

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 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 :



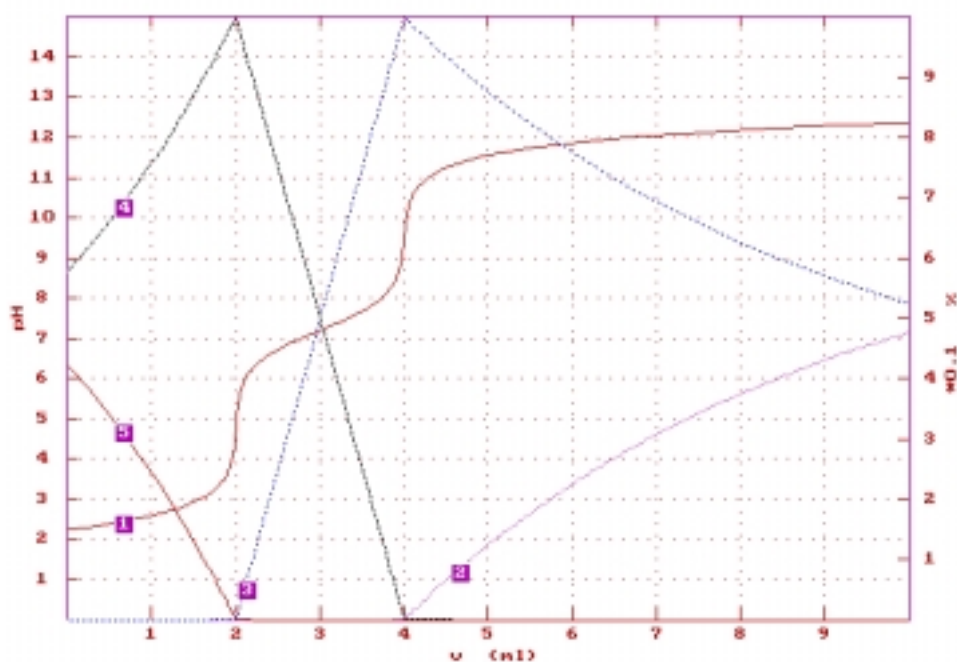
Expliquez alors pourquoi l'une des trois acidités n'apparaît pas lors du dosage.

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

Faire aussi les calculs directs.



Titrage d'un mélange d'acides

On réalise le titrage d'un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 ($C_1 \text{ mol.L}^{-1}$) et d'acide sulfureux H_2SO_3 ($C_2 \text{ mol.L}^{-1}$) :

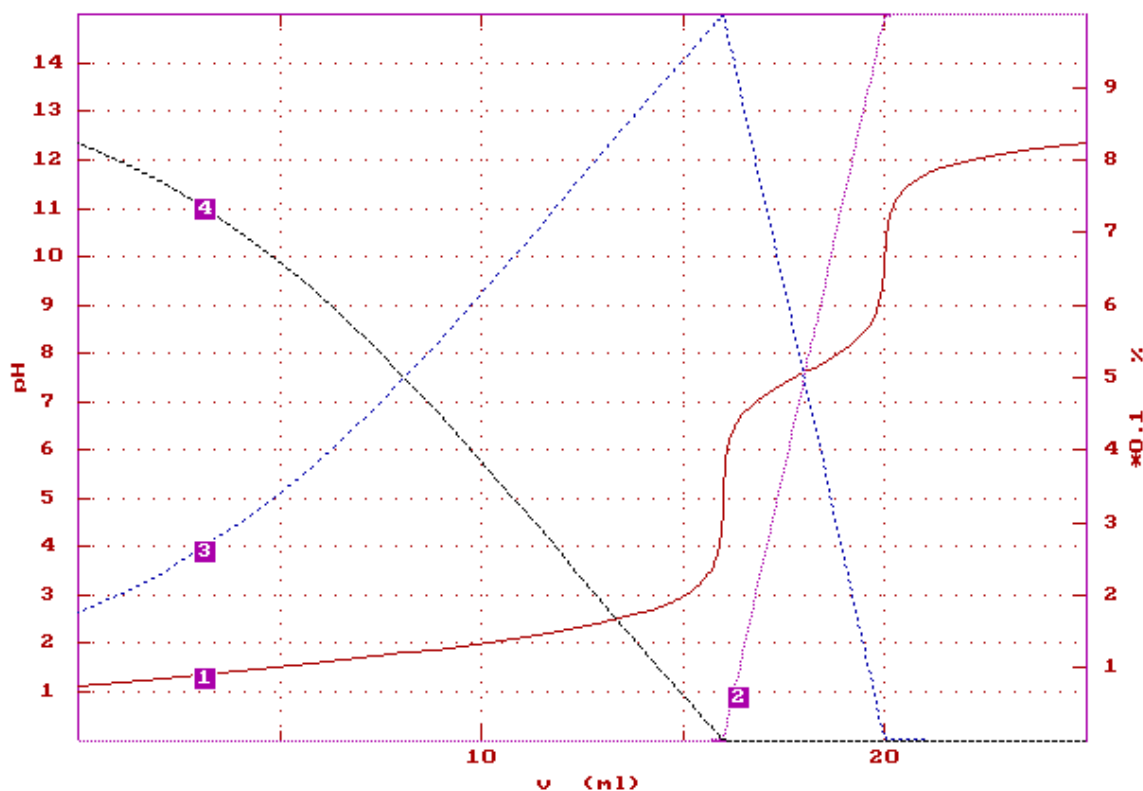
- H_2SO_4 : $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ $\text{pK}_a = 2.0$
- H_2SO_3 : $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$ $\text{pK}_1 = 1.8$ $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ $\text{pK}_2 = 7.6$

