut de pH une fois les deux réactions terminées ;
- quantitativement, on prend comme critère

$$\frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{A}_1\text{H}]} > 99 \simeq 100 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{A}_2\text{H}]} < \frac{1}{100}$$

ce qui signifie que plus de 99 % du A_1H et moins de 1 % du A_2H initialement présents ont réagi.

Critère de succession : D'après ce qui précède,

$$\frac{[\text{A}_1^-]/[\text{A}_1\text{H}]}{[\text{A}_2^-]/[\text{A}_2\text{H}]} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

Pour que les titrages soient successifs, il faut donc avoir

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} > 10^4 \quad \text{soit} \quad pK_{a2} - pK_{a1} > 4.$$

Espace 7

Remarque : Attention à ne pas mal interpréter le résultat ci-dessus. Il indique que le rapport entre $[A_1^-]/[A_1H]$ d'une part et $[A_2^-]/[A_2H]$ d'autre part conserve la même valeur tout au long du titrage, indépendante du volume de soude versé. En revanche, cela n'indique rien sur le fait que la première réaction soit terminée et/ou que la deuxième n'ait pas démarrée. Par exemple, en fin de titrage la réaction (2) est effectuée à 99 % : on a donc $[A_2^-]/[A_2H] = 99$, et l'égalité signifie simplement que l'on aura

$$\frac{[A_1^-]}{[A_1H]} = 99 \frac{K_{a1}}{K_{a2}}.$$

⇒ Généralisation :

Deux titrages peuvent être considérés successifs lorsque le rapport des constantes d'équilibre écrites avec le même nombre stœchiométrique pour le réactif commun est supérieur à 10^4 .

Dans le cas d'un mélange d'acide ou de base, ce critère est équivalent à une différence des pK_a des couples impliqués supérieure à 4.

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Ne pas oublier la condition sur le nombre stœchiométrique.

IV.B - Application : titrage d'un mélange d'acides

Application 4 : Titrage d'un mélange d'acides faibles

corrigé p. 15

On titre $V_0 = 10$ mL d'un mélange d'acide éthanique à la concentration C_1 et de chlorure d'ammonium à la concentration C_2 par de la soude à la concentration $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $pK_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

- 1 - Écrire les équations des titrages compétitifs. Sont-ils successifs ou simultanés ?
- 2 - En déduire les concentrations C_1 et C_2 .
- 3 - Représenter l'allure qualitative de la courbe de suivi conductimétrique du titrage, sachant que tous les ions ont approximativement la même conductivité molaire, sauf HO^- pour qui elle est nettement supérieure.

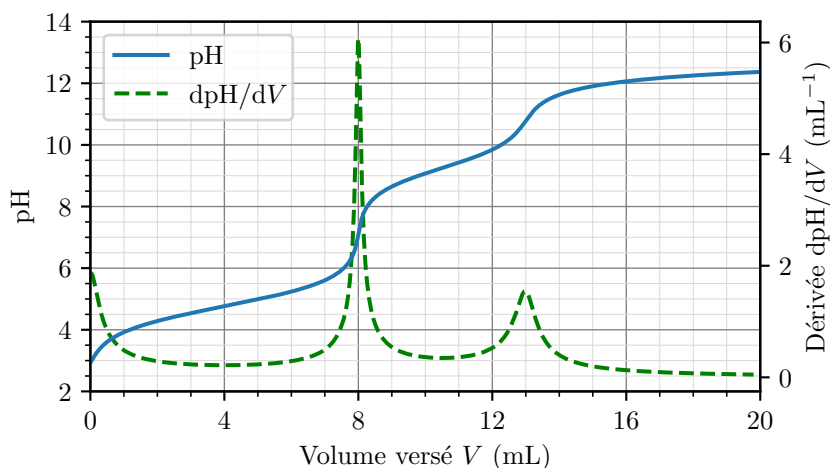


Figure 5 – Courbe de suivi pH-métrique du titrage d'un mélange d'acides faibles.

Remarque : Le caractère successif des deux titrages peut également se vérifier à partir des courbes de distribution, calculées numériquement sur la figure 6. On constate bien que le pourcentage de CH_3COOH restant est quasi-nul lorsque commence le second titrage, c'est-à-dire lorsque le pourcentage de NH_4^+ commence à diminuer une fois passé le premier saut de pH.

