

## COURBES de TITRAGES ACIDE-BASE, par PRECIPITATION, par COMPLEXATION

Les courbes de titrage suivantes sont inspirées du livre « Chimie des solutions » de Roche, Desbarres, Colin, Jardy et Bauer, éditions Lavoisier TecDoc.

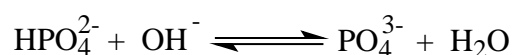
Les simulations ont été effectuées avec le logiciel « Simultit » de Roche, Lavoisier TecDoc.

Titration of phosphoric acid.  
Titration of an acid mixture.  
Titration of a mixture of bases.  
Titration of an acid and base mixture.  
Titration by precipitation.  
Titration of a buffer mixture.  
Titration by complexation (2).  
Titration of citric acid.

## Titrage de l'acide phosphorique

La courbe ci-dessous, en traits pleins, est la courbe du dosage de  $V_a = 100$  mL d'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  par la soude  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1- Quelle est la concentration initiale  $C_a$  de l'acide ?
- 2- Sur le graphe se trouve superposé le diagramme de distribution des espèces, c'est à dire le pourcentage de chaque espèce phosphorée en fonction du volume de soude versé. Attribuer à chaque courbe l'espèce correspondante.
- 3- Déterminer graphiquement les trois  $pK_a$  de l'acide phosphorique. Préciser la méthode utilisée.
- 4- Calculer la constante de l'équilibre :



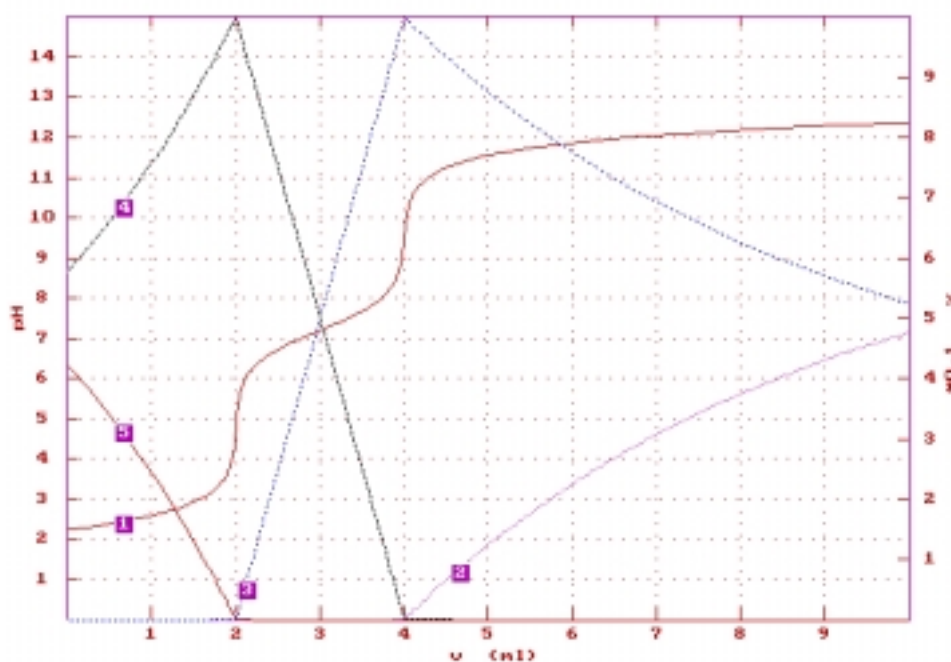
Expliquez alors pourquoi l'une des trois acidités n'apparaît pas lors du dosage.

Quel est le pH pour  $V = 6.0$  mL : graphiquement et par le calcul.

- 5- Utiliser la courbe de dosage pour déterminer le pH des solutions suivantes :

- $Na_3PO_4$   $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$
- $Na_3PO_4$   $0.005 \text{ mol.L}^{-1}$  +  $Na_2HPO_4$   $0.005 \text{ mol.L}^{-1}$
- $Na_3PO_4$   $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  +  $NaOH$   $0.005 \text{ mol.L}^{-1}$

Faire aussi les calculs directs.



