

Révisions : Titrages acide-base et
titrages par précipitation

1 - COURBES SUIVI PH-METRIQUE.

Utilisation d'une sonde à $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$

P^r "V → ∞", pH tend vers 13
(pH solutions bases fortes à $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$)

sauf p^r cas ③, pH → 11. ⇒ courbe C ↔ 3

légende graphes

A	C
B	D

Les 3 solutions acides sont à la même concentration

⇒ + l'acide est fort, + le pH est faible
à même concentration

- ⇒ A ↔ 2 (acide chlorhydrique fort)
- B ↔ 4 (ammonium pKa ≈ 9)
- D ↔ 1 (acide sulfurique pKa ≈ 5)

On remarque que pour les acides faibles, on observe un léger arrondi initial lié au titrage des ions hydronium partiellement libérés par l'acide faible avant le début du titrage.

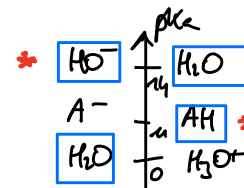
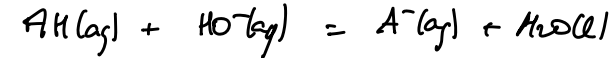
2. TITRAGE D'UN ACIDE TRÈS FAIBLE.

Analyse comparée

- pH-métrie : léger inflexion de la courbe mais pas de saut → inexploitable.
- cond-chimétrie : rupture de pente nette → exploitable.

à privilégier.

1) des 2 cas, la R^o support de titrage est la même.



$$K^o = 10^{pK(\text{base}) - pK(\text{acide})} = K_a / K_b \text{ ici}$$

$$K^o = 10^{14-11} = 10^3$$

suffisamment favorable pour servir de support à 1 titrage.

l'angle du saut n'a a priori rien à voir avec la valeur de la constante d'équilibre.

Inadaptation pH-métrie précisée ce

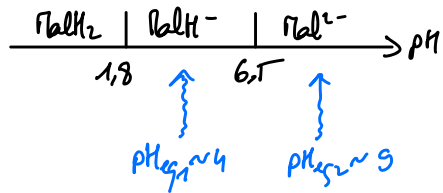
* avant de la demi-équivalence, $\text{pH} = \text{p}K_a = 11$

* loin après l'équivalence, $\text{pH} \rightarrow 14 + \log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c_0}\right) = 13$.

il se reste que 2 unités de pH entre $\frac{V_{eq}}{2}$ et $V \gg V_{eq}$.
⇒ impossibilité de générer 1 saut ample.

3. TITRAGE ET DIASTEREODIOMERIE.

I) Acide malique seul.



Entre $V=0$ et V_{eq1} , MalH_2 transformé en MalH^- par ajout de soude



↳ $K_1^0 = 10^{pK_2(\text{base}) - pK_1(\text{acide})} = 10^{6,1 - 1,8} = 10^{4,3}$

Relat équivalence $n_{\text{HO}^-}(0 \rightarrow V_{eq1}) = n_{\text{MalH}_2}$

$C_b V_{eq1} = n_{\text{MalH}_2} \rightarrow V_{eq1} = \frac{n_{\text{MalH}_2}}{C_b}$

Entre V_{eq1} et V_{eq2} , MalH^- transformé en Mal^{2-}



↳ $K_2^0 = 10^{7,5}$

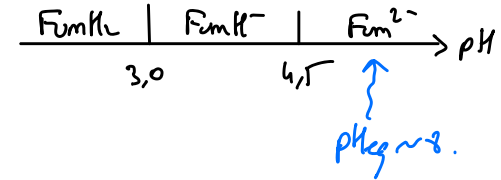
Relat équivalence $n_{\text{HO}^-}(V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}) = n_{\text{MalH}^-} = n_{\text{MalH}_2}$

$C_b(V_{eq2} - V_{eq1}) = n_{\text{MalH}_2}$

$V_{eq2} = V_{eq1} + \frac{n_{\text{MalH}_2}}{C_b}$

$V_{eq2} = 2 V_{eq1}$

II) Acide fumarique seul



Entre $V=0$ et V_{eq} , FumH_2 transformé en Fum^{2-} .