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

Le titrage simulé est joint ainsi que les pourcentages des espèces H_2SO_3 , HSO_3^- et 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 Na_2CO_3 , $C_1 \text{ mol.L}^{-1}$, et d'hydroxylamine NH_2OH , $C_2 \text{ mol.L}^{-1}$:

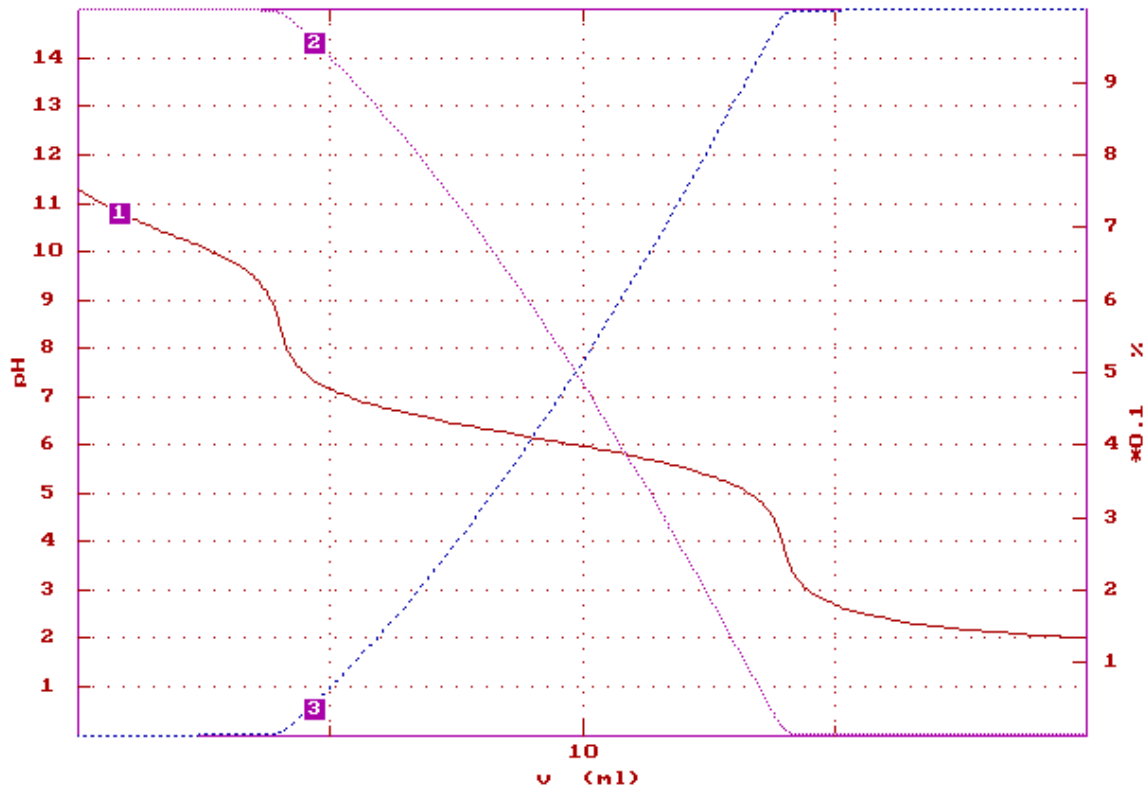
- $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ $\text{pK}_1=6.4$ $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ $\text{pK}_2=10.3$
- $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$ $\text{pK}_a= 6.0$

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

Le titrage simulé est joint ainsi que les pourcentages des espèces NH_3OH^+ et NH_2OH .