## Titrage d'un mélange d'acides

On réalise le titrage d'un mélange d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C_1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et d'acide sulfureux  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $C_2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) :

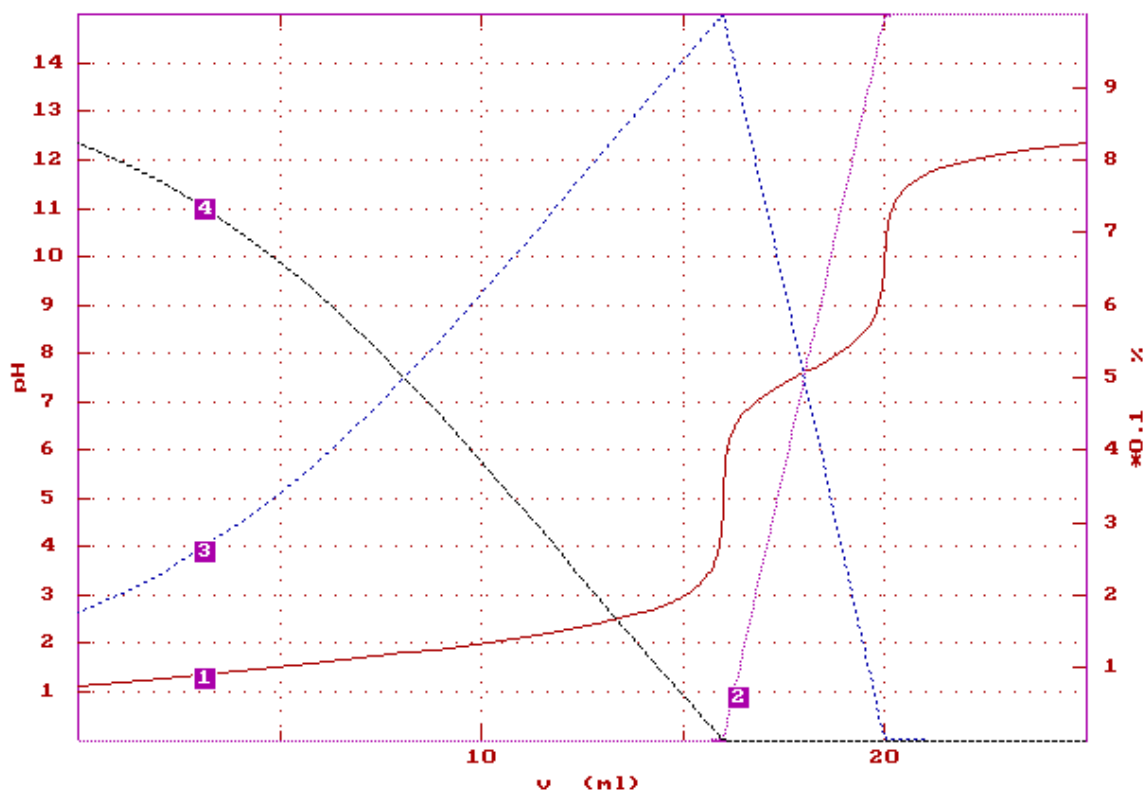
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$   $\text{pK}_a = 2.0$
- $\text{H}_2\text{SO}_3$  :  $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$   $\text{pK}_1 = 1.8$      $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$   $\text{pK}_2 = 7.6$

par une solution de soude  $\text{NaOH}$   $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le titrage simulé est joint ainsi que les pourcentages des espèces  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ .

### Questions :

- 1- Déterminer graphiquement les volumes équivalents
- 2- Donner les réactions ayant lieu dans les différentes parties du titrage.
- 3- En déduire les relations entre volumes équivalents, volume initial (20.0 mL) et les concentrations.
- 4- Application numérique.
- 5- Vérifier par le calcul le pH aux équivalences et le pH initial.



## Titration d'un mélange de bases

On réalise le titrage d'un mélange de  $V = 10.0$  mL de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $C_1 \text{ mol.L}^{-1}$ , et d'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $C_2 \text{ mol.L}^{-1}$  :