↳ $K^0 = \frac{K_1 K_2}{K_{a1} K_{a2}} = 10^{24,5}$ (soit $10^{10,75}$ car on a 1 proton échangé)

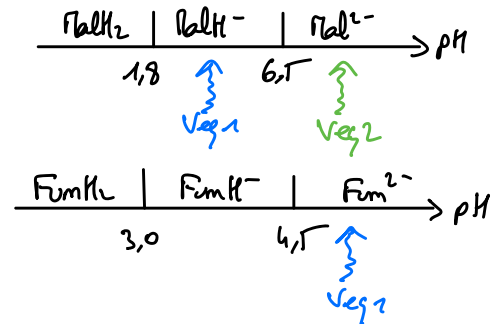
Δ pas de relat $10^{pK_2(\text{base}) - pK_1(\text{acide})}$ au job car il y a 2 H⁺ échangés ⇒ combinaison de 2 transferts de protons.

Relat à l'équivalence

$n_{\text{FumH}_2} = \frac{n_{\text{HO}^-}(0 \rightarrow V_{eq})}{2}$

$C_b V_{eq} = 2 n_{\text{FumH}_2}$

III) Mélange acides fumarique et malique.



0 → Veq1 : la 1^{ère} acidité de l'acide maléique
 et libérée mais les 2 acidités de l'acide
 fumarique le sont aussi.

$$n_{\text{HO}^-} (0 \rightarrow V_{\text{eq1}}) = n_{\text{MalH}_2} + 2n_{\text{FumH}_2}$$

$$C_b V_{\text{eq1}} = n_{\text{MalH}_2} + 2n_{\text{FumH}_2}$$

Veq1 → Veq2 la seconde acidité de l'acide
 maléique et libérée.

$$n_{\text{HO}^-} (V_{\text{eq1}} \rightarrow V_{\text{eq2}}) = n_{\text{MalH}_2}$$

$$C_b (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}}) = n_{\text{MalH}_2}$$

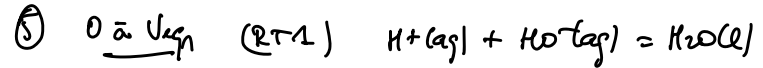
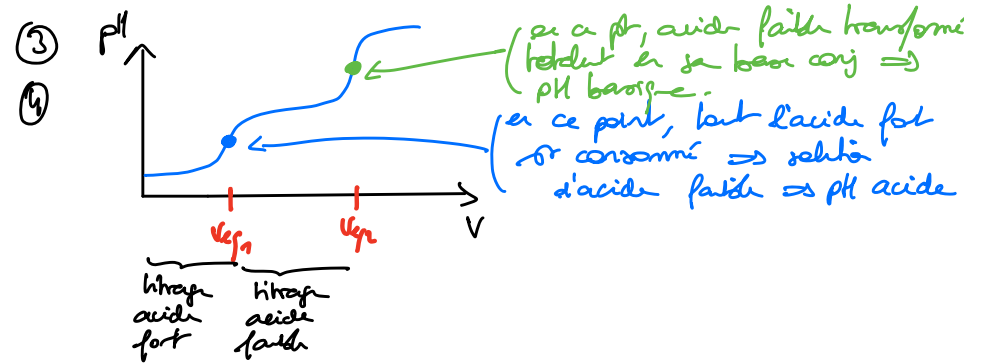
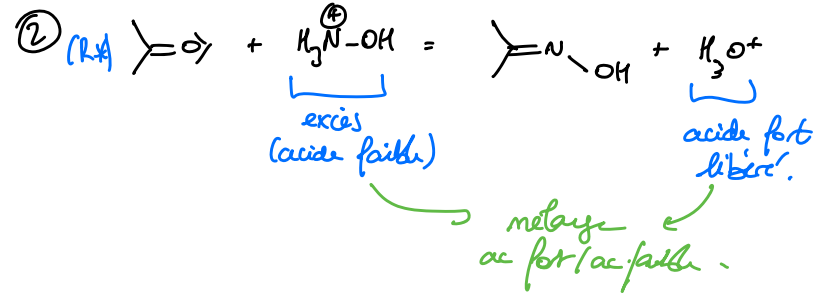
Conclusion

$$n_{\text{MalH}_2} = C_b (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}})$$

$$n_{\text{FumH}_2} = \frac{C_b}{2} (2V_{\text{eq1}} - V_{\text{eq2}})$$

Rq : la détermination de Veq1 est plutôt hasardeuse.
 En pratique, avec une échantillon discret de
 points de la courbe pH = f(V), on ne
 détecterait pas la 1^{ère} équivalence.