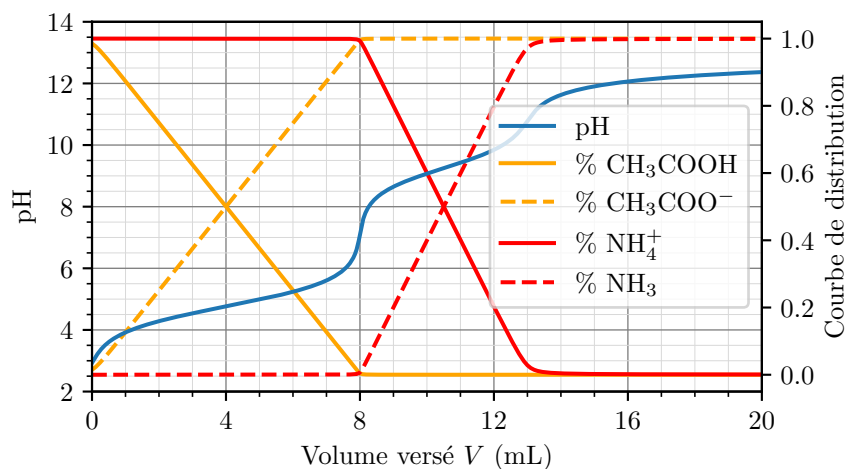


Figure 6 – Distribution des espèces lors du titrage d'un mélange d'acides.

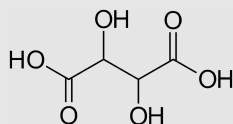
IV.C - Application : titrage d'un diacide

Le titrage d'un polyacide ou d'une polybase se formalise de manière analogue, si ce n'est que le deuxième acide noté précédemment « A_2H » correspond à la première base notée « A_1^- ». Les deux acidités sont titrées simultanément ou successivement selon le même critère sur les pK_a .

M

Application 5 : Titrage d'un diacide

corrigé p. 16



L'acide tartrique est un additif alimentaire (E334) couramment utilisé comme antioxydant et régulateur de pH. Il s'agit d'un diacide noté symboliquement H_2T , dont les pK_a valent 3,0 et 4,3. On titre un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'acide tartrique de concentration inconnue C_0 par de la soude à la concentration $C = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe de suivi pH-métrique du titrage est représentée figure 7.

- 1 - Écrire les deux réactions de titrage.
- 2 - La courbe de suivi pH-métrique ne fait apparaître qu'un unique saut de pH. Expliquer l'observation.
- 3 - Identifier l'espèce dérivée de l'acide tartrique prédominante à l'équivalence. Déterminer la concentration C_0 .

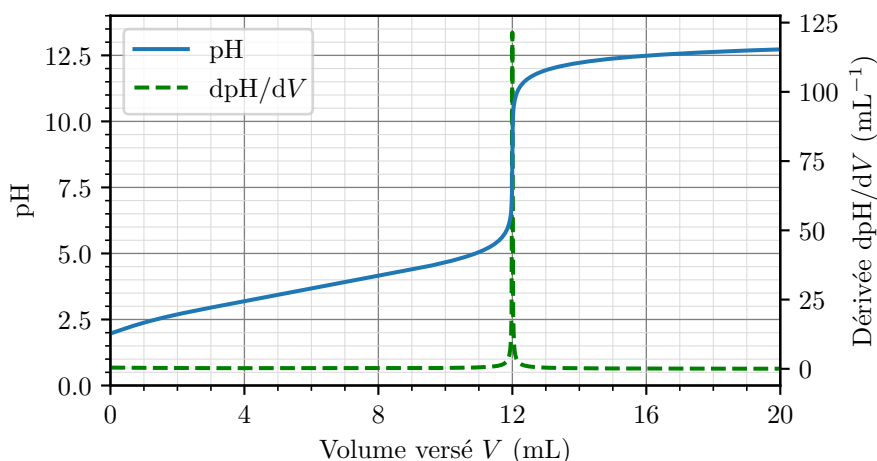


Figure 7 – Courbe de suivi pH-métrique du titrage d'un diacide.

Remarque : Ici encore, le caractère simultané des deux titrages peut s'observer à partir des courbes de distribution représentées figure 8 : à aucun moment du titrage l'acide tartrique ne se trouve uniquement sous forme HT^- .