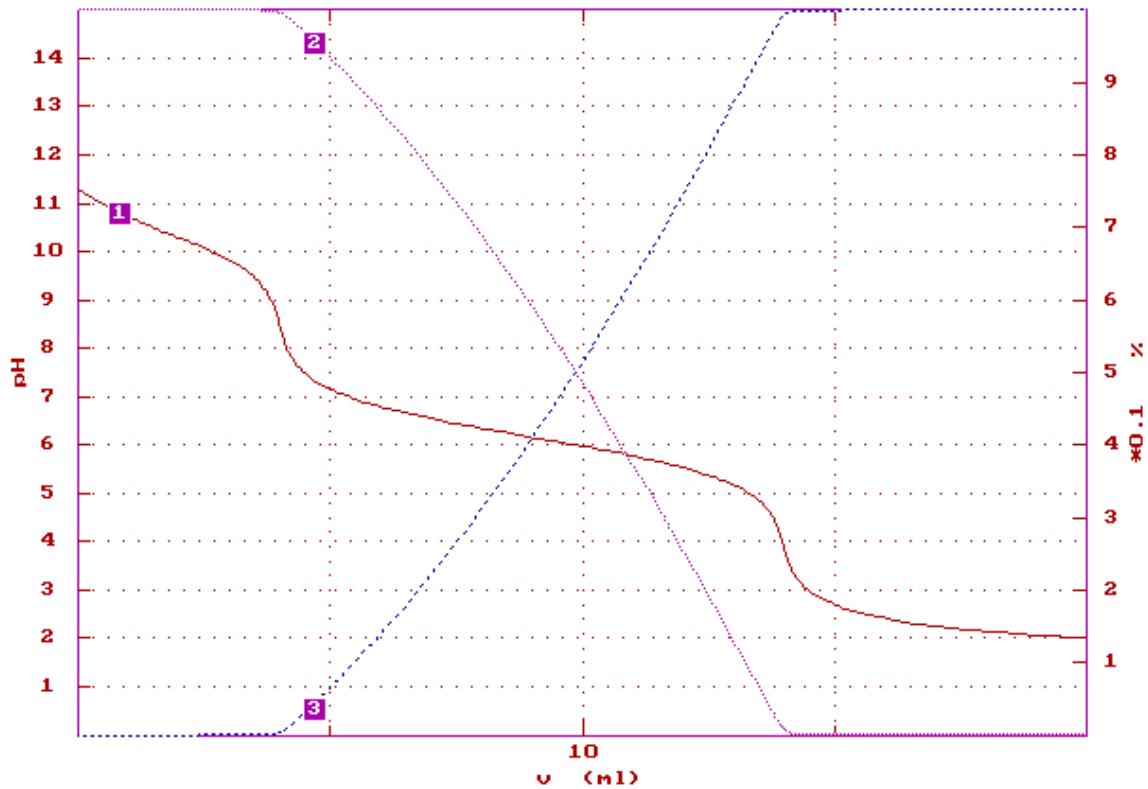
- $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$   $\text{pK}_1=6.4$   $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$   $\text{pK}_2=10.3$
- $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$   $\text{pK}_a= 6.0$

par une solution d'acide chlorhydrique  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le titrage simulé est joint ainsi que les pourcentages des espèces  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  et  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

### Questions :

- 1- Déterminer graphiquement les volumes équivalents.
- 2- Donner les réactions ayant lieu dans les différentes parties du titrage.
- 3- En déduire les relations entre volumes équivalents, volume initial et les concentrations.
- 4- Application numérique.
- 5- Vérifier par le calcul le pH aux équivalences et le pH initial.



## Titration d'un mélange d'acide et de bases

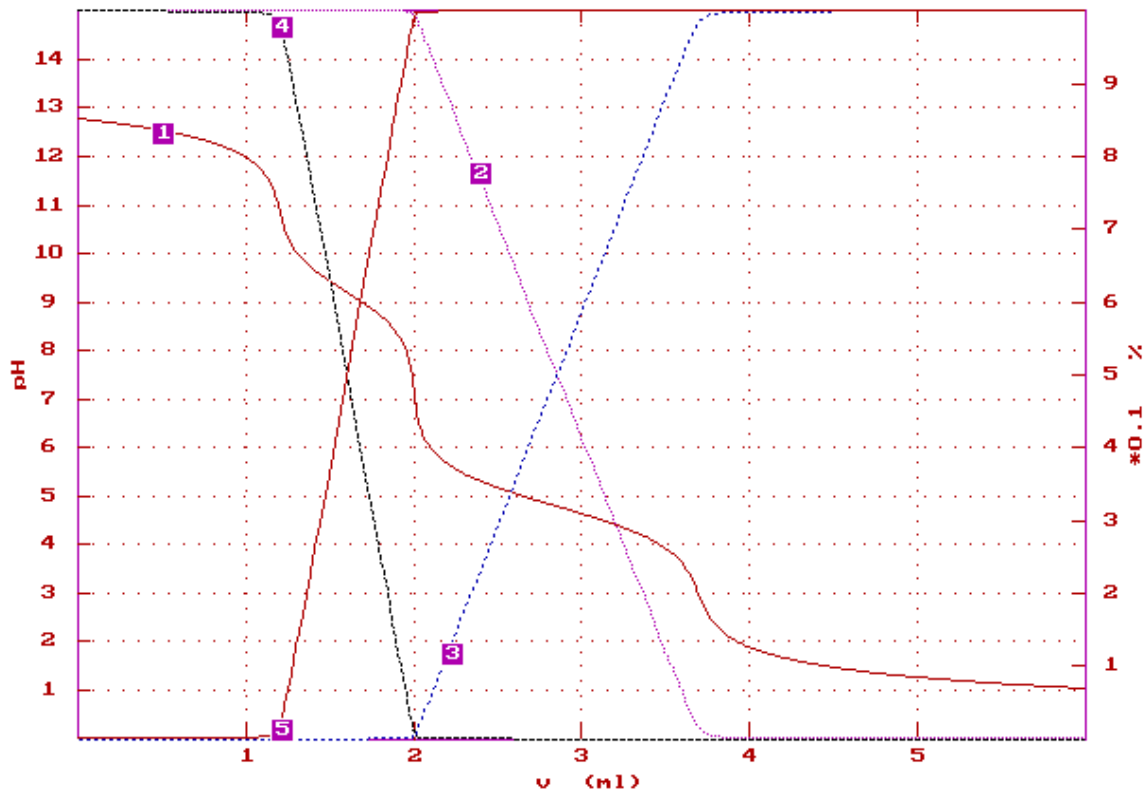
Dans un bécher , on introduit :