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

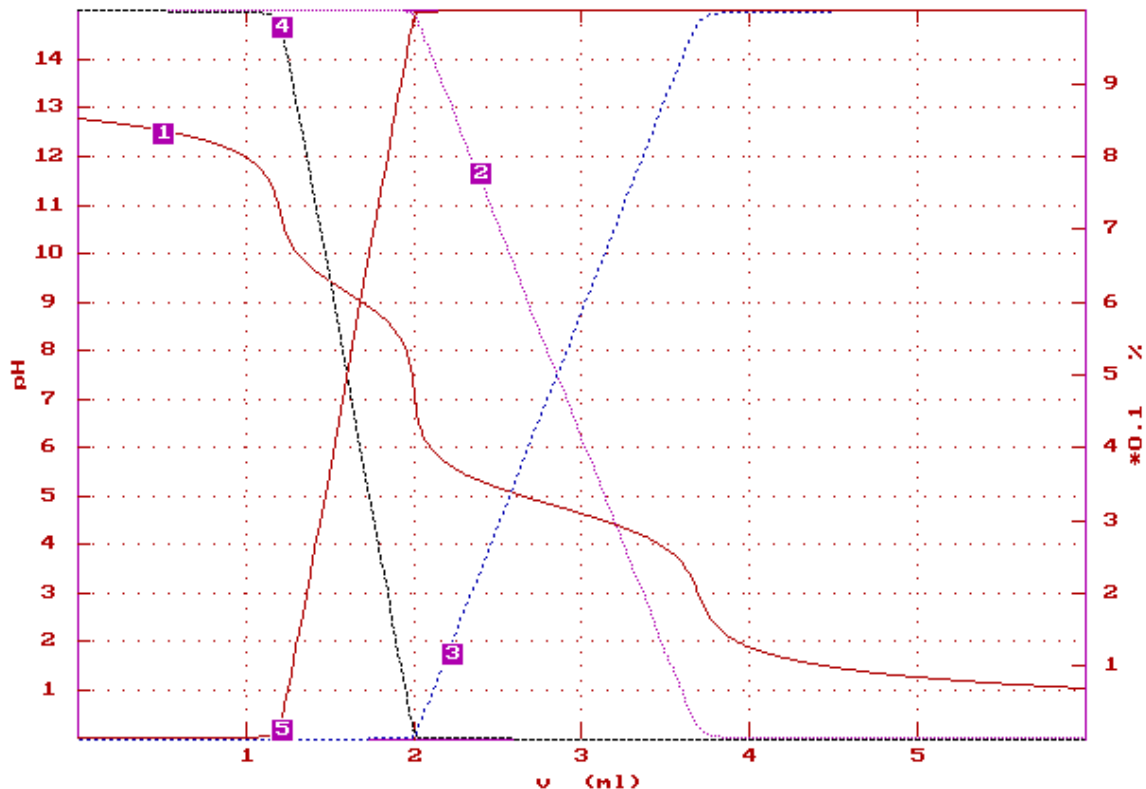
Dans un bécher , on introduit :

- 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 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 pK_a de l'acide éthanoïque (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⁻¹, et des ions thiocyanates, SCN^- , à la concentration C_2 mol.L⁻¹, par une solution de nitrate d'argent 0.1 mol.L⁻¹

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⁻¹, et de monohydrogénophosphate de dipotassium de concentration C_2 mol.L⁻¹ :

par une solution d'hydroxyde de sodium 0.1 mol.L⁻¹ (courbe 1)

par une solution d'acide chlorhydrique 0.1 mol.L⁻¹ (courbe 2).

