

Titrages pH-métriques et conductimétriques

COURS • C13 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	6
Méthodes et pièges	7
Vers le PASS	8
Exercices	8
Corrigés	10

Ce que tu dois savoir faire

- Distinguer un dosage par étalonnage d'un dosage par titrage et justifier le choix d'une réaction support (totale, rapide, unique).
- Écrire l'équation de la réaction support d'un titrage acide-base et vérifier qu'elle est quasi totale à partir des pK_a .
- Définir l'équivalence et établir la relation entre les quantités de matière des réactifs titré et titrant à l'équivalence.
- Exploiter une courbe de titrage pH-métrique : repérer le volume équivalent par la méthode des tangentes parallèles ou par la dérivée dpH/dV .
- Déterminer graphiquement le pK_a d'un couple acide faible / base faible à la demi-équivalence et justifier cette méthode.
- Choisir un indicateur coloré de fin de titrage à partir de sa zone de virage et du pH à l'équivalence.
- Utiliser la loi de Kohlrausch pour interpréter l'allure d'une courbe de titrage conductimétrique et repérer l'équivalence.
- Calculer une concentration, une masse ou un pourcentage massique à partir d'un volume équivalent.
- Évaluer l'incertitude-type sur un résultat de titrage et comparer ce résultat à une valeur de référence.

Cours

1. Doser une espèce : étalonnage ou titrage

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration (en quantité de matière ou en masse). Deux familles de méthodes existent.

Le **dosage par étalonnage** compare une grandeur physique mesurée sur la solution inconnue (absorbance, conductivité) à celle de solutions de concentrations connues. Il ne consomme pas l'espèce dosée : il est **non destructif**. Il repose sur une relation de proportionnalité, comme la loi de Beer-Lambert ou la loi de Kohlrausch, valable pour des solutions diluées.

Le **dosage par titrage** fait réagir l'espèce à doser, appelée **espèce titrée**, avec une espèce de concentration connue, appelée **espèce titrante**. C'est une méthode **destructive** : l'espèce titrée est consommée. Le dispositif classique comporte une burette graduée contenant la solution titrante, un bécher contenant un volume précis de solution titrée (la **prise d'essai**, prélevée à la pipette jaugée) et un agitateur magnétique.

La réaction utilisée, appelée **réaction support du titrage**, doit être :

- **totale** (quasi totale) : le réactif limitant disparaît entièrement ;
- **rapide** : chaque goutte versée réagit aussitôt, ce qui permet de suivre l'évolution en direct ;
- **unique** : l'espèce titrée ne doit pas participer à une autre réaction avec le titrant.

Les réactions acide-base en solution aqueuse remplissent en général ces trois conditions, ce qui explique leur usage très répandu.

2. L'équivalence et la relation fondamentale

L'**équivalence** d'un titrage est l'état du système pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction support. À l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés. Avant l'équivalence, le réactif limitant est le titrant (l'espèce titrée reste en excès) ; après l'équivalence, le réactif limitant est l'espèce titrée (le titrant versé s'accumule). L'équivalence correspond donc à un **changement de réactif limitant**.

Pour une réaction support d'équation $a A + b B \rightarrow c C + d D$, où A est titré et B titrant, la relation à l'équivalence s'écrit :

$$n_0(A) / a = n_E(B) / b$$

où $n_0(A)$ est la quantité initiale d'espèce titrée et $n_E(B)$ la quantité de titrant versée à l'équivalence. Avec des concentrations : $C_A \times V_A / a = C_B \times V_E / b$, où V_A est le volume de la prise d'essai et V_E le **volume équivalent**.

Justification : à l'équivalence, l'avancement maximal x_E vérifie simultanément $n_0(A) - a x_E = 0$ et $n_E(B) - b x_E = 0$, d'où l'égalité des deux rapports.