- 10 mL de soude à la concentration molaire  $C_1$  ;
- 5 mL d'éthanoate de sodium à la concentration molaire  $C_2$  ;
- 5 mL de chlorure d'ammonium à la concentration molaire  $C_3$ .

On dose le mélange ci-dessus avec de l'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La courbe de dosage simulée  $\text{pH}=\text{f}(V)$  , ainsi que les courbes de répartition  $\%=\text{g}(V)$  sont reproduites ci-dessous.

- 1- Donner l'équation de la réaction se produisant dans le bécher avant le dosage.
- 2- Combien observe-t-on de sauts de pH sur le tracé ? En déduire s'il reste de la soude dans le bécher avant le dosage.
- 3- Déduire du diagramme les  $\text{pK}_a$  de l'acide éthanoïque ( $\text{pK}_2$ ) et de l'ion ammonium ( $\text{pK}_3 > \text{pK}_2$ ).
- 4- Calculer  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ .
- 5- Vérifier par le calcul les pH lus pour :
  - $V=0 \text{ mL}$  ;
  - $V=4.5 \text{ mL}$  ;
  - les trois points d'équivalence.



## Titration des ions iodure et thiocyanate

On réalise le titrage de 10.00 mL de solution contenant des ions iodures,  $I^-$ , à la concentration  $C_1$  mol.L<sup>-1</sup>, et des ions thiocyanates,  $SCN^-$ , à la concentration  $C_2$  mol.L<sup>-1</sup>, par une solution de nitrate d'argent 0.1 mol.L<sup>-1</sup>

Deux précipités peuvent se former ; AgI(s) et AgSCN(s).

On a simulé la courbe de titrage  $pAg = -\lg[Ag^+]$  en fonction du volume versé, ainsi que les pourcentages en iodure et thiocyanate.

- 1- Sachant que  $pK_{s1}(AgI) > pK_{s2}(AgSCN)$ , indiquer les deux réactions qui se produisent, dans l'ordre.
- 2- Calculer les deux concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .
- 3- A l'aide de la valeur de  $pAg$  pour  $V = 2$  mL, déterminer la valeur de  $pK_{s1}$ .
- 4- A l'aide de la valeur de  $pAg$  pour  $V = 8$  mL, déterminer la valeur de  $pK_{s2}$ .



## Titration d'un tampon aux phosphates

On a dosé 25.00 mL d'un mélange de dihydrogénophosphate de potassium de concentration  $C_1$  mol.L<sup>-1</sup>, et de monohydrogénophosphate de dipotassium de concentration  $C_2$  mol.L<sup>-1</sup> :

par une solution d'hydroxyde de sodium 0.1 mol.L<sup>-1</sup> (courbe 1)

par une solution d'acide chlorhydrique 0.1 mol.L<sup>-1</sup> (courbe 2).

Les courbes donnant le pourcentage des espèces phosphatées sont aussi représentées.

