



Titrages acide-base et titrages par précipitation

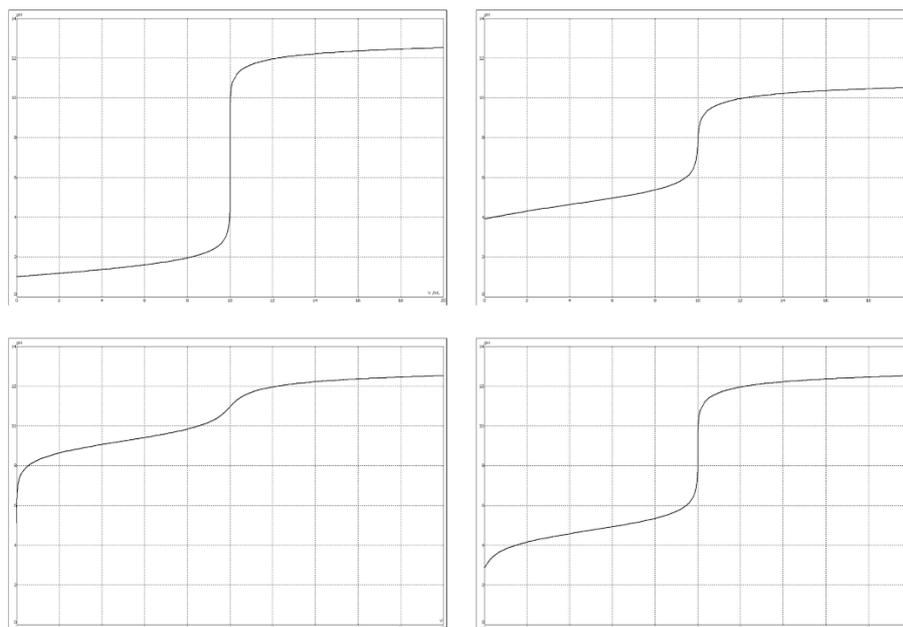
Quelques extraits de rapports « récents »

- Ne pas oublier qu'un saut peut en cacher un autre. **(Mines)**
- [On observe] l'incapacité des candidats à reconnaître la courbe de dosage pH-métrique d'un acide faible par une base forte. Nous rappelons que celui-ci commence par un saut apparent qui n'est pas une équivalence. **(Mines)**
- En ce qui concerne les titrages, ce sont surtout les titrages indirects qui posent quelques difficultés : le jury conseille aux candidats de décomposer, étape par étape, l'analyse des protocoles expérimentaux fournis de manière à mieux identifier les transformations successives et modéliser chacune par une réaction adaptée. **(Centrale)**
- La valeur cible d'un titrage n'est pas un volume équivalent mais une quantité de matière. Cet objectif ne peut être atteint qu'après l'écriture de la réaction support du titrage. **(Centrale)**
- Pour préparer un titrage, il faut partir du volume équivalent souhaité et non fixer une prise d'essai arbitrairement. **(ENS)**