Pour un titrage acide-base mole à mole ($a = b = 1$) : $C_A \times V_A = C_B \times V_E$. Ne l'applique jamais sans avoir écrit l'équation : si un coefficient vaut 2, le résultat change d'un facteur 2.

Le titrage est d'autant plus précis que V_E est grand devant la plus petite graduation de la burette. On choisit en pratique la concentration du titrant pour obtenir un volume équivalent de l'ordre de 10 à 20 mL avec une burette de 25 mL.

3. Réactions support acide-base

Un acide fort réagit totalement avec l'eau ; un acide faible ne réagit que partiellement. Les réactions support usuelles sont les suivantes.

Titration	Équation de la réaction support	Constante d'équilibre
Acide fort par base forte	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$K = 1/K_e = 10^{14}$
Acide faible AH par base forte	$\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$K = K_a/K_e = 10^{14 - \text{p}K_a}$
Base faible B par acide fort	$\text{B}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{BH}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$K = 1/K_a(\text{BH}^+/\text{B}) = 10^{\text{p}K_a}$

Une réaction est considérée comme totale lorsque sa constante d'équilibre K est supérieure à 10^4 environ. Pour l'acide éthanóique ($\text{p}K_a = 4,8$) titré par l'ion hydroxyde, $K = 10^{14 - 4,8} = 10^{9,2} \approx 1,6 \times 10^9$: la réaction est quasi totale. Pour l'ammoniac ($\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ égal à 9,2) titré par l'ion oxonium, $K = 10^9,2$ également.

On écrit toujours la réaction avec les espèces réellement présentes : un acide fort dans l'eau est entièrement sous forme H_3O^+ , un acide faible reste majoritairement sous forme AH. Les ions spectateurs (Na^+ , Cl^-) n'apparaissent pas dans l'équation.

4. Le titrage suivi par pH-métrie

Montage et protocole. Le pH-mètre est d'abord **étalonné** avec deux solutions tampons (souvent pH 4 et pH 7, ou pH 7 et pH 10 selon la zone étudiée). La sonde plonge dans le bécher sous agitation douce. On verse le titrant millilitre par millilitre, puis goutte à goutte (par 0,2 mL) au voisinage de l'équivalence, où le pH varie brusquement, et on relève le pH après stabilisation. On trace $\text{pH} = f(V)$.

Allure générale. La courbe présente un **saut de pH** au voisinage de l'équivalence. Avant et après le saut, le pH varie lentement.

Acide fort titré par une base forte. Le pH initial vaut $-\log C_A$. Le pH augmente lentement, puis brusquement autour de V_E . À l'équivalence, la solution ne contient que de l'eau et des ions spectateurs (Na^+ , Cl^-) : $\text{pH}_E = 7,0$ à 25 °C. Le saut est d'autant plus grand que les solutions sont concentrées.

Acide faible titré par une base forte. Le pH initial est plus élevé que pour un acide fort de même concentration, car l'acide n'est que partiellement dissocié. On observe d'abord une montée rapide, puis une zone de faible pente centrée sur la demi-équivalence (zone tampon), puis le saut. À l'équivalence, la solution contient la base conjuguée A^- , base faible : $\text{pH}_E > 7$. Le saut est moins ample qu'avec un acide fort.

Base faible titrée par un acide fort. La courbe est décroissante ; à l'équivalence, la solution contient l'acide conjugué BH^+ : $\text{pH}_E < 7$.