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

Question 1 :

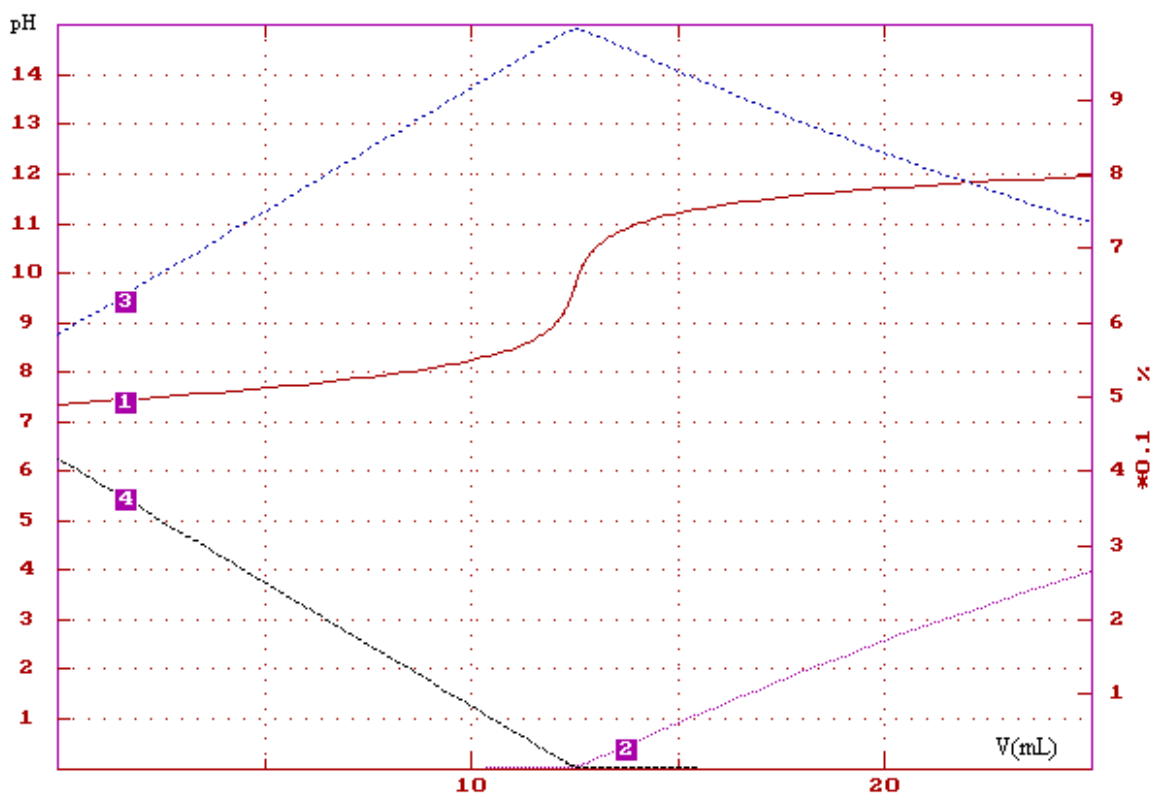
Déterminer les concentrations C_1 et C_2 après avoir identifier les courbes de pourcentage et écrit les équations des réactions de titrage.

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⁻¹ .(courbe 3)