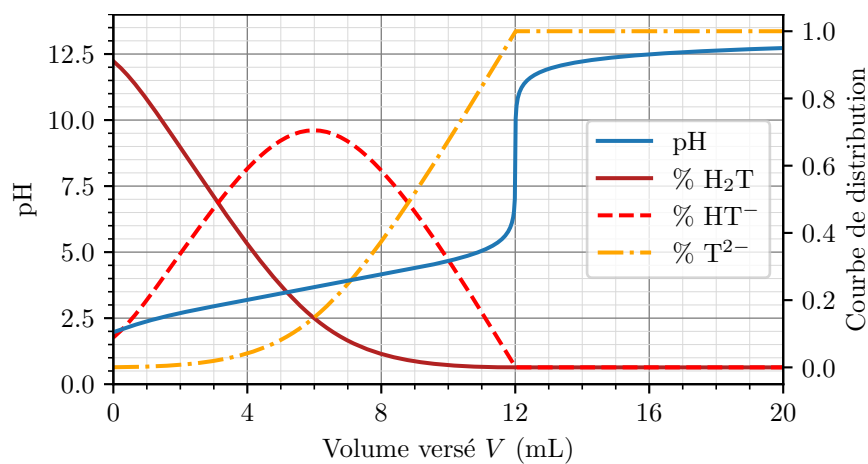


Figure 8 – Distribution des espèces lors du titrage d'un diacide.

Éléments de correction des applications de cours

Ces corrections sont parfois incomplètes, et presque toujours moins détaillées que ce qui est présenté en classe.
Vos notes de cours sont donc l'outil à privilégier pour les travailler, davantage que le présent document.

Application 1 : Titration suivie par conductimétrie énoncé p. 8

1 Avant l'équivalence : Na^+ s'accumule, A^- se forme progressivement et HO^- absent, donc

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \frac{CV}{V + V_p} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{CV}{V + V_p},$$

la courbe de conductivité corrigée est donc une droite linéaire

$$\sigma' = \lambda_{\text{Na}^+} \frac{CV}{V_p} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{CV}{V_p} = \frac{(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})C}{V_p} V$$

Remarque : On néglige ici les ions H_3O^+ et CH_3COO^- initialement présents dans la solution en raison de la dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau, ce qui est justifié car il s'agit d'une réaction peu déplacée au contraire de la réaction de titrage qui est quantitative. L'effet est sensible sur le pH qui est logarithmique vis-à-vis des concentrations, mais pas sur la conductivité qui est linéaire.

Après l'équivalence : Na^+ et HO^- s'accumulent, A^- est présent en quantité constante, donc

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \frac{CV}{V + V_p} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \frac{CV_E}{V + V_p} + \lambda_{\text{HO}^-} \frac{C(V - V_E)}{V + V_p}$$

la courbe de conductivité corrigée est donc une droite affine

$$\sigma' = \frac{(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})C}{V_p} V + \frac{(\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-})CV_E}{V_p}.$$

2 Les deux droites se coupent pour $V = V_E$, ce qui permet de déterminer l'équivalence avec précision, voir figure 9.

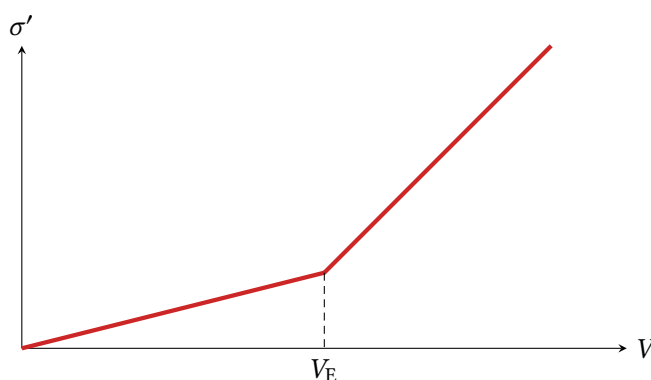
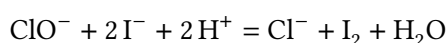
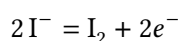
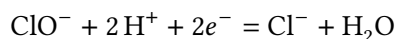


Figure 9 – Courbe de titrage conductimétrique.

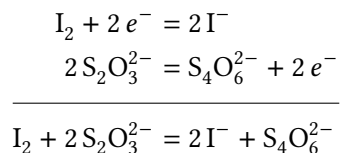
Application 2 : Titration indirect de l'eau de Javel énoncé p. 9

Première réaction : totale mais lente



Remarque : Cette écriture est « stœchiométriquement correcte », mais pas chimiquement, car elle a en réalité lieu en milieu basique ... comme ça ne change rien pour la suite, inutile de s'en soucier ici.