La demi-équivalence. Pour le titrage d'un acide faible AH par HO^- , lorsque le volume versé vaut $V_E/2$, la moitié de l'acide a été transformée en sa base conjuguée : $n(\text{AH}) = n(\text{A}^-)$, donc $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$. Or $\text{pH} = \text{p}K_a + \log([\text{A}^-]/[\text{AH}])$. On obtient :

$$\text{pH}(V_E/2) = \text{p}K_a$$

Cette relation donne une méthode simple pour déterminer un $\text{p}K_a$. Elle suppose que l'acide est faible et pas trop dilué (la quantité d'AH qui a réagi avec l'eau est négligeable devant celle qui a réagi avec HO^-), ce qui est vérifié pour un $\text{p}K_a$ compris entre 4 et 10 environ et des concentrations de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Repérer l'équivalence : méthode des tangentes parallèles. On trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, de part et d'autre du saut (une avant, une après). On trace ensuite la droite parallèle à ces deux tangentes et équidistante d'elles. Son intersection avec la courbe est le **point équivalent** E, de coordonnées (V_E ; pH_E). Cette méthode suppose une courbe à peu près symétrique autour du saut.

Repérer l'équivalence : méthode de la dérivée. On calcule ou on fait calculer par un logiciel la dérivée dpH/dV . À partir d'un tableau de mesures, on l'approche par le taux de variation $\Delta pH/\Delta V$ entre deux points successifs, attribué au volume moyen. La dérivée passe par un **extremum** (maximum pour un pH croissant) pour $V = V_E$, car l'équivalence correspond au point d'inflexion de la courbe, là où la pente est la plus forte.

Exploiter une courbe $pH = f(V)$

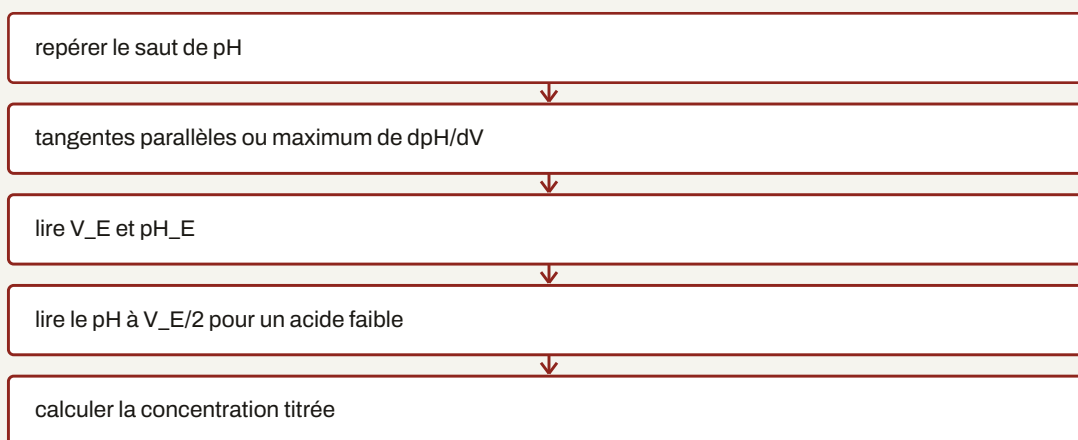


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

5. Choisir un indicateur coloré

Un **indicateur coloré acide-base** est un couple $HInd/Ind^-$ dont les deux formes ont des couleurs différentes. La couleur de la forme acide domine lorsque $pH < pK_{a_i} - 1$, celle de la forme basique lorsque $pH > pK_{a_i} + 1$. Entre les deux s'étend la **zone de virage**, où l'on voit la **teinte sensible**, mélange des deux couleurs.

Indicateur	Forme acide	Zone de virage	Forme basique
Hélianthine	rouge	3,1 à 4,4	jaune
Rouge de méthyle	rouge	4,2 à 6,2	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 à 7,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2 à 10,0	rose

Règle de choix : l'indicateur convient si sa **zone de virage** contient le pH à l'équivalence, ou plus largement si elle est entièrement incluse dans le saut de pH. Le changement de couleur se produit alors pour un volume très proche de V_E .

Exemples : pour un acide fort titré par une base forte ($\text{pH}_E = 7$), le BBT convient ; pour l'acide éthanóïque titré par la soude ($\text{pH}_E \approx 8,7$), on prend la phénolphtaléine ; pour l'ammoniac titré par l'acide chlorhydrique ($\text{pH}_E \approx 5,4$), le rouge de méthyle.