### Question 1 :

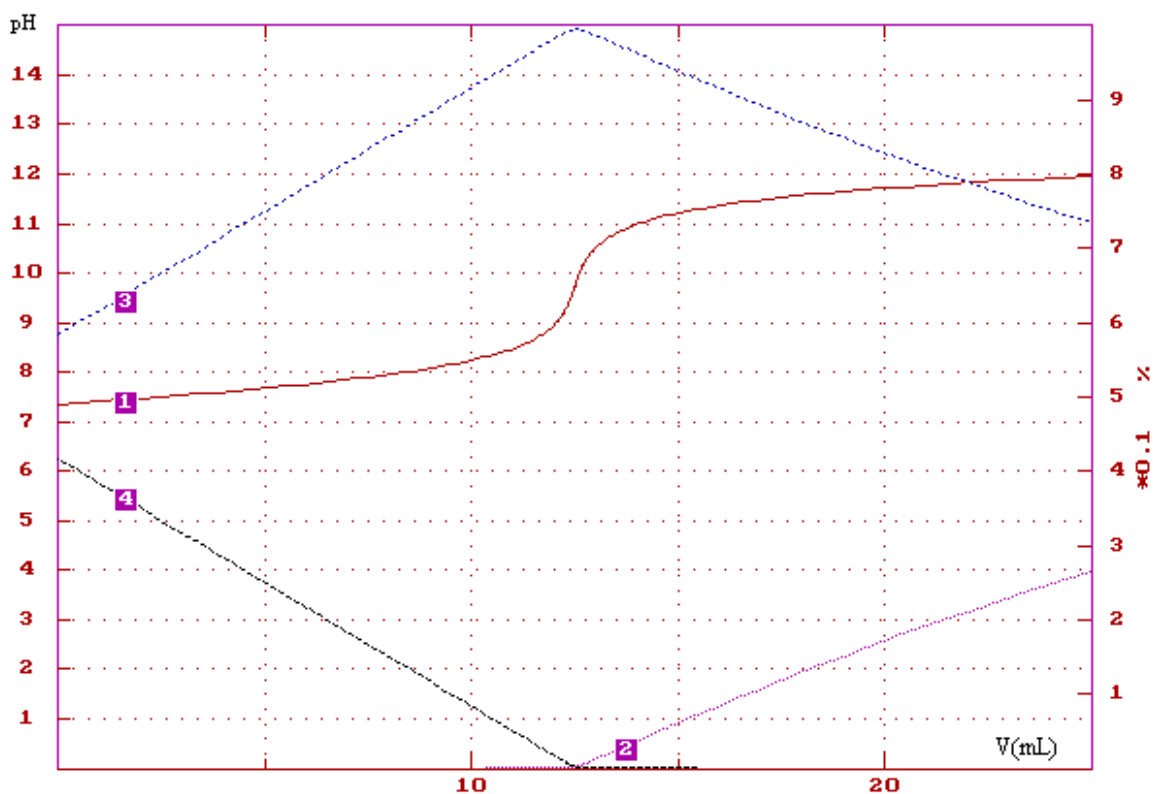
Déterminer les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  après avoir identifier les courbes de pourcentage et écrit les équations des réactions de titrage.

On a aussi réaliser le titrage de 10.00 mL de la même solution contenant cette fois des ions argent(I) à la concentration 0.4 mol.L<sup>-1</sup> .(courbe 3)

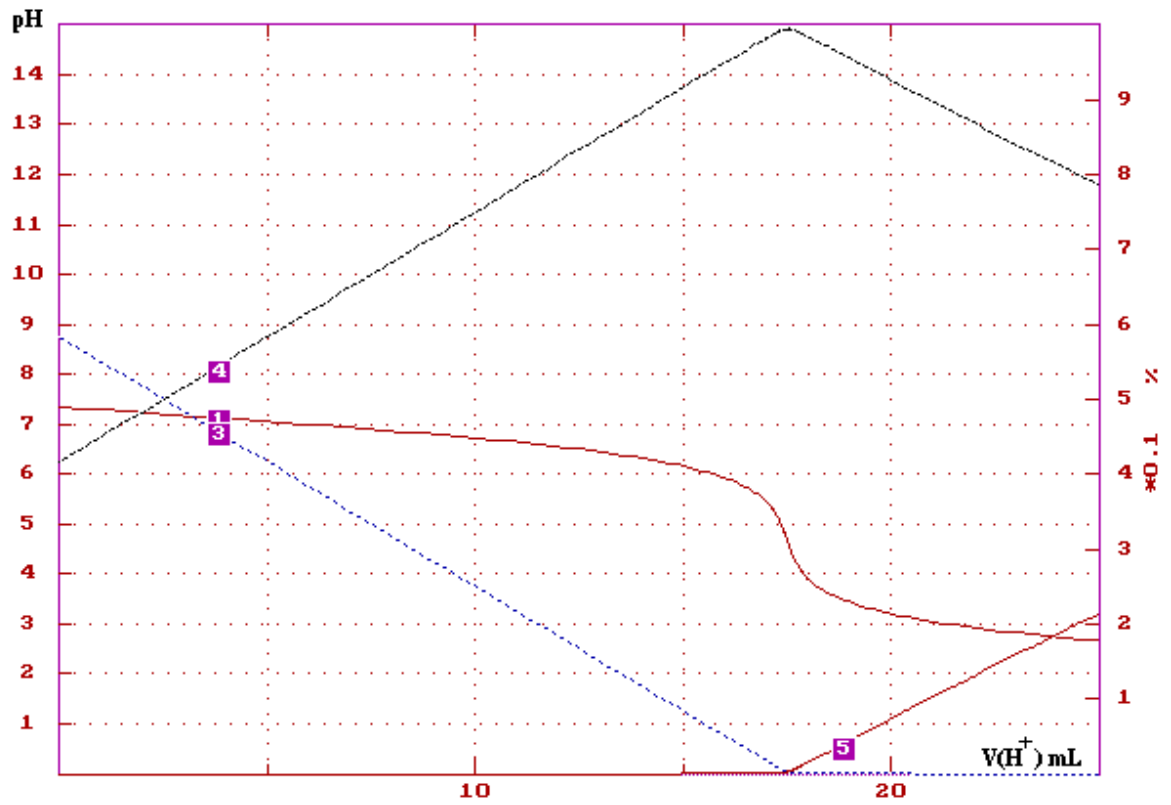
### Question 2 :