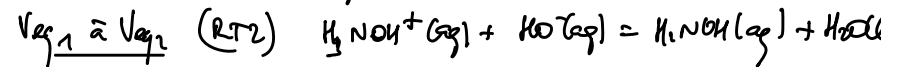
4 - TITRAGE MELANGE ACIDE FORT - ACIDE FAIBLE



$$n_{\text{HO}^-} (0 \rightarrow V_{\text{eq1}}) = n_{\text{H}^+} = n_{\text{proprement}}$$

Bilan (R.A.)

$$C_{\text{HO}^-} V_{\text{eq1}} = C_b V_0$$



$$n_{\text{HO}^-} (V_{\text{eq1}} \rightarrow V_{\text{eq2}}) = n_{\text{H}_2\text{NOH}} = n_0 - C_b V_0$$

$$C_{\text{HO}^-} (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}}) = n_0 - C_b V_0$$

Bilan (R.A.)

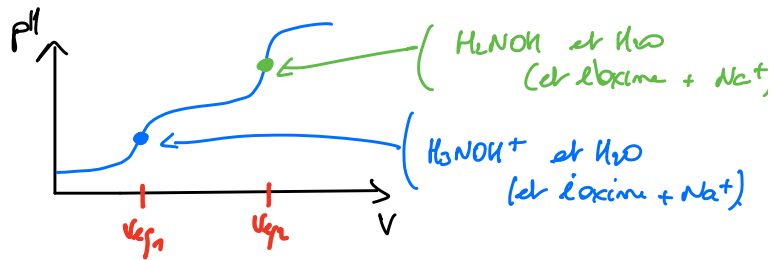
$$\Rightarrow C_{\text{NO}^-} - V_{\text{eq}_2} = n_0 \Rightarrow \boxed{C_{\text{NO}^-} = \frac{n_0}{V_{\text{eq}_2}} = 0,24 \text{ mol.l}^{-1}}$$

$$\text{or } \boxed{C_0 = \frac{C_{\text{NO}^-} - V_{\text{eq}_1}}{V_0} = n_0 \frac{V_{\text{eq}_1}}{V_0 V_{\text{eq}_2}} = 0,083 \text{ mol.l}^{-1}}$$

On vérifie bien que le chlorhydrate a bien été introduit en excès par rapport à la proprène

Accès au pK_a (H_3NOH^+ / H_2NOH)

On a identifié la situation p-bu-elle $[\text{H}_3\text{NOH}^+] = [\text{H}_2\text{NOH}]$



La moitié de l'ammonium a été convertie en amine

à $\frac{V_{\text{eq}_1} + V_{\text{eq}_2}}{2} \sim 14 \text{ mL}$ \rightarrow concentrations égaux

$\hookrightarrow \text{pH} = 6$

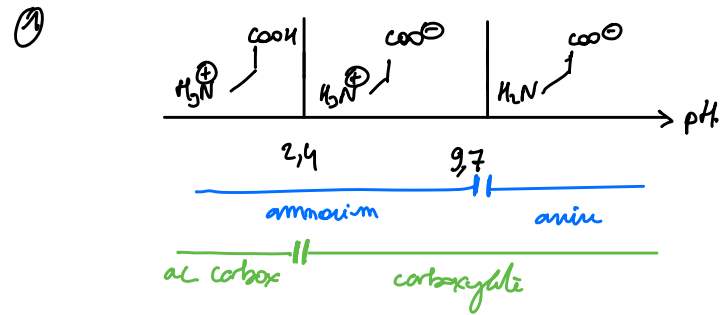
$\boxed{\text{pKa} = 6}$

⑥ Conductivité corrigée: $\sigma_{\text{corr}} = \sigma \frac{V_{\text{cat}}}{V_{\text{cont}}} = \sigma \times \frac{V_0 + V}{V_0}$

À raisonner à charge corrigée. (ou neutralité)

$0 \rightarrow V_{\text{eq}_1}$ H^+ remplacé par Na^+ : $\sigma \downarrow \downarrow$.
 $V_{\text{eq}_1} \rightarrow V_{\text{eq}_2}$ H_3NOH^+ remplacé par Na^+ : $\sigma \sim \text{cte}$
 $V > V_{\text{eq}_2}$ Na^+ et HO^- s'accumulent: $\sigma \uparrow \uparrow$.

