

Chapitre

Titrages



Définition 0.1 : Dosage

Détermination de la concentration d'une espèce

6.1 Réalisation d'un titrage

6.1.1 Principe

On étudie la réaction de titrage $aA + bB + cC = dD + eE$ avec C en excès. On cherche à déterminer la concentration de A (introduit dans le becher le plus souvent et appelé prise d'essai), on le titre.



Proposition 1.1 : Caractérisation d'une réaction de titrage

Elle est quasi-totale, rapide et unique



Proposition 1.2 : Relation à l'équivalence

$$\frac{n(A)_0}{a} = \frac{n(B)_{aj}}{b}$$



Influence de l'addition d'eau dans le becher

Aucune influence sur la valeur du volume équivalent V_e mais aplattit la courbe et la rend moins précise

6.1.2 Repérage de l'équivalence par pH-métrie

On utilise le plus souvent un acide fort ou une base forte.

Méthode graphique

Méthode des tangentes : repérage du milieu du saut. (OK pour AF+BF)

Méthode des physiciens : On trace les tangentes au plats, avant et après l'équivalence puis on trace les perpendiculaires aux 2 tangentes. On trouve le milieu des 2 droites, puis on trace la droite liant les 2 points

Méthode de la dérivée : on prend le milieu du pic.

6.1.3 Repérage par indicateur coloré



Définition 1.1 : Indicateur coloré acidobasique

Espèce acido-basique dont la forme acide et basique ont des couleurs différentes.

On choisit l'indicateur coloré pour que sa zone de virage contiennent le pH d'équivalence

6.2 Titrage d'un monoacide

6.2.1 Titrage d'un monoacide fort par base forte

Plus l'acide est dilué, plus l'amplitude du saut est faible



Concentration

On ne peut pas doser par titrage un AF avec $c_0 \leq 10^{-4}$

6.2.2 Titrage d'un monoacide faible

**Forme de la courbe**

Si la courbe n'est pas plate près de $v=0$, c'est un acide faible

La dilution aplatit la courbe de titrage mais seulement après l'équivalence seulement.

Plus le pK_A augmente, plus la courbe est aplatit avant le V_e . La constante de réaction diminue et l'amplitude du saut diminue.

Plus l'amplitude du saut est faible, moins la réaction de titrage est favorisée.

6.3 Solution tampon

**Définition 3.1**

C'est une solution dont le pH varie peu.

**Composition**

Il s'agit d'un acide faible et sa base faible conjuguée dans des proportions semblables. La solution fonctionne à $V_e/2$. Le pK_A du couple doit être le plus proche possible du pH que l'on souhaite obtenir. Les propriétés du tampon sont conservées autour de $pK_a - 1$ et $pK_A + 1$.

6.4 Titrage d'un polyacide

6.4.1 Condition de séparation des acidités

Diagramme de distribution : H_2A : le premier, HA^- , le second et A^{2-} le dernier.

Si l'écart de pK_A est trop faible, on ne peut apercevoir le saut du premier changement de dosage.

**Écart**

2 acidités sont dosés séparément si la différence de pK_A est d'au moins 4.

On peut trouver l'acidité dosée avec le pH.

**Exemple**

Pour un $pK_{A1} = 4$ et un $pK_{A2} = 6$, si $pH(E) = 9$, Espèce prépondérante est A^{2-} et l'équation est donc $H_2A + 2HO^- = A^{2-} + 2H_2O$

6.4.2 Choix du saut à exploiter

Dans le cas, où les 2 acides sont dosés séparément, il faut choisir quelle équivalence choisir.

**Exemple**

Pour E_1 : $H_2A + HO^- = HA^- + H_2O$.

Pour E_2 : $H_2A + 2HO^- = A^{2-} + 2H_2O$

Les 2 donnent le même résultat et on remarque que $V_{e2} = 2V_{e1}$.

Le résultat le plus précis correspond à la pente la plus grande.