1. Courbes de suivi pH-métrique de titrages acido-basiques

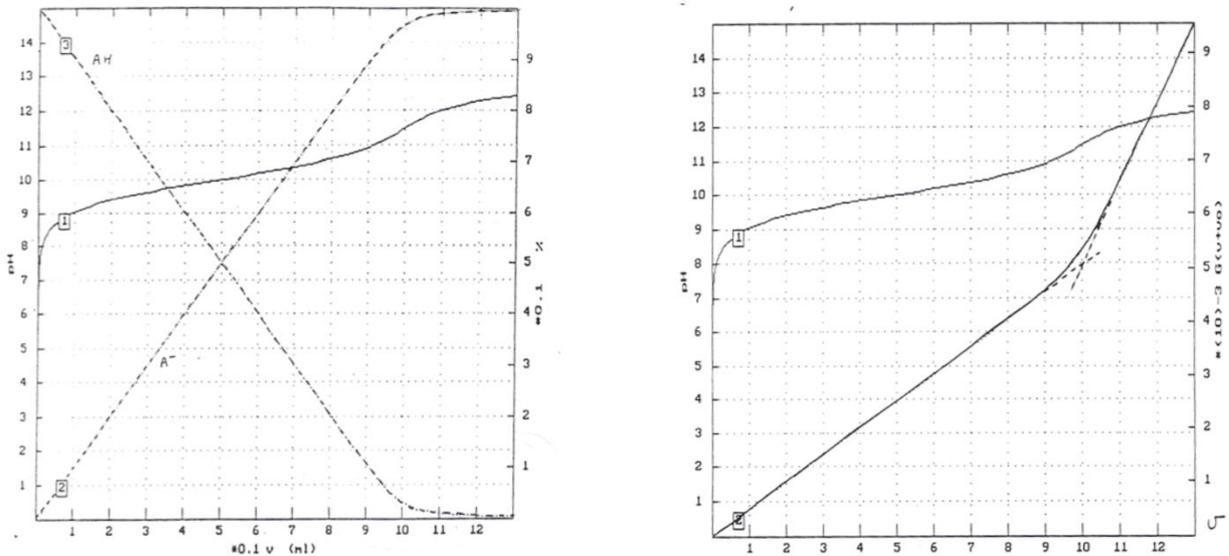
On donne ci-dessous plusieurs courbes de titrage, toutes tracées avec les mêmes échelles en abscisse et en ordonnée. Elles correspondent à quatre contextes de titrages acido-basiques. Attribuer chaque courbe au titrage associé.

1. Titration d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par une soude ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ;
2. Titration d'une solution d'acide chlorhydrique ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par une soude ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ;
3. Titration d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par une soude ($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ;
4. Titration d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par une soude ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



2. Titrage d'un acide très faible

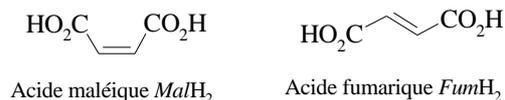
La courbe simulée du suivi pH-métrique du titrage d'un acide noté AH (couple AH/A⁻ de pK_a = 11) à la concentration c₀ = 10⁻¹ mol·L⁻¹ par de la soude molaire est reproduite ci-dessous. À gauche, les courbes de répartition sont superposées à ce graphique, à droite, c'est cette fois la courbe de suivi conductimétrique simulée (l'ordonnée est la conductance corrigée).



Quelle méthode privilégier pour détecter l'équivalence du titrage ? Aurait-on pu prévoir que l'autre méthode ne serait pas adaptée ? Justifier.

3. Titrage acido-basique et diastéréoisomérisie

Les acides maléique (noté *MalH*₂) et fumarique (*FumH*₂) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



I) Titrage de l'acide maléique seul

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique *MalH*₂ de concentration molaire c₀ inconnue à l'aide de soude de concentration molaire C = 0,100 mol·L⁻¹ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai V₀ = 0,100 L d'acide maléique est représentée **figure 7**.

- Tracer un diagramme de prédominance sachant que pK_{A1}(*MalH*₂/*MalH*⁻) = 1,8 et pK_{A2}(*MalH*⁻/*Mal*²⁻) = 6,5.
- Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire c₀.

II) Titrage de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique *FumH*₂ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée **figure 8**.

Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique sont pK_{A'1}(*FumH*₂/*FumH*⁻) = 3,0 et pK_{A'2}(*FumH*⁻/*Fum*²⁻) = 4,5. Interpréter cette courbe de titrage à partir d'un diagramme de prédominance.