Vérifier les valeurs des concentrations  $C_1$  et  $C_2$  et écrire les équations des réactions dans les différentes parties du titrage

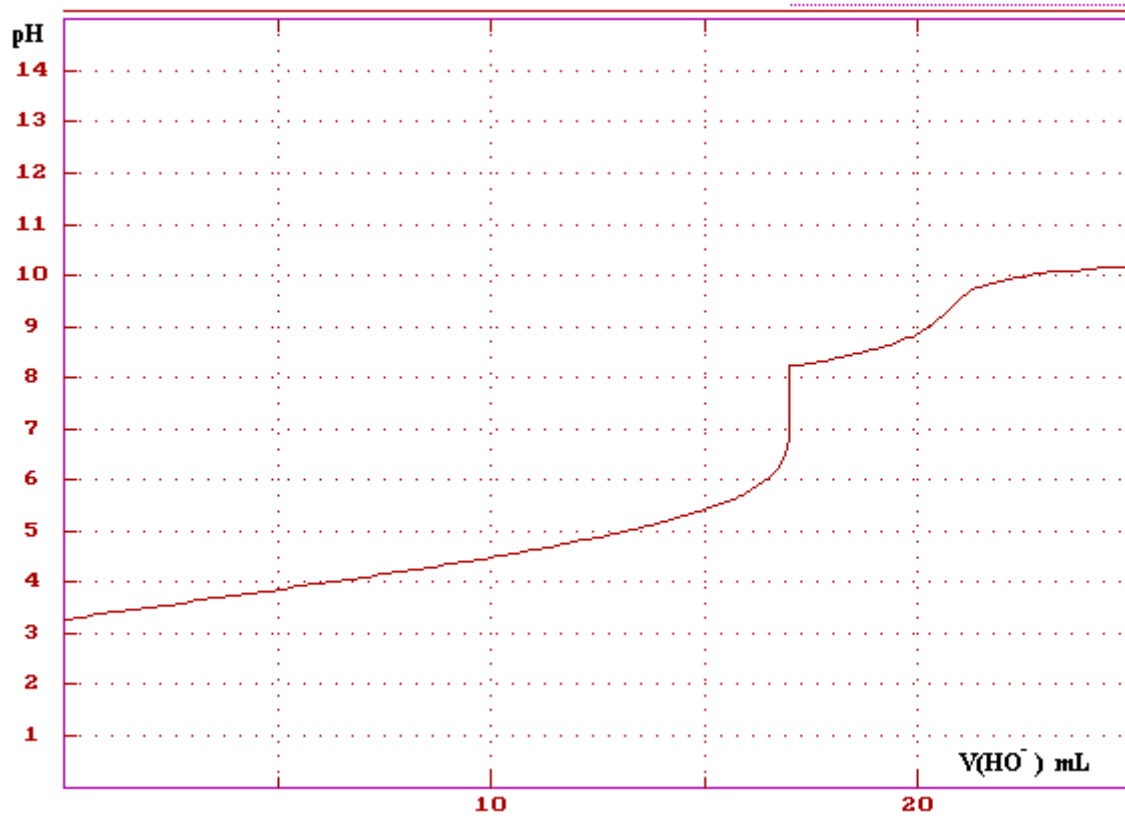
### COURBE 1



COURBE 2

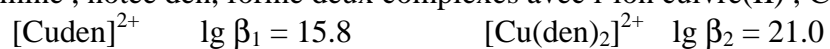


COURBE 3



## Titration de l'ion cuivre(II)

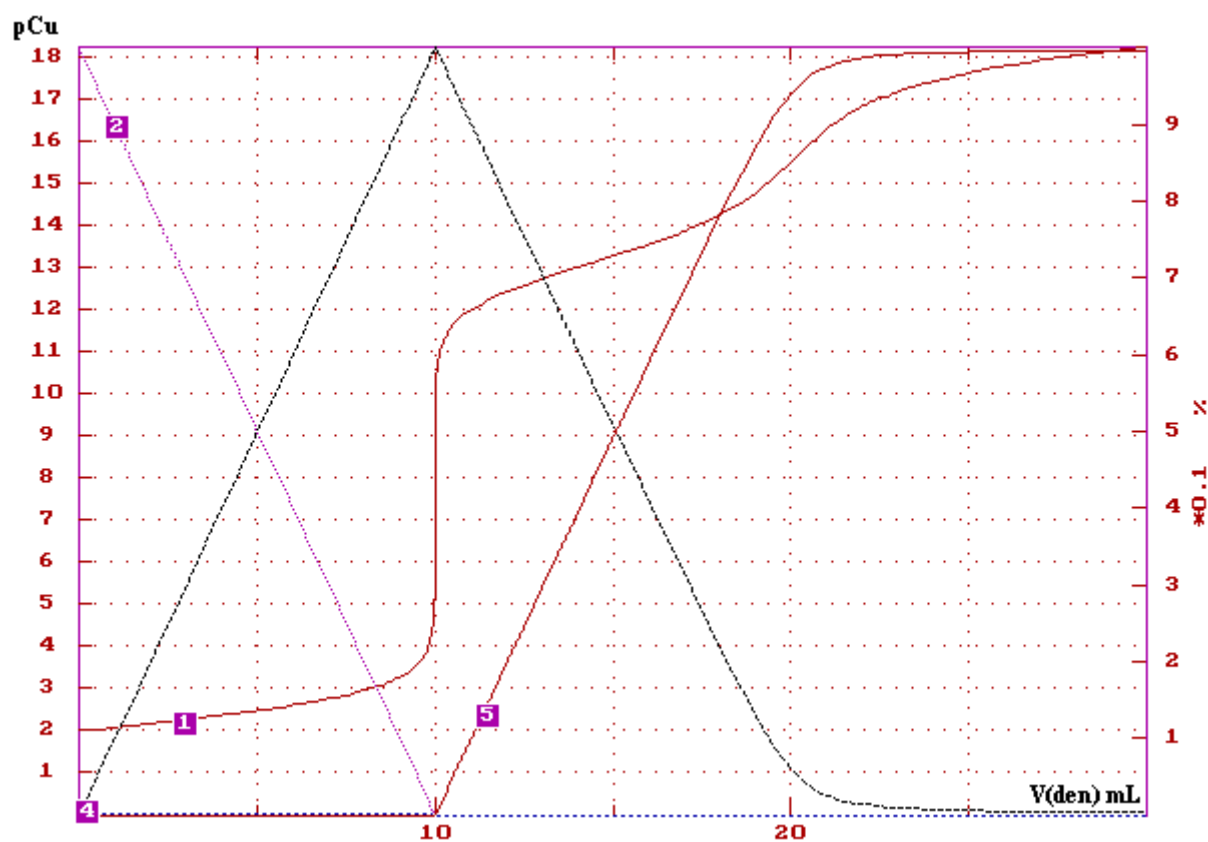
La diéthylène diamine , notée den, forme deux complexes avec l'ion cuivre(II) ,  $\text{Cu}^{2+}$  :



On titre 10.00 mL de solution de cuivre(II) à  $0.01 \text{ mol/L}^{-1}$  par une solution de den à  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La courbe simulée est jointe où l'on a tracé  $\text{pCu} = -\lg [\text{Cu}^{2+}]$  , ainsi que les pourcentages en Cuivre(II) , en fonction du volume versé.

- 1- Identifier les trois courbes de pourcentage.
- 2- Ecrire les réactions qui ont lieu au cours du titrage.
- 3- Vérifier par le calcul la valeur de  $\text{pCu}$  aux deux points d'équivalence.



## Titrage d'un mélange d'ions plomb(II) et cuivre(II)

Dans un bécher on introduit 10.0 mL d'une solution contenant des ions plomb et cuivre:

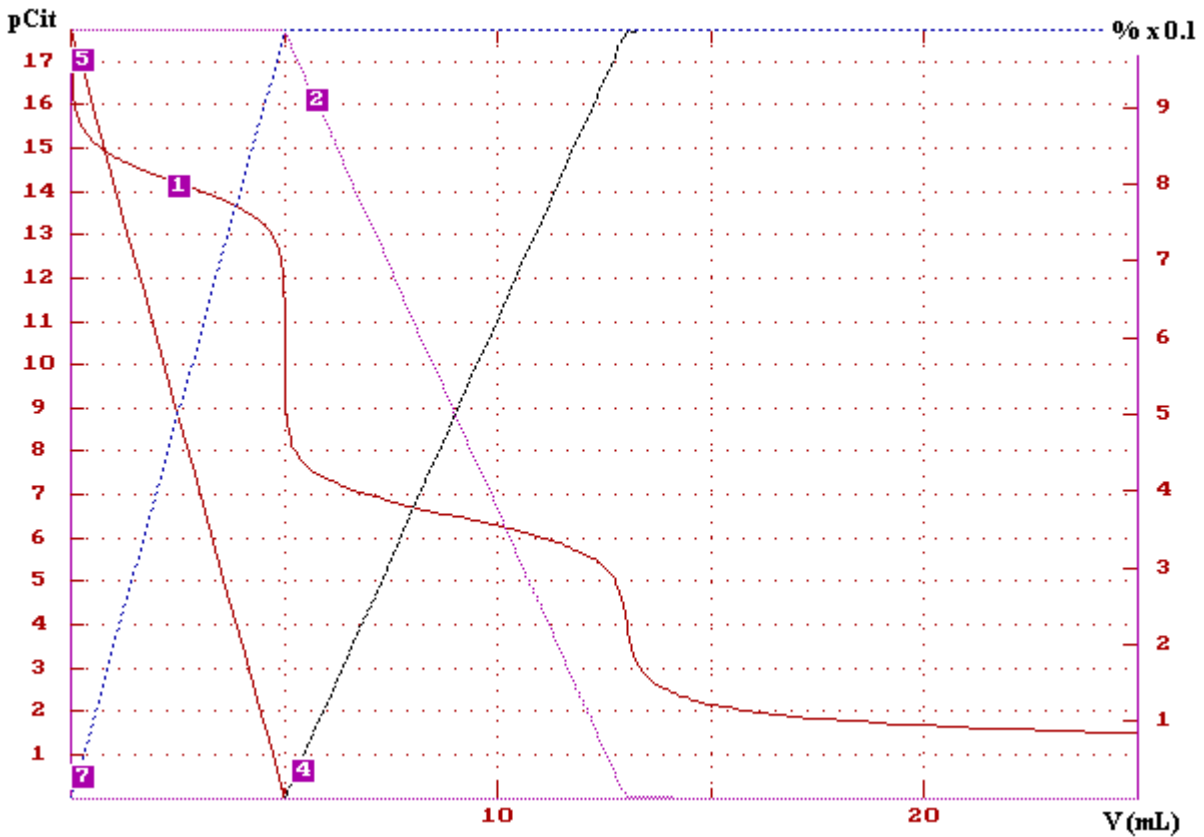


On la dose par un volume croissant d'une solution d'ions citrate noté  $\text{Cit}^{3-}$  à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  versé à la burette.

Les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  forment avec l'ion citrate deux complexes stables  $[\text{PbCit}]^-$  et  $[\text{CuCit}]^-$ .

La courbe de dosage simulée  $\text{pCit} = f(V)$  ainsi que les courbes de répartition  $\% = g(V)$  sont données ci-dessous. ( $\text{pCit} = -\lg[\text{Cit}^{3-}]$ )

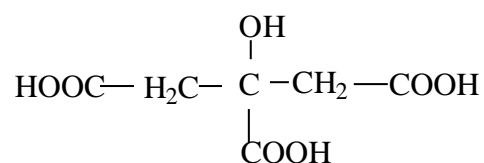
- 1- Sachant que le complexe du cuivre est le plus stable identifier les courbes **2**, **4**, **5** et **7**.
- 2- Donner les  $\text{pK}_D = \lg\beta_1$  des deux complexes .
- 3- Calculer  $C_1$  et  $C_2$ .
- 4- Vérifier les valeurs de  $\text{pCit}$  pour  $V=5$  ; 13 et 20 mL.



## Titration de l'acide citrique

L'acide citrique  $H_4A$  est tétracide de  $pK_a$  :  $pK_1 = 3.1$  ;  $pK_2 = 4.8$  ;  $pK_3 = 6.4$  ;  $pK_4 = 16$ .

Formule de l'acide citrique :



Les courbes suivantes représentent trois dosages par la soude molaire de :

- courbe 1 : 10.0 mL de  $H_4A$  de concentration  $C_A$  ;
- courbe 2 : 10.0 mL d'un mélange équimolaire de  $H_4A$  (concentration  $C_A$ ) et de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  ;
- courbe 3 : 10.0 mL d'un mélange de  $H_4A$  (concentration  $C_A$ ) et d'un excès de sulfate de cuivre (concentration  $C_S > C_A$ ).

Sachant que les ions cuivre(II) forment un complexe  $[\text{CuA}]^{2-}$ ,  $\lg\beta = 18$ , avec l'acide citrique et un précipité  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$  avec les ions  $\text{OH}^-$  :

- 19-1- écrire lors de chaque dosage les principales réactions chimiques en solution ;
- 19-2- calculer  $C_A$ ,  $C_S$  et  $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ .