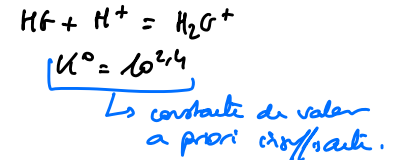
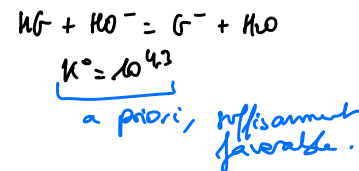
5- TITRAGE D'UN ACIDE AMINÉ



② Ampholyte et autre par compensation des 2 charges formelles \rightarrow forme zwitterion

$\text{pH d'une solution d'ampholyte} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) = 6,4$
 (voir deux révisions AB)

③ Dans les 2 cas, pH initial ~ 6

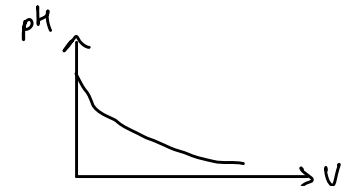
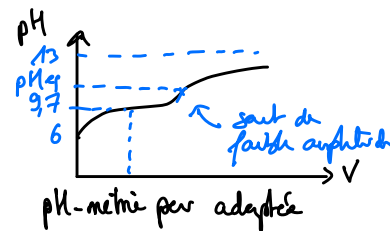


$\text{pH}_{\text{final}} = 13$

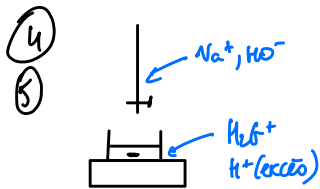
$\text{pH}_{\text{final}} = 1$

$\text{pH}_{\text{eq}_1} \sim 9,7$

$\text{pH}_{\text{eq}_2} \sim 2,4$



En le 1^{er} cas, $pH_{\text{équivalence}} \gg 10,7$ car la forme la plus basique doit prédominer largement par rapport à G^- .
 l'équivalence marque la fin du transfert de G^- en G^- ic



Aut titrage, conversion de G^- en H_2G^+ par l'acide chlorhydrique en excès.



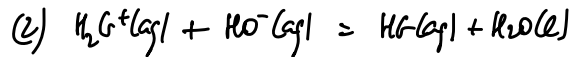
$K^0 = 10^{-4}$ mais l'excès d'acide permet de déplacer l'équilibre par convertir quasi totalement la G^- en H_3G^+ .

0 → V_{eq1} titrage de H^+ (excès) et de H_2G^+
 acide le + fort
 PREUVE : à V_{eq1}, pH ∈ domaine prédominance de H_2G^+

restant après (H)



$K_1^0 = 10^{-14}$



$K_2^0 = 10^{-4,6}$

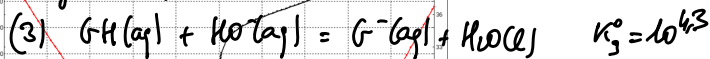
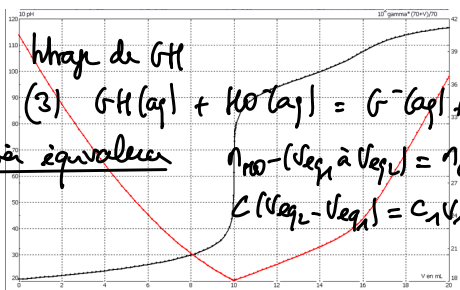
Relation à l'équivalence: $n_{HO^-} - (V_{eq1} - V_{eq1}) = n_{HO^-} - n_{H^+} + n_{HO^-} - n_{HG}$

$C V_{eq1} = (C_2 V_2 - C_1 V_1) + C_1 V_2$

$C V_{eq1} = C_2 V_2 \Rightarrow C = \frac{C_2 V_2}{V_{eq1}}$
 $C = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