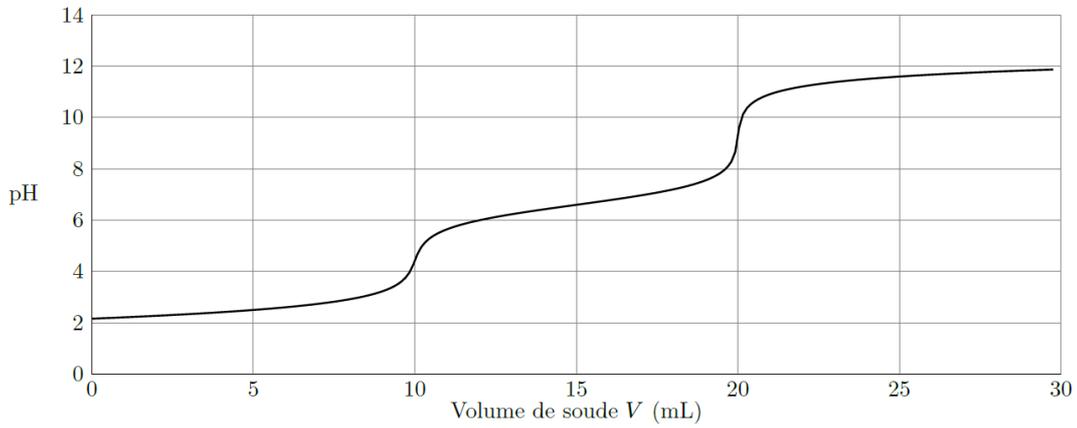


Figure 7 Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie

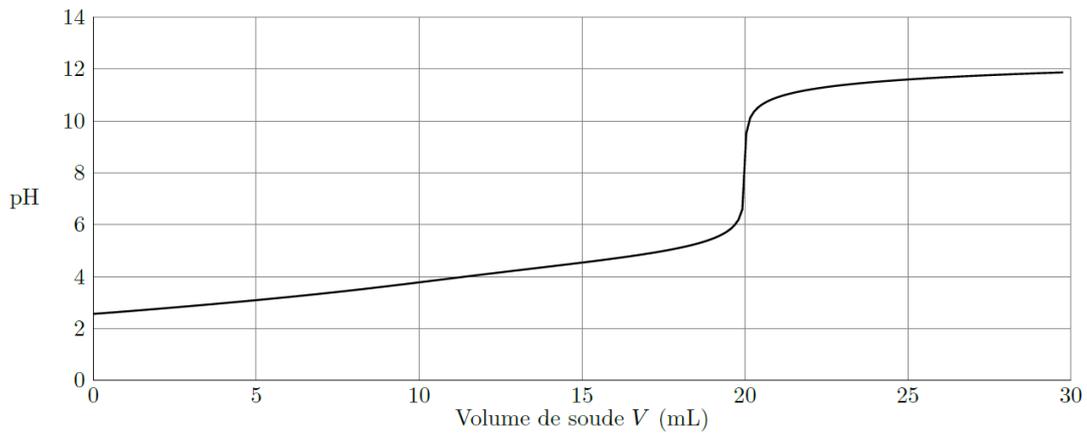


Figure 8 Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie

III) Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire C_M et d'acide fumarique de concentration molaire C_F est donnée figure 9. La dérivée de la courbe simulée $pH = f(V)$ est aussi tracée ; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V'_0 = 50,0$ mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $C = 0,100$ mol·L⁻¹.

- Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_M et C_F après avoir analysé la courbe au moyen des diagrammes de prédominance précédemment tracés.
- Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément C_M et C_F ? Justifier.