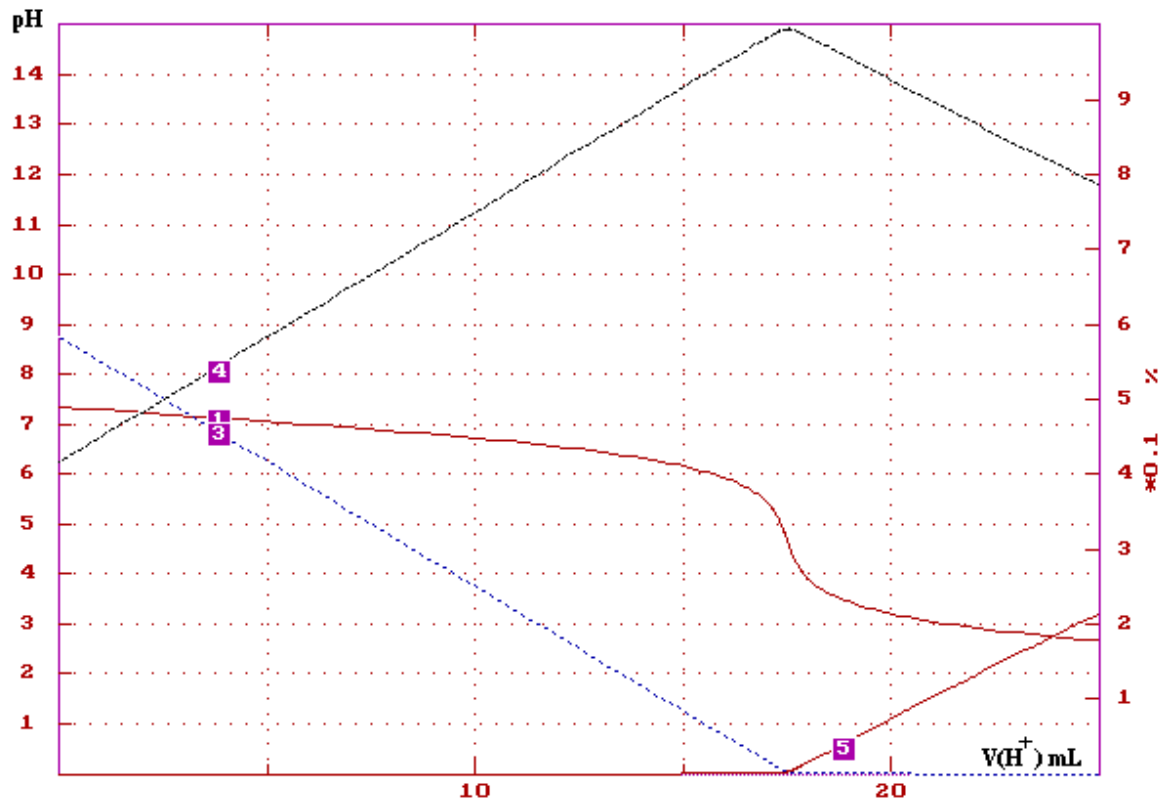
Question 2 :