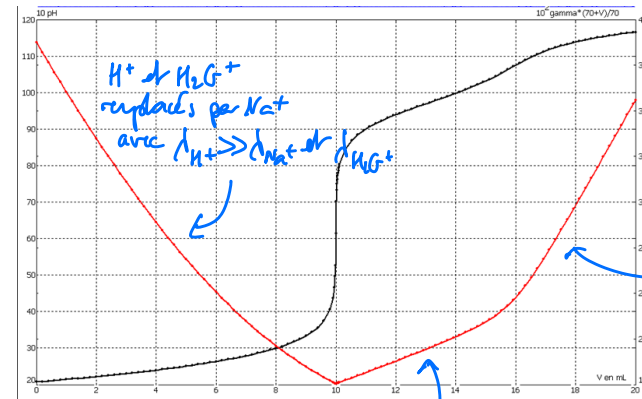
conductimétrie indispensable car equiv. indétectable par pH-métrie.

V_{eq1} → V_{eq2}



Relation équivalence: $n_{HO^-} - (V_{eq1} \text{ à } V_{eq2}) = n_{G^-}$

$C(V_{eq2} - V_{eq1}) = C_1 V_1 \Rightarrow C_1 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$



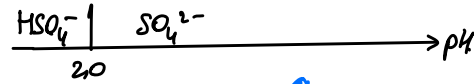
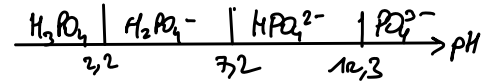
accumulation Na^+ et HO^-

↓ variation de $coef. d$
 car $d_{HO^-} \gg d_{G^-}$

accumulation Na^+ et G^-

6- UTILISATION D'INDICATEURS COLORES.

Diagrammes de prédominance



↑
virage
rot bromocristal

↑
virage phénolphthaléine

Mélange initial et jaune (domaine incolore par phénolphthaléine et jaune par rot de bromocristal)

0 → V_{eq1} Transformation H_3PO_4 en H_2PO_4^- et H_2SO_4 en SO_4^{2-}

$$n_{\text{HO}}(0 \rightarrow V_{eq1}) = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

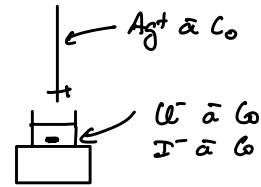
V_{eq1} → V_{eq2} Transformation H_2PO_4^- en HPO_4^{2-}

$$n_{\text{HO}}(V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}) = n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} C V_{eq1} = (C_2 + 2C_1) V_0 \\ C(V_{eq2} - V_{eq1}) = C_2 V_0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{cases} C_2 = C \frac{V_{eq2} - V_{eq1}}{V_0} \\ C_1 = \frac{C}{2} \frac{2V_{eq1} - V_{eq2}}{V_0} \end{cases}} \Rightarrow \begin{cases} C_1 = 0,019 \text{ mol.l}^{-1} \\ C_2 = 0,027 \text{ mol.l}^{-1} \end{cases}$$

7- TITRAGE MELANGE HALOGENURES.



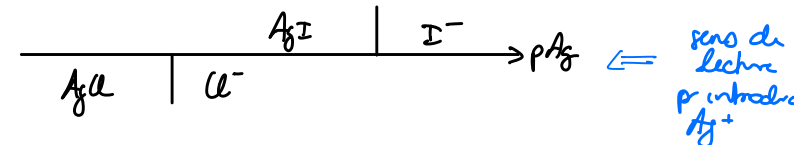
① Ajustement progressif d'ions argent

Conditions de précipitation : $[\text{Ag}^+] \geq \frac{K_s(\text{Co})}{[\text{X}^-]}$

$\text{pAg} \leq \text{p}K_s - \text{pX}$

AgCl : $\text{pAg} \leq 8,7$

AgI : $\text{pAg} \leq 15,1$



AgI se forme en premier. (dès que $[\text{Ag}^+] \geq 10^{-15,1} \text{ mol.l}^{-1}$ soit $8 \cdot 10^{-16} \text{ mol.l}^{-1}$)

② le point équivalent correspond à $\log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C_0}\right) = -8,7$
soit $\text{pAg} = 8,7$.

⇒ début de précipitation de AgCl.