L'indicateur est lui-même un acide faible qui réagit avec le titrant : on n'en verse que **quelques gouttes**, pour que la quantité de titrant qu'il consomme soit négligeable. Un titrage colorimétrique est rapide mais moins riche qu'un titrage pH-métrique : il ne donne que V_E , pas le pK_a ni l'allure de la courbe.

6. Le titrage suivi par conductimétrie

La conductivité. Une solution ionique conduit le courant grâce à ses ions. Sa **conductivité** σ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) se mesure avec une cellule conductimétrique reliée à un conductimètre étalonné. Pour une solution diluée, la **loi de Kohlrausch** s'écrit :

$$\sigma = \sum \lambda \square [\text{X}\square]$$

où $\lambda \square$ est la **conductivité molaire ionique** de l'ion $\text{X}\square$ (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) et $[\text{X}\square]$ sa concentration en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$). Seuls les ions contribuent ; les molécules neutres (AH , NH_3 , H_2O) n'interviennent pas.

Ion	H_3O^+	HO^-	Na^+	K^+	Cl^-	NO_3^-	Ag^+	CH_3COO^-
λ ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 25 °C	35,0	19,9	5,01	7,35	7,63	7,14	6,19	4,09

Les ions H_3O^+ et HO^- ont des conductivités molaires très supérieures aux autres : c'est la clé de l'interprétation des courbes.

Principe du titrage. On mesure σ après chaque ajout de titrant et on trace $\sigma = f(V)$. Si la dilution est négligeable, chaque concentration varie linéairement avec V : la courbe est formée de **deux segments de droite**. Leur **point d'intersection** donne V_E . Pour rendre la dilution négligeable, on ajoute un grand volume d'eau distillée dans le bécher avant le titrage (par exemple 200 mL pour une prise d'essai de 10 mL) et on utilise un titrant concentré, de sorte que le volume versé reste faible devant le volume total. À défaut, on trace la conductivité corrigée $\sigma \times (V_0 + V)/V_0$.

Acide chlorhydrique titré par la soude. Réaction support : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

- Avant l'équivalence : chaque ion H_3O^+ consommé est remplacé par un ion Na^+ apporté ($\lambda = 5,01$ contre 35,0). Les ions Cl^- restent. σ **diminue** fortement.
- Après l'équivalence : on ajoute des ions Na^+ et HO^- qui ne réagissent plus. σ **augmente**.

La courbe a une forme de V, avec un minimum à l'équivalence.

Acide éthanóïque titré par la soude. Réaction support : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$. La conductivité initiale est faible, car l'acide est peu dissocié.

- Avant l'équivalence : on forme des ions CH_3COO^- et on ajoute des ions Na^+ . σ **augmente lentement** (pente $\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ par mole versée).
- Après l'équivalence : Na^+ et HO^- s'accumulent ; σ **augmente plus vite** (pente $\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-)$).

La rupture de pente marque l'équivalence.

Titration par précipitation. La conductimétrie permet aussi des titrages non acido-basiques, par exemple celui des ions chlorure par les ions argent : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$. Avant l'équivalence, chaque Cl^- précipité est remplacé par un NO_3^- apporté (7,14 contre 7,63) : σ diminue légèrement. Après l'équivalence, Ag^+ et NO_3^- s'accumulent : σ augmente nettement.

Comparaison des méthodes. La pH-métrie donne V_E , le pK_a et le pH_E , mais exige un saut de pH net. La conductimétrie ne demande aucun saut et convient aux solutions très diluées, aux acides très faibles ou aux réactions de précipitation ; elle ne repose que sur des points éloignés de l'équivalence, ce qui la rend précise.