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

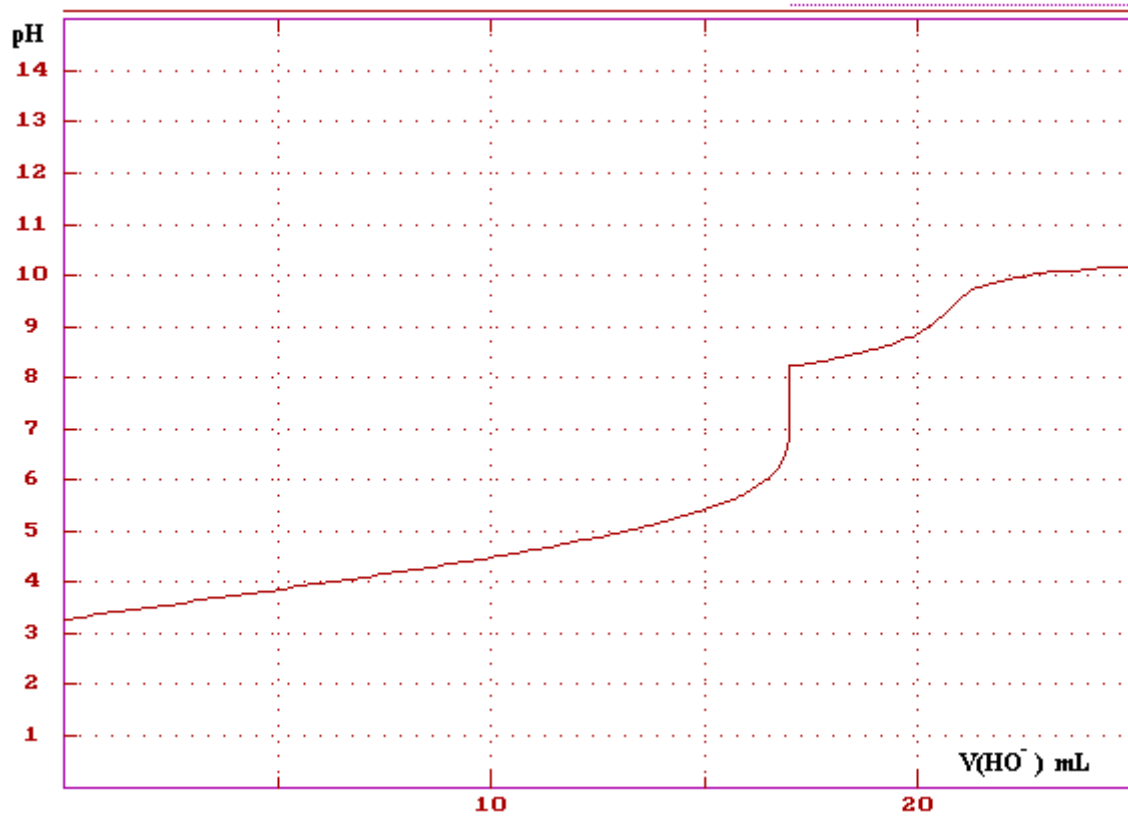
COURBE 1



COURBE 2

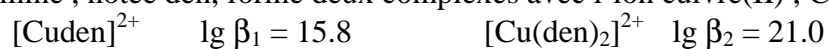


COURBE 3



Titration de l'ion cuivre(II)

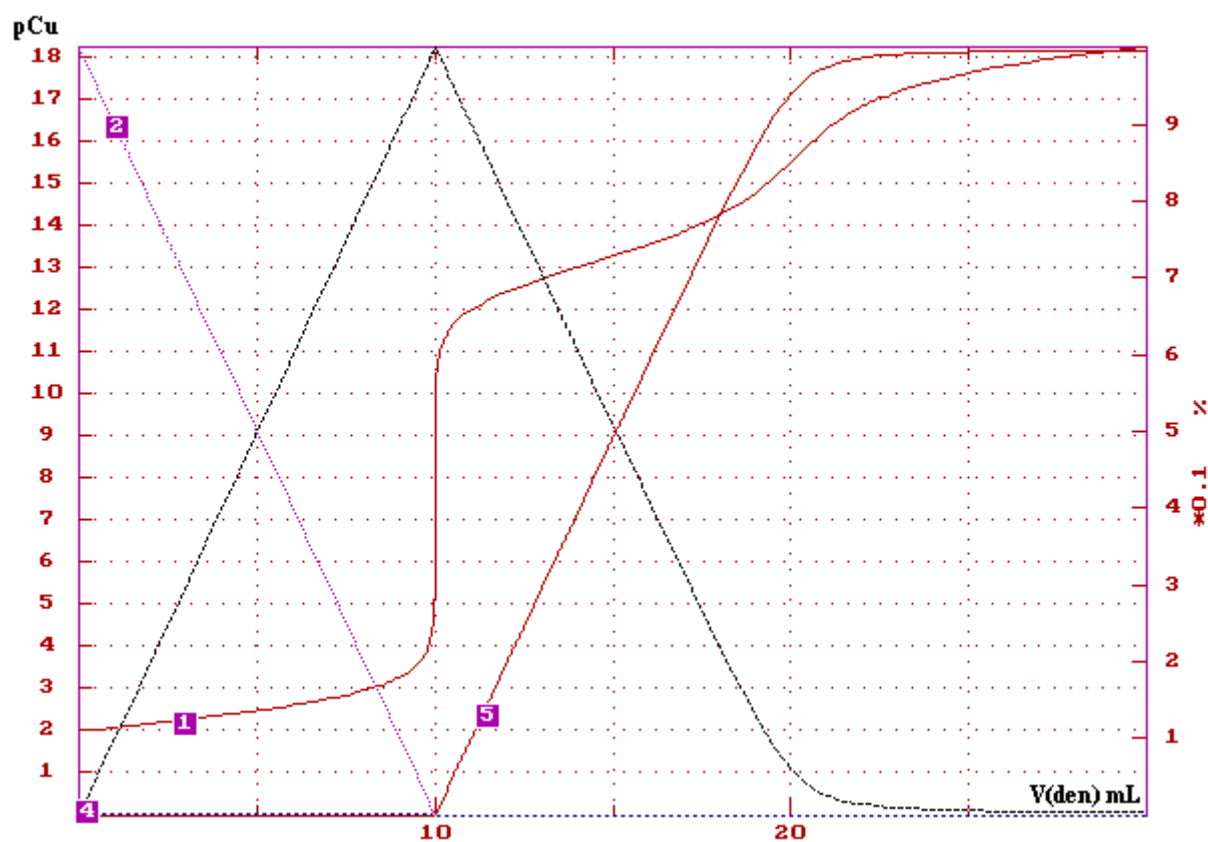
La diéthylène diamine , notée den, forme deux complexes avec l'ion cuivre(II) , Cu^{2+} :