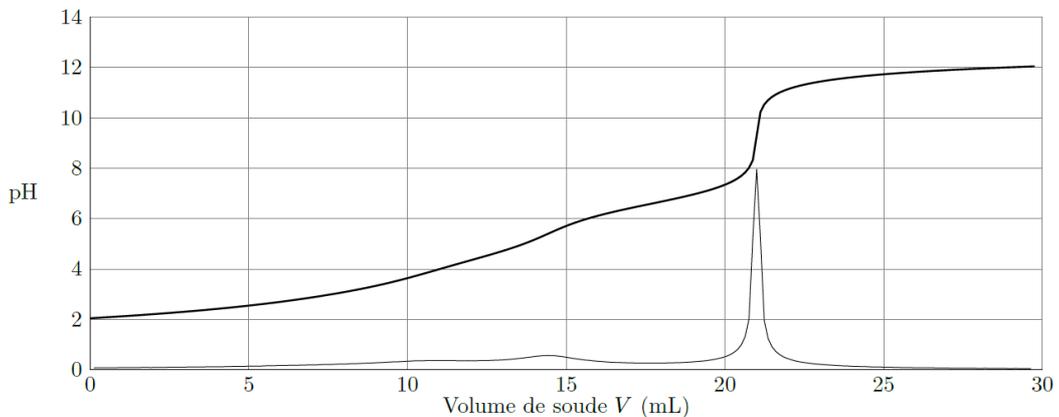


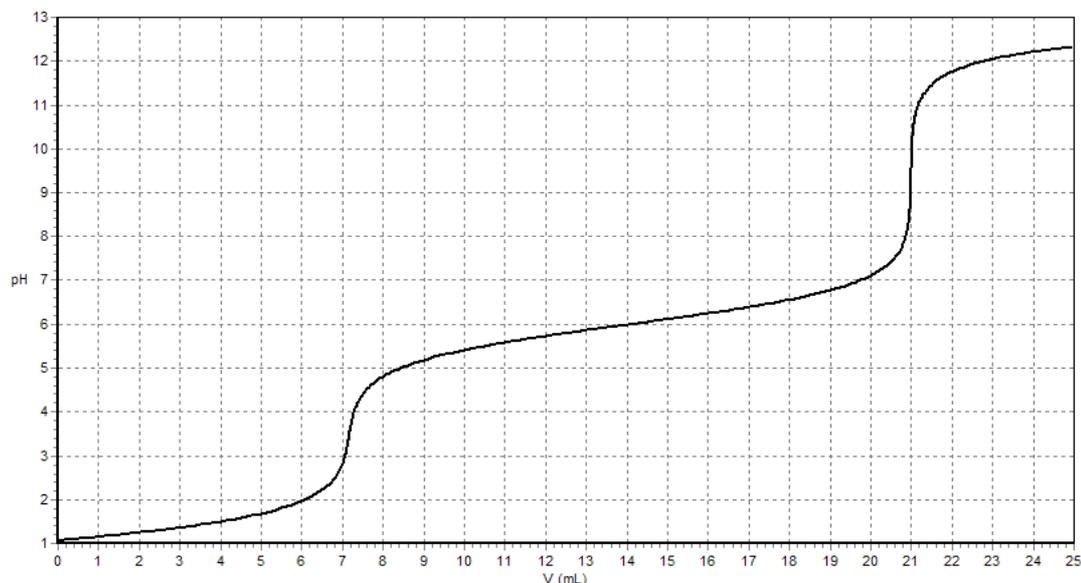
Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie

4. Titrage d'un mélange acide fort – acide faible

L'hydroxylamine est une base faible et un nucléophile. Elle réagit sur les composés carbonylés pour donner une oxime (qui ne possède pas de propriétés acido-basiques) selon la réaction d'équation :



Dans un bécher, on dissout $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol de chlorhydrate d'hydroxylamine (NH_4OCl solide ionique) dans $V_0 = 20,0$ mL d'une solution aqueuse d'acétone de concentration inconnue C_0 . On agite pendant une quinzaine de minutes, puis on dose le contenu du bécher par de la soude de concentration C_b non connue précisément. La courbe de titrage pH-métrique obtenue est fournie ci-dessous. Les volumes aux équivalences valent $v_{e1} = 7,2$ mL et $v_{e2} = 21,0$ mL.



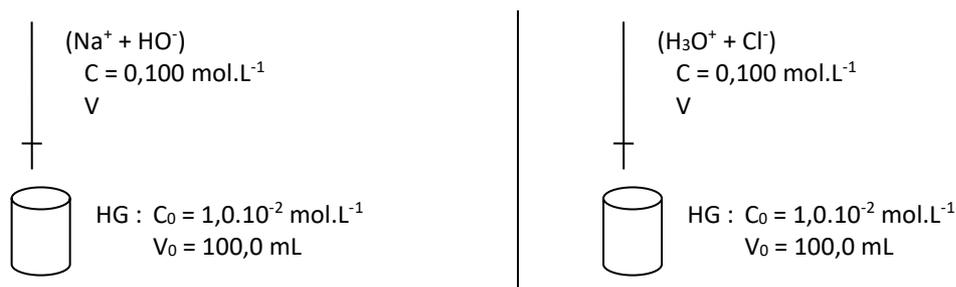
1. Écrire le schéma de Lewis de la forme acide conjuguée de l'hydroxylamine.
2. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'oxime à partir du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'acétone.
3. Interpréter la courbe de titrage.
4. Sans calcul, que dire du pH à la première équivalence ?
5. Déterminer les concentrations précises de la soude et de la solution de propanone, ainsi que la valeur expérimentale du pK_a du couple faisant intervenir l'hydroxylamine.
6. Donner la formule de définition de la conductivité corrigée σ_{cor} . Tracer l'allure de la courbe de titrage conductimétrique $\sigma_{cor} = f(V)$ et comparer les pentes. On prendra en première approximation la même valeur de conductivité équivalente limite pour tous les ions en dehors de H_3O^+ et HO^- .