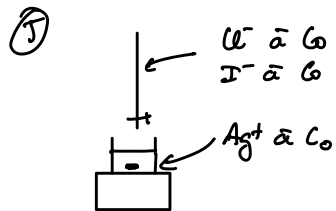
③ 0 → V_{eq1} : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{AgI}(\text{s}) \quad K^0 = \frac{1}{K_s(\text{AgI})} = 10^{16,1}$

V_{eq1} → V_{eq2} : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s}) \quad K^0 = \frac{1}{K_s(\text{AgCl})} = 10^{9,7}$

④ Equivalence 1 $n_{Ag^+}(0 \rightarrow V_{eq1}) = n_{I^-} = C_0 V_0$

Equivalence 2 $n_{Ag^+}(V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}) = n_{Cl^-} = C_0 V_0$

$$\begin{aligned} C V_{eq1} &= C_0 V_0 \\ C(V_{eq2} - V_{eq1}) &= C_0 V_0 \end{aligned} \Rightarrow \boxed{\begin{aligned} V_{eq1} &= V_0 = 10 \text{ mL} \\ V_{eq2} &= 2V_0 = 20 \text{ mL} \end{aligned}}$$



Cette fois-ci, ce sont les concentrations $[I^-]$ et $[Cl^-]$ qui sont progressivement augmentées.

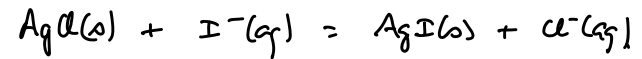
AgI précipite si $[I^-] \geq \frac{K_s(AgI)}{[Ag^+]} = 10^{-11,1} \text{ mol.l}^{-1}$
 $AgCl$ précipite si $[Cl^-] \geq \dots = 10^{-9,7} \text{ mol.l}^{-1}$

A priori, ces deux conditions sont vérifiées au départ car une goutte de solution titrée ($V_{goutte} \approx \frac{1 \text{ mL}}{20} = 50 \mu\text{l}$) permet d'atteindre des concentrations supérieures de:

$$[I^-]_{\text{goutte}} = [Cl^-]_{\text{goutte}} = \frac{C_0 V_{goutte}}{V_0 + V_{goutte}} \approx \frac{C_0}{V_0} V_{goutte} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$0 \rightarrow V_{eq1}$ les 2 solides sont formés (tant qu' Ag^+ et en excès de la titrée)

⑥ $V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}$ un des 2 solides est consommé (le plus soluble malgré la dispersion du donneur par le sel le + soluble, ici $AgCl$)



$$K^0 = \frac{K_s(AgCl)}{K_s(AgI)} = 10^{6,4}$$

⑦ V_{eq1} : $n_{I^-}(0 \rightarrow V_{eq1}) + n_{Cl^-}(0 \rightarrow V_{eq1}) = n_{Ag^+}$
 $C_0 V_{eq1} + C_0 V_{eq1} = C_0 V_0$

$$\boxed{V_{eq1} = \frac{C_0 V_0}{2C_0} = \frac{V_0}{2} = 5 \text{ mL}}$$

Tout se passe comme si on titrait le ions argent avec une solution de concentration double

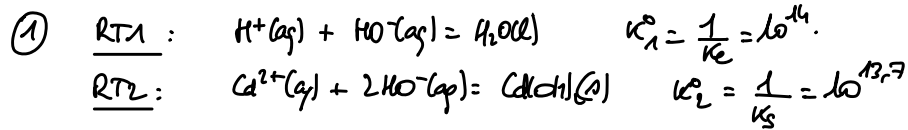
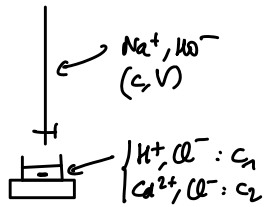
V_{eq2} : $n_{I^-}(V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}) = n_{AgCl}$ formé avant eq_{v1} .

$$C_0 (V_{eq2} - V_{eq1}) = \frac{C_0 V_0}{2}$$

$$\begin{aligned} V_{eq2} &= V_{eq1} + \frac{V_0}{2} \\ &= \frac{V_0}{2} + \frac{V_0}{2} \end{aligned}$$

$$\boxed{V_{eq2} = V_0 = 10 \text{ mL}}$$

8 - TITRAGE D'UN MELANGE.



⚠ ne pas comparer 2 constants d'équilibre si la stoechiométrie des réactions n'est pas comparable (ici, 1HO⁻ pr 2HO⁻ de RT1 et RT2)

⚠ ne pas comparer 2 constants d'équilibre si l'une est associée à 1 R° homogène et l'autre hétérogène.