Choisir une méthode de suivi

1. réaction support acide-base avec saut de pH net • 2. pH-métrie ou indicateur coloré • 3. réaction sans variation de pH ou saut trop faible : conductimétrie

7. Exploiter un titrage et évaluer l'incertitude

Du volume équivalent au résultat. On calcule la quantité titrée, puis on remonte à ce que l'on cherche : concentration de la solution mère si elle a été diluée (multiplier par le facteur de dilution), masse ($m = n \times M$), concentration en masse ($C_m = C \times M$), pourcentage massique (masse de l'espèce divisée par la masse de l'échantillon).

Sources d'incertitude. Lecture de la burette (V_E), précision de la pipette (V_A), incertitude sur la concentration du titrant (C_B), repérage graphique de l'équivalence. Pour un résultat obtenu par produit et quotient, comme $C_A = C_B \times V_E / V_A$, les incertitudes-types relatives se combinent :

$$u(C_A)/C_A = \sqrt{[u(C_B)/C_B]^2 + (u(V_E)/V_E)^2 + (u(V_A)/V_A)^2}$$

Écriture du résultat. On arrondit l'incertitude-type à un ou deux chiffres significatifs, par excès, et on écrit le résultat avec le même nombre de décimales : par exemple $C = (0,0400 \pm 0,0004) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en précisant qu'il s'agit d'une incertitude-type.

Comparaison à une référence. On calcule le quotient $z = |x - x_{\text{réf}}| / u(x)$. Si z est inférieur ou égal à 2, le résultat est jugé compatible avec la valeur de référence ; au-delà, on recherche une erreur systématique (titrant mal connu, mauvais étalonnage du pH-mètre, bulle dans la burette).

Évaluation de type A. Lorsque plusieurs groupes réalisent le même titrage, on prend la moyenne des n valeurs et l'incertitude-type $u = s/\sqrt{n}$, où s est l'écart-type expérimental.

Exemples résolus

Exemple 1 : titrage pH-métrique d'un vinaigre

Un vinaigre est dilué dix fois. On prélève $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution diluée, que l'on titre par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'exploitation de la courbe donne $V_E = 9,8 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 8,7$; pour $V = 4,9 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4,8$. $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. a) Écrire la réaction support. b) Calculer la concentration en acide éthanoïque du vinaigre et sa concentration en masse. c) Déterminer le pK_a du couple. d) Choisir un indicateur coloré.

Résolution. a) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Sa constante vaut $10^{14-4,8} \approx 1,6 \times 10^9$: elle est quasi totale. b) Les coefficients valent 1 : à l'équivalence, $C_A \times V_A = C_B \times V_E$, d'où

$C_A = 0,100 \times 9,8 / 10,0 = 0,098 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la solution diluée. Le vinaigre est dix fois plus concentré : $C = 0,98 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentration en masse : $C_m = C \times M = 0,98 \times 60,0 = 59 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $4,9 \text{ mL} = V_E/2$: c'est la demi-équivalence, où $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, donc $pK_a = pH = 4,8$. d) $pH_E = 8,7$ est dans la zone de virage de la phénolphthaléine (8,2 à 10,0) : **phénolphthaléine** (passage de l'incolore au rose).

Exemple 2 : titrage conductimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique

On place $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique dans un bécher, avec environ 200 mL d'eau distillée, et on titre par la soude à $C_B = 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe $\sigma = f(V)$ est formée d'un segment décroissant puis d'un segment croissant, qui se coupent en $V = 12,4 \text{ mL}$. a) Pourquoi ajouter 200 mL d'eau ? b) Interpréter l'allure de la courbe. c) Calculer C_A .