5. Titrage d'un acide aminé

La glycine est un acide aminé dont la formule du corps pur est $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$. En solution aqueuse, on lui attribue deux pK_a : $pK_{a1} = 2,4$ et $pK_{a2} = 9,7$.

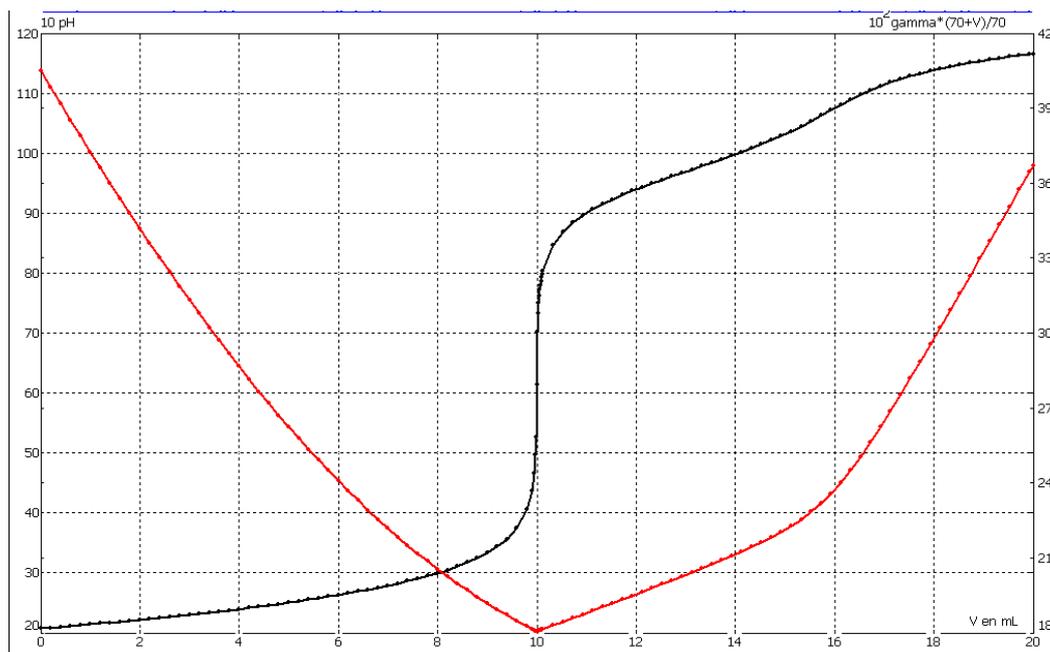
1. Sachant que l'ordre de grandeur du pK_a d'un couple acide carboxylique/ion carboxylate $\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_2^-$ est habituellement de 4-5 et que celui d'un couple ion ammonium/amine ($\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$) est de 9-10, tracer le diagramme de prédominance sur un axe en pH des différentes formes acido-basiques de la glycine en précisant la formule semi-développée de chaque espèce majoritaire.
2. Quelle propriété acido-basique possède la glycine ? Donner l'ordre de grandeur du pH d'une solution de glycine. Par la suite, on notera la glycine HG.

3. Étudier les deux situations de dosage d'une solution aqueuse de glycine présentées ci-après : équation des réactions support du titrage, volumes aux équivalences, allure des courbes de suivi pH-métrique. Conclure sur ces méthodes de titrage de la glycine.



On place dans un bécher $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de glycine de concentration approximative $C_1 \approx 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration connue précisément $C_2 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. On dose par de la soude de concentration inconnue C de l'ordre de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Analyser ce titrage : équations des réactions support, nature et nombre d'équivalences, expressions littérales reliant les volumes aux équivalences aux autres volumes et concentrations, allure de la courbe de titrage pH-métrique.
5. On donne les courbes de suivi pH-métrique et conductimétrique (conductivité corrigée) du titrage. Interpréter l'allure de la courbe de suivi conductimétrique. Pourquoi une seule de ces courbes ne serait-elle pas suffisante en TP pour déterminer précisément les deux concentrations inconnues ? Déterminer les valeurs de C_1 et C .