6.5 Exemples

6.5.1 Titrages successifs

mélange AcOH et NH_4Cl par de la soude

- On titre un mélange de AcOH (C_1 , $pK_{A1} = 4,8$) et NH_4Cl (C_2 , $pK_{A2} = 9,2$) (bécher, Vo) avec NaOH de concentration C_B .
- La différence de pK_A est bien supérieure à 4, donc les 2 espèces seront titrés séparément.

- On remarque que NH_4Cl se dissout pour donner NH_4^+ et Cl^- .
- En plaçant les couples $AcOH/AcO^-$ et NH_4^+/NH_3 sur un diagramme de prédominance, on identifie la première RP, puis la deuxième, quand tout le AcOH est consommé.

Les 2 RP sont donc

1. $AcOH_{(aq)} + OH_{(aq)}^- \rightarrow ACO_{(aq)}^- + H_2O_{(l)}$
2. $NH_{4(aq)} + HO_{(aq)}^- \rightarrow NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$

L'eau étant le solvant, elle est toujours considérée en excès, et on ne cherche pas à calculer sa concentration. Pour des questions de mise en page, elle n'apparaît pas dans le tableau

RP1	$AcOH_{(aq)}$	$OH_{(aq)}^-$	$ACO_{(aq)}^-$	$K_1 = \frac{K_{a1}}{K_e} = 10^{9.2}$
$V = 0$	$C_B \times V_{eq1}$	0	0	$pH = \frac{1}{2}(pk_{a1} - \log(\frac{C_B \times V_{eq1}}{V_T}))$
$0 < V < V_{eq1}$	$C_B \times (V_{eq1} - V)$	0	$C_B \times V$	$pH = pk_{a1} + \log(\frac{C_B \times V}{C_B \times (V_{eq1} - V)})$
$V = V_{eq1}$	0	0	$C_B \times V_{eq1}$	$pH = \frac{1}{2}(pk_{a1} + pK_{a2} + \log(\frac{C_B \times V_{eq1}}{C_B \times (V_{eq2} - V_{eq1})}))$
RP2	NH_4^+	HO^-	NH_3	$K_2 = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{4.8}$
$V = V_{eq1}$	$C_B(V_{eq2} - V_{eq1})$	0	0	$pH = \frac{1}{2}(pk_{a1} + pK_{a2} + \log(\frac{C_B \times V_{eq1}}{C_B \times (V_{eq2} - V_{eq1})}))$
$V_{eq1} < V < V_{eq2}$	$C_B(V_{eq2} - V)$	0	$C_B(V - V_{eq1})$	$pH = pk_{a2} + \log(\frac{C_B(V - V_{eq1})}{C_B(V_{eq2} - V)})$
$V = V_{eq2}$	0	0	$C_B(V_{eq2} - V_{eq1})$	$pH = \frac{1}{2}(14 + pka2 + \log(\frac{C_B(V_{eq2} - V_{eq1})}{V_T}))$
$V_{eq} < V$	0	$C_B(V - V_{eq2})$	$C_B(V_{eq2} - V_{eq1})$	$pH = 14 + \log(\frac{C_B(V - V_{eq2})}{V_T})$

- Si on avait dosé un diacide au lieu de 2 espèces acides, on aurait obtenu les mêmes relations de quantités de matière et de pH dans le tableau.
- Dans le cas d'un diacide, $V_{eq2} = 2 \times V_{eq1}$
- Justification des formules de pH
 1. Il n'y a que des acides faibles dans le milieu, donc le pH est imposé par l'acide faible le plus fort, ici ACOH.
 2. le pH est imposé par la solution tampon d'acide et base conjuguée.
 3. Le pH est imposé par le mélange de la base faible ACO- et de l'acide faible NH_4^+ .
 4. Le pH est imposé par le mélange de la base faible ACO- et de l'acide faible NH_4^+ .
 5. le pH est imposé par la solution tampon d'acide et base conjuguée.
 6. Il n'y a que des bases faibles dans le milieu, donc le pH est imposé par la base faible le plus forte, ici NH_3 .
 7. Le pH est imposé par la base forte du milieu, ici HO^-