Deuxième réaction : totale et rapide



Exploitation : La première réaction permet de former une quantité de matière n_f de diiode, dont on voit sur l'équation bilan (on peut aussi le montrer avec un tableau d'avancement) qu'elle est égale à la quantité de matière initiale $C_0 V_0$ en ions ClO^- . La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière : à l'équivalence,

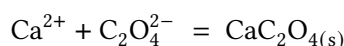
$$\frac{C_0 V_0}{1} = \frac{C V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

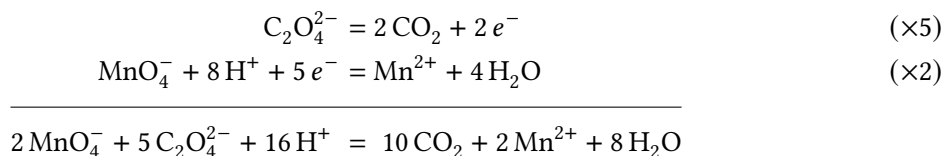
$$C_0 = \frac{V_E}{2 V_0}.$$

Application 3 : Titration en retour du calcium énoncé p. 9

Première réaction :



Deuxième réaction : dosage du $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ restant.



Exploitation :

► à l'issue de la première étape, il reste dans le milieu

$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-},r} = C' V' - C_0 V_0$$

► équivalence de la deuxième étape :

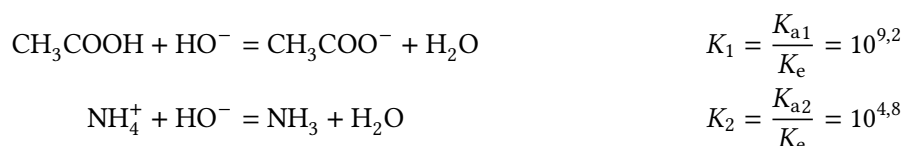
$$\frac{C V_E}{2} = \frac{C' V' - C_0 V_0}{5}$$

► conclusion :

$$C_0 V_0 = C' V' - \frac{5}{2} C V_E.$$

Application 4 : Titration d'un mélange d'acides faibles énoncé p. 11

1 Réactions de CH_3COOH et NH_4^+ avec HO^- :



On a $\Delta pK_a = 4,4$ donc les deux titrages sont successifs. C'est l'acide éthanique qui est titré en premier puisque $pK_{a1} < pK_{a2}$.

- 2 Exploitation du premier titrage : première équivalence pour $V_{E1} = 8 \text{ mL}$,

$$C_1 V_0 = C V_{E1} \quad \text{donc} \quad C_1 = \frac{C V_{E1}}{V_0} = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exploitation du second titrage : la soude réagissant avec NH_4^+ est uniquement celle ajoutée à partir de la première équivalence, le volume utile au second titrage est donc $V_{E2} - V_{E1}$. Ainsi,

$$C_2 V_0 = C(V_{E2} - V_{E1}) \quad \text{donc} \quad C_2 = \frac{V_{E2} - V_{E1}}{V_0} C = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

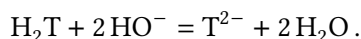
- 3 ▶ Pour $V < V_{E1}$, CH_3COOH est progressivement remplacé par CH_3COO^- et on ajoute Na^+ : davantage d'ions donc la conductivité augmente.
 ▶ Pour $V_{E1} < V < V_{E2}$, NH_4^+ est progressivement remplacé par NH_3 et on ajoute Na^+ : quantité d'ions constante donc la conductivité varie peu (en pratique elle diminue légèrement car $\lambda_{\text{NH}_4^+} > \lambda_{\text{Na}^+}$).
 ▶ Pour $V > V_{E2}$, on ajoute HO^- et Na^+ et il n'y a plus de réaction, la conductivité augmente donc fortement.

Application 5 : Titration d'un diacide énoncé p. 12

- 1 Titration des deux acidités :



- 2 $\Delta pK_a < 4$ donc les deux réactions sont simultanées, ce qui explique qu'un seul saut de pH soit observable.
 3 Avec un diagramme de prédominance, on voit que c'est T^{2-} qui est prédominante pour $\text{pH} = \text{pH}_E \approx 9$: les ions HO^- versés ont permis d'arracher un proton à H_2T , formant HT^- , puis d'arracher un second proton à HT^- pour former T^{2-} . Ainsi, tout se passe comme si chaque H_2T avait réagi avec deux HO^- pour former T^{2-} et deux H_2O :



⚠⚠⚠ **Attention !** Ce n'est pas l'équation de réaction, mais uniquement un moyen d'interpréter le bilan de matière à l'équivalence ou après. Avant, des ions HT^- sont présents dans le milieu, contrairement à ce qu'indique cette « équation ».

- 4 On en déduit

$$C_0 V_0 = \frac{C V_E}{2} \quad \text{d'où} \quad C_0 = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$