Résolution. a) Le volume versé (moins de 25 mL) reste faible devant le volume total (plus de 220 mL) : la dilution est négligeable et les portions de courbe sont des droites. L'ajout d'eau ne change pas la quantité d'acide, donc pas V_E . b) Avant l'équivalence, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$: chaque H_3O^+ ($\lambda = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) est remplacé par un Na^+ ($\lambda = 5,01$) ; σ diminue. Après l'équivalence, Na^+ et HO^- ($\lambda = 19,9$) s'accumulent ; σ augmente. L'intersection donne $V_E = 12,4 \text{ mL}$. c) $C_A = C_B \times V_E / V_A = 0,0500 \times 12,4 / 20,0 = 3,10 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exemple 3 : titrage d'une solution d'ammoniac et incertitude

On titre $V_B = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique à $C_A = (0,0500 \pm 0,00025) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On trouve $V_E = 16,0 \text{ mL}$ avec $u(V_E) = 0,10 \text{ mL}$; $u(V_B) = 0,05 \text{ mL}$. L'étiquette annonce $0,0410 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. a) Écrire la réaction support et prévoir le signe de $pH_E - 7$. b) Calculer C_B . c) Évaluer $u(C_B)$ et conclure.

Résolution. a) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. À l'équivalence, la solution contient l'acide faible NH_4^+ : $pH_E < 7$ (environ 5,4). On choisirait le rouge de méthyle. b) Mole à mole : $C_B = C_A \times V_E / V_B = 0,0500 \times 16,0 / 20,0 = 0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) Incertitudes relatives : $0,00025/0,0500 = 5,0 \times 10^{-3}$; $0,10/16,0 = 6,25 \times 10^{-3}$; $0,05/20,0 = 2,5 \times 10^{-3}$. $u(C_B)/C_B = \sqrt{(25 + 39,06 + 6,25) \times 10^{-3}} = \sqrt{70,3} \times 10^{-3} \approx 8,4 \times 10^{-3}$. $u(C_B) = 0,0400 \times 8,4 \times 10^{-3} \approx 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Résultat : $C_B = (0,0400 \pm 0,0004) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $z = |0,0400 - 0,0410| / 3,4 \times 10^{-4} \approx 2,9 > 2$: le résultat n'est **pas compatible** avec l'étiquette. La solution s'est peut-être appauvrie (l'ammoniac est volatil) ou une erreur systématique a eu lieu.

Méthodes et pièges

- Méthode type : écris l'équation de la réaction support, écris la relation à l'équivalence avec les coefficients stœchiométriques, repère V_E , calcule, puis tiens compte d'une éventuelle dilution.
- Ne confonds pas équivalence et neutralité : pH_E vaut 7 seulement pour un titrage acide fort / base forte à 25°C .
- La demi-équivalence donne le pK_a uniquement pour un acide faible (ou une base faible) titré par une espèce forte, pas pour un acide fort.
- Pour la méthode des tangentes, les deux tangentes doivent être parallèles entre elles ; la troisième droite est à égale distance des deux, pas au milieu du saut « à l'œil ».
- Avec la dérivée, attribue chaque taux de variation au volume moyen entre deux mesures, et resserre les mesures près du saut.
- En conductimétrie, convertis les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (multiplie par 1 000) et n'oublie aucun ion, y compris les ions spectateurs qui s'accumulent.

- Seuls les ions conduisent : un acide faible non dissocié ou une molécule comme NH_3 ne compte pas dans σ .
- Un indicateur coloré se choisit d'après pH_E , pas d'après le pK_a du couple titré.
- L'eau ajoutée dans le bécher ne modifie pas V_E : elle change la concentration, pas la quantité de matière à titrer.
- Garde un nombre de chiffres significatifs cohérent avec les données (trois en général pour un titrage soigné).

Vers le PASS

En PASS, le titrage revient dans les cours de chimie générale et d'analyse : titrages de polyacides (acide phosphorique, acides aminés) avec plusieurs sauts successifs, calcul du pH en tout point de la courbe, solutions tampons dont le pouvoir tampon est maximal à la demi-équivalence, et validation analytique des mesures (justesse, fidélité, incertitudes). La notion de zone tampon, que tu repères ici sur la courbe, prépare directement l'étude du tampon bicarbonate du plasma et des titrages d'acides aminés en biochimie. Les QCM exigent souvent de reconnaître une courbe (acide fort ou faible, une ou deux acidités), de lire un pK_a et de calculer une concentration en quelques lignes.