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

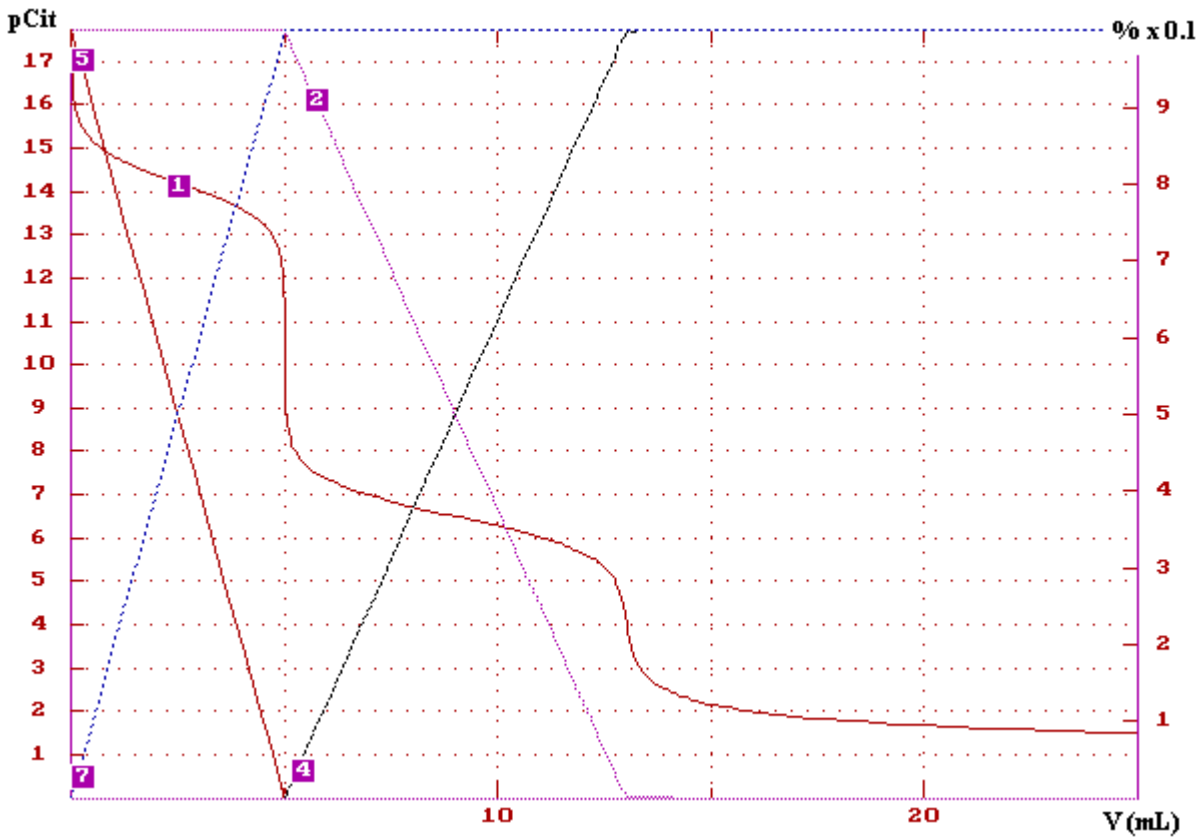


On la dose par un volume croissant d'une solution d'ions citrate noté Cit^{3-} à 0.1 mol.L^{-1} versé à la burette.

Les ions Pb^{2+} et 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. ($\text{pCit} = -\lg[\text{Cit}^{3-}]$)

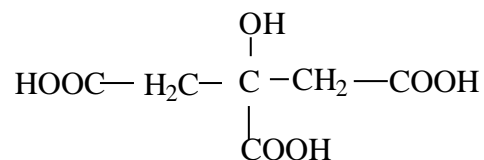
- 1- Sachant que le complexe du cuivre est le plus stable identifier les courbes **2**, **4**, **5** et **7**.
- 2- Donner les $\text{pK}_D = \lg\beta_1$ des deux complexes .
- 3- Calculer C_1 et C_2 .
- 4- Vérifier les valeurs de pCit pour $V=5$; 13 et 20 mL.



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 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 OH^- :

19-1- écrire lors de chaque dosage les principales réactions chimiques en solution ;

19-2- calculer C_A , C_S et $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$.

