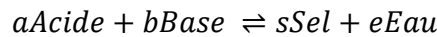


Titrages aqueux

Ces dosages sont réalisés par addition d'une solution titrée à une autre titrante.

Titrages acido-basiques

Un titrage acido-basique s'effectue en ajoutant, à l'aide d'une burette, un volume précis de la solution de concentration connue à une quantité mesurée de la substance dont on veut déterminer la concentration. La réaction conduit à la formation d'un sel et d'eau selon:



Il faut toutefois remarquer que la situation inverse s'applique aussi bien pour effectuer la détermination. Le titrage se termine lorsque le rapport stoechiométrique du nombre de moles de l'acide.

$$\frac{n_{HA}}{a} = \frac{n_B}{b}$$
$$\frac{C_{HA} \cdot V_{HA}}{a} = \frac{C_B \cdot V_B}{b} \quad \text{soit} \quad bC_{HA} \cdot V_{HA} = aC_B \cdot V_B$$

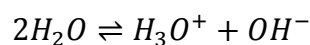
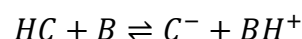
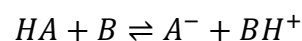
où, n: nombre de mole, C: concentration molaire V: volume

Courbes de titrage

Titration d'un mélange de deux monoacides faibles par une monobase forte

Soit un mélange contenant deux monoacides faibles HA et HC à la concentration C_{01} et C_{02} en mol.l^{-1} et de constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} respectivement, et que l'on veut titrer par une solution concentrée d'une monobase forte B.

Les réactions qui se produisent au cours du titrage sont la réaction de neutralisation de deux acides et celle de la dissociation de l'eau



La solution de la base étant concentrée donc on peut négliger la dilution.

Le titrage s'effectue en ajoutant, au mélange des acides à l'aide d'une burette, un volume précis de la solution de la base B de concentration connue à un volume mesuré du mélange des acides HA et HC contenu dans un bécher ou erlenmeyer.

Le titrage passe par six points caractéristiques.

1. Le point de départ, correspond à $x = 0$

Ce point représente le début de titrage, donc on a affaire à mélange de deux acides, si on peut négliger la dissociation de l'eau on peut écrire, et on considère que $pK_{a1} - pK_{a2} \geq 1$

$$\text{pH} = \left(\frac{1}{2} \text{pKa}_1 - \log C_{01} \right)$$

2. Avant le point d'équivalent, correspond à $0 < x < 1$

Ce point correspond à l'intervalle compris entre le point de départ et le premier point équivalent.

Le milieu est acide à la concentration $C_0(1 - x)$, le pH est donc,

$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log \frac{x}{1-x}$$

3. Le premier point équivalent ou point d'équivalence, correspond à $x = 1$

C'est l'équivalence acido-basique, il se forme le sel de l'acide HA et la base B, et on a aussi le deuxième acide, le pH est donné par.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 + \log \frac{C_{01}}{C_{02}} \right)$$

4. Après le point d'équivalent, correspond à $1 < x < 2$

L'excès de la base B commence à réagir avec le deuxième acide le pH du milieu

$$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \frac{x'}{1-x'}$$

Lorsque $x = 1$, $x' = 0$ ce qui donne $x = x' + 1$

$$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \frac{x-1}{2-x}$$

5. Le deuxième point d'équivalence, correspond à $x = 2$

Le mélange contient deux bases, la plus forte impose le pH.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKe} + \text{pKa}_2 + \log C_{02})$$

6. Le deuxième point d'équivalence, correspond à $x > 2$

Le mélange contient deux bases faibles et une base forte, la base forte impose le pH.

$$\text{pH} = -\log C_{02}(x-2)$$

Le tableau suivant regroupe les concentrations et le pH de la solution aux différents points caractéristiques.

x	[HA]	[HC]	A ⁻	C ⁻	[B]	Nature du milieu	pH
$x = 0$	C_{01}	C_{02}	-	-	-	Acides faibles	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa}_1 + \log C_{01}$
$0 < x < 1$	$C_{01}(1 - x)$	C_{02}	$x C_{01}$	-	-	Tampon	$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log \frac{x}{1-x}$
$x = 1$	-	C_{02}	C_{01}	-	-	Ampholyte	$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 + \log \frac{C_{01}}{C_{02}} \right)$
$1 < x < 2$	-	$C_{02}(2 - x)$	C_{01}	$x C_{02}$	-	Tampon	$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \frac{x-1}{2-x}$
$x = 2$	-	-	C_{01}	C_{02}	-	Bases faibles	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKe} + \text{pKa}_2 + \log C_{02})$
$x > 2$	-	-	C_{01}	C_{02}	$C_{02}(x - 2)$	Base forte	$14 + \log C_{02}(x - 2)$

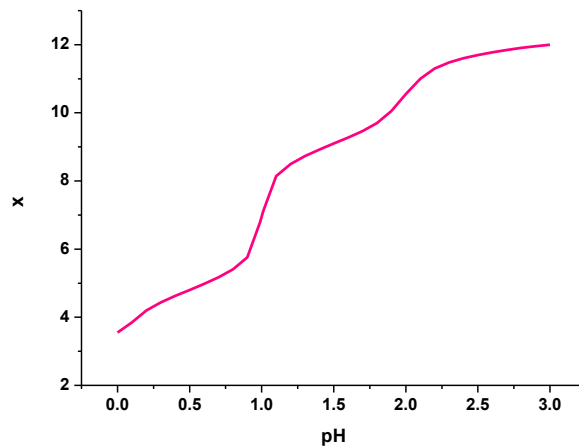
Exemple :

Tracer la courbe de titrage d'un mélange d'acide acétique et l'acide benzoïque à la concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et de $\text{pka}_1 = 4.8$ et 9.2 respectivement par la soude concentrée.

Les valeurs de pH de la solution au cours de titrage sont obtenues en se basant sur le tableau précédent.

x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	0.99	0.999	1.0	1.001	1.01
pH	3.55	4.2	4.62	4.98	5.4	5.75	7.8	7.8	6.95	6.10	7.10
x	1.1	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	1.99	1.999	2.0	2.001	2.01
pH	8.15	8.5	8.92	9.28	9.70	10.05	11.10	12.10	10.55	9.0	10.0
x	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	
pH	11.0	11.3	11.48	11.60	11.70	11.78	11.85	11.90	11.95	12.0	

La courbe de titrage est :



Dans ce titrage on peut utiliser les indicateurs colorés.

Exemple : Quel indicateur coloré peut-on utiliser si on veut un titrage de la première acidité avec une précision de 10%.

10% avant le point équivalent

$$x = 0.9, \quad pH = 5.75$$

10% après le point équivalent

$$x = 1.1 \quad pH = 8.15$$

Le pH du point équivalent est compris entre ces deux valeurs

$$5.75 < pH < 8.15$$

Donc on peut utiliser les indicateurs colorés qui vire dans l'intervalle [5.75 – 8.15].

Si la solution de la base est diluée, dans ce cas on considère la dilution, la concentration de l'acide au cours de titrage est calculée à partir de la relation suivante :

$$C = \frac{C_0 V_0}{V_0 + v}$$

V_0 Le volume initial de l'acide

Titrage d'un mélange de deux monobases faibles par un monoacide fort

Titrage d'un mélange d'un monoacide et d'une monobase faibles par un monoacide fort

Titrage d'un mélange d'un monoacide et d'une monobase faibles par une monobase forte