6. Utilisation d'indicateurs colorés acido-basiques

On titre un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique par de la soude à $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. À une prise d'essai de volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$, on ajoute du vert de bromocrésol et de la phénolphtaléine. Le virage du vert de bromocrésol a lieu pour $V_{\text{eq1}} = 17,1 \text{ mL}$; celui de la phénolphtaléine pour $V_{\text{eq2}} = 22,5 \text{ mL}$.

1. Quelle est la couleur initiale de la solution ?
2. Déterminer les concentrations de l'acide sulfurique C_1 et de l'acide phosphorique C_2 dans cette solution.

Données :
 Acide phosphorique H_3PO_4 : $pK_1 = 2,2$ $pK_2 = 7,2$ $pK_3 = 12,3$
 Acide sulfurique H_2SO_4 : 1^{ère} acidité forte, 2^{ème} acidité : $pK_a = 2,0$
 Zones de virage : phénolphtaléine : incolore [8,0 ; 10,0] rose
 vert de bromocrésol : jaune [3,8 ; 5,4] bleu

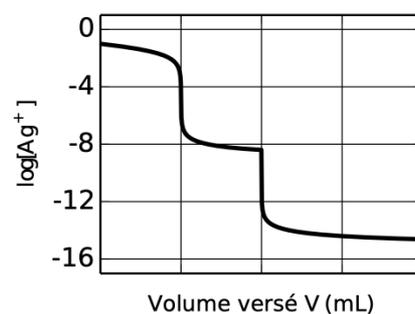
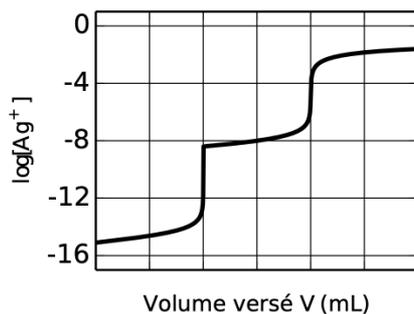
7. Titrage d'un mélange d'halogénures

On place 10 mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl (concentration C_0) et d'iodure de potassium KI (C_0) dans un bécher et on ajoute à l'aide d'une burette une solution de nitrate d'argent AgNO_3 ($C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Données : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$; $pK_s(\text{AgI}) = 16,1$.

La simulation de ce titrage conduit à la courbe $\log([\text{Ag}^+]) = f(v)$ reproduite sur la figure de gauche.

1. Quel est le précipité à se former ? Justifier par un calcul.
2. Quel phénomène marque ici le point anguleux ?
3. Écrire les équations des réactions support du titrage et calculer la valeur de leurs constantes d'équilibre.
4. Déterminer les valeurs des deux volumes équivalents.



On inverse les positions des solutions : désormais 10 mL de AgNO_3 (C_0) dans un bécher sont titrés par un mélange de chlorure de sodium NaCl (C_0) et d'iodure de potassium KI (C_0) dans une burette. La simulation du titrage conduit à la courbe de droite.

5. Que se passe-t-il désormais avant le premier saut ?
6. Quel phénomène marque ici le point anguleux ? Que se passe-t-il entre les deux équivalences ?
7. Déterminer les valeurs des deux volumes équivalents.

8. Titrage d'un mélange

On titre $V_0 = 50$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique (concentration c_1) et de chlorure de cadmium (c_2) par une soude de concentration $c = 1$ mol·L⁻¹. La courbe de suivi pH-métrique suivante est obtenue.

1. Quelles sont les équations des réactions support du titrage ? Justifier leur caractère successif.
2. En déduire les concentrations c_1 et c_2 ($V_{\text{ég}} = 3,5$ et 8 mL).
3. Retrouver la valeur du pH aux équivalences et au point anguleux.
4. Prévoir qualitativement l'allure des la courbe de suivi conductimétrique.

Données :

— conductivités molaires limites λ° à 25 °C en mS.m².mol⁻¹ :

H ₃ O ⁺	35,0
OH ⁻	19,9
½ Cd ²⁺	5,4
Cl ⁻	7,6
Na ⁺	5,0

— $\text{p}K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})) = 13,7$