Suite en PASS : Tampons, polyacides et dosages

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. On titre $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour $V_E = 15,0 \text{ mL}$. a) Écris la réaction support. b) Calcule la concentration C_A de l'acide.
2. Écris l'équation de la réaction support des titrages suivants et calcule sa constante d'équilibre : a) acide éthanóïque ($\text{pK}_a = 4,8$) par l'ion hydroxyde ; b) ammoniac (pK_a de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9,2$) par l'ion oxonium ; c) acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($\text{pK}_a = 4,2$) par l'ion hydroxyde. Ces réactions sont-elles totales ?
3. À l'aide du tableau des indicateurs du cours, choisis un indicateur adapté à chaque titrage : a) $\text{pH}_E = 7,0$; b) $\text{pH}_E = 8,8$; c) $\text{pH}_E = 5,3$. Justifie.
4. Lors du titrage pH-métrique d'un acide faible par la soude, on trouve $V_E = 14,0 \text{ mL}$. Pour $V = 7,0 \text{ mL}$, le pH vaut 3,9. a) Que vaut le pK_a du couple ? b) Justifie la méthode. c) Le pH à l'équivalence est-il inférieur, égal ou supérieur à 7 ?
5. Calcule la conductivité d'une solution de chlorure de sodium de concentration $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Niveau 2 : type bac

6. Un comprimé de vitamine C (acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, considéré comme un monoacide de $\text{pK}_a = 4,1$) porte l'indication « 500 mg ». On le dissout dans une fiole jaugée de 100,0 mL. On titre 10,0 mL de cette solution par la soude à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et on obtient $V_E = 28,0 \text{ mL}$. Données : $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
a) Écris la réaction support (note l'acide AH). b) Calcule la masse d'acide ascorbique dans le comprimé.
c) Calcule l'écart relatif avec l'indication du fabricant. d) Quel pH lit-on pour $V = 14,0 \text{ mL}$?

7. On dose les ions chlorure d'un sérum physiologique. On prélève 10,0 mL de sérum dilué dix fois, on ajoute 200 mL d'eau, puis on titre par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en suivant la conductivité. Les deux segments se coupent en $V = 7,7 \text{ mL}$. $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Écris la réaction support. b) Explique pourquoi σ diminue légèrement avant l'équivalence puis augmente nettement. c) Calcule la concentration en ions chlorure du sérum, puis sa concentration en masse de chlorure de sodium. d) Le fabricant annonce $9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$: conclus.

8. On titre 10,0 mL d'une solution d'acide par la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Près du saut, on relève :

V (mL)	9,0	9,5	9,8	10,0	10,2	10,5	11,0
pH	5,7	6,1	6,6	8,7	10,8	11,3	11,6

a) Calcule $\Delta\text{pH}/\Delta V$ entre chaque couple de mesures successives et attribue chaque valeur au volume moyen. b) Déduis-en V_E et la concentration de l'acide. c) L'acide est-il fort ou faible ? Justifie.

9. Un groupe titre de l'acide chlorhydrique : $C_B = 0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec $u(C_B) = 0,0005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 12,4 \text{ mL}$ avec $u(V_E) = 0,1 \text{ mL}$; $V_A = 20,00 \text{ mL}$ avec $u(V_A) = 0,03 \text{ mL}$.

a) Calcule C_A . b) Calcule $u(C_A)$ et écris le résultat. c) La valeur attendue est $0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: le résultat est-il compatible ? d) Propose une cause possible d'écart.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Un mélange contient de l'acide chlorhydrique (C_1) et de l'acide éthanóïque (C_2 , $\text{pK}_a = 4,8$). On en titre 20,0 mL par la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe pH-métrique présente deux sauts, à $V_1 = 8,0 \text{ mL}$ et $V_2 = 20,0 \text{ mL}$.

a) Quel acide est titré en premier ? Justifie. b) Calcule C_1 et C_2 . c) Quel pH lit-on pour $V = 14,0 \text{ mL}$? d) Pourquoi le premier saut est-il peu marqué ?