RT1 n'a nécessité pas de cond° pr se réaliser : elle débute dès la 1^{ère} goutte de soude versée.

RT2 présente 1 cond° pr avoir lieu :

$$Ca(OH)_2 \text{ se forme si } [Ca^{2+}][HO^-]^2 \gg K_s [C^o]^2$$

$$\Rightarrow \left(\frac{K_e}{h}\right)^2 \gg \frac{K_s}{[Ca^{2+}]} \frac{1}{C^o}$$

$$\Rightarrow h \leq \left(\frac{K_e^2 [Ca^{2+}]}{K_s C^o}\right)^{1/2}$$

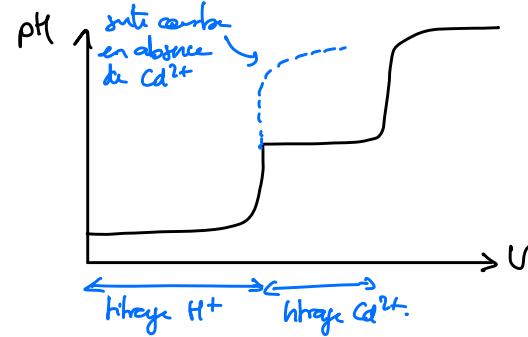
$$\boxed{pH \geq pK_e - \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} \log\left(\frac{[Ca^{2+}]}{C^o}\right)}$$

Exp) si $[Ca^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH \geq 8,1$

∀ $[Ca^{2+}] < 1 \text{ mol.l}^{-1}$, $pH_{\min} > 7$.

A la première équivalence, $pH = 7$ (concentrations totales H⁺ et HO⁻ pas excès en excès)

⇒ Ca(OH)₂ commence à se former après la 1^{ère} équivalence avec production d'1 point angulaire devant le saut de pH de la première équivalence



② Équivalence 1 $n_{HO^-} - (0 \rightarrow V_{eq1}) = n_{H^+} \Rightarrow C_1 = \frac{C_1 V_{eq1}}{V_0} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Équivalence 2 $\frac{n_{HO^-} - (V_{eq1} \rightarrow V_{eq2})}{2} = n_{Ca^{2+}} \Rightarrow C_2 = \frac{C_1 (V_{eq2} - V_{eq1})}{2 V_0} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

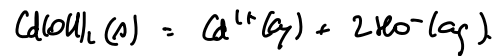
③ pH (1^{ère} equiv) = 7 en négligeant toute acidité des cations cadmiques

pH (pt angulaire) = $pK_e - \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} \log\left(\frac{C_2}{C^o}\right) = 7,8$. (cohérent avec)

pH (2^{ème} equiv) à la 2^{ème} équivalence, le milieu ne contient plus de précipité Ca(OH)₂ dans de l'eau.

Le pH est donc celui imposé par la solubilité de Ca(OH)₂ de l'eau pure

⚠ après equiv. 2, le pH devient imposé par la vers hydroxyde HO⁻ versés en excès



$$\dots \quad K_s = 4 \left(\frac{c_0}{c}\right)^3 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{3} \log\left(\frac{K_s}{4}\right)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_e - \frac{1}{3} \text{p}K_s - \frac{1}{3} \log(4) \\ \text{pH} &= 9,2 \end{aligned}}$$

léger décalage
avec la courbe
simulée.

④ Avant équivalence 1: H^+ remplacé par Na^+ : $d_{\text{H}^+} \gg d_{\text{Na}^+}$: $\sigma \downarrow \downarrow$

Entre Equiv 1 et Equiv 2: Cd^{2+} remplacé par 2Na^+ : $\sigma \downarrow$ t. peu.

on compare $d(\text{Cd}^{2+})$ à $2d(\text{Na}^+)$ conductivité

$$\text{avec } d(\text{Cd}^{2+}) = 2d\left(\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}\right)$$

↑
conductivité
ionique

↑
conductivité
ionique équivalente

ce qui revient à comparer $d\left(\frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}\right)$ à $d(\text{Na}^+)$

Apr. Equiv 2: accumulation de Na^+ et HO^- : $\sigma \uparrow \uparrow$.