11. On place 20,0 mL d'acide chlorhydrique à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un bécher avec 180 mL d'eau (volume total 200 mL) et on titre par la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On néglige la dilution. Données en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: H_3O^+ 35,0 ; HO^- 19,9 ; Na^+ 5,01 ; Cl^- 7,63.

a) Calcule V_E . b) Calcule σ au début, à l'équivalence et pour $V = 4,00 \text{ mL}$. c) Justifie que négliger la dilution est raisonnable.

12. Un élève titre l'acide éthanóïque ($\text{pK}_a = 4,8$) par la soude en utilisant l'hélianthine, dont la teinte jaune est obtenue dès $\text{pH} = 4,4$.

a) Calcule le rapport $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ à $\text{pH} = 4,4$. b) Quelle fraction de l'acide a été titrée quand l'indicateur vire ? Conclus sur le volume lu. c) Même question avec la phénolphtaléine, qui commence à virer à $\text{pH} = 8,2$: quelle fraction d'acide reste-t-il ?

13. On dissout 0,244 g d'un monoacide organique solide pur dans de l'eau et on le titre par la soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 20,0 \text{ mL}$. À la demi-équivalence, $\text{pH} = 4,2$.

a) Calcule la masse molaire de l'acide. b) Parmi l'acide éthanóïque (CH_3COOH), l'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) et l'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $\text{pK}_a = 3,9$), lequel est-ce ? Justifie par deux arguments. Données : $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Corrigés

1. a) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- b) Les coefficients valent 1 : $C_A \times V_A = C_B \times V_E$, donc $C_A = 0,100 \times 15,0 / 20,0 = 7,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
2. a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $K = K_a/K_e = 10^{14-4,8} = 10^9,2 \approx 1,6 \times 10^9$.
- b) $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; $K = 1/K_a = 10^9,2 \approx 1,6 \times 10^9$. c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $K = 10^{14-4,2} = 10^9,8 \approx 6,3 \times 10^9$. Les trois constantes dépassent largement 10^4 : **les trois réactions sont quasi totales**, elles conviennent comme réactions support.
3. L'indicateur convient si sa zone de virage contient pH_E .
- a) $\text{pH}_E = 7,0$ est dans 6,0 à 7,6 : **bleu de bromothymol**. b) $\text{pH}_E = 8,8$ est dans 8,2 à 10,0 : **phénolphthaléine**. c) $\text{pH}_E = 5,3$ est dans 4,2 à 6,2 : **rouge de méthyle**.
4. a) $7,0 \text{ mL} = V_E/2$: demi-équivalence, donc **pKa = 3,9**.
- b) À la demi-équivalence, la moitié de AH a été transformée en A^- : $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$. Comme $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{A}^-]/[\text{AH}])$ et $\log 1 = 0$, $\text{pH} = \text{pKa}$. c) À l'équivalence, la solution contient la base faible A^- : **$\text{pH}_E > 7$** .
5. Conversion : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ pour chaque ion.
 $\sigma = \lambda(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] + \lambda(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] = (5,01 + 7,63) \times 10^{-3} \times 2,0 = 25,3 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, soit $\sigma \approx 2,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.
6. a) $\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- b) Quantité titrée dans 10,0 mL : $n = C_B \times V_E = 1,00 \times 10^{-2} \times 28,0 \times 10^{-3} = 2,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Dans la fiole de 100,0 mL (dix fois plus) : $2,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 176,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $m = 2,80 \times 10^{-3} \times 176,0 = 0,493 \text{ g}$, soit **$m \approx 493 \text{ mg}$** . c) Écart relatif : $|493 - 500| / 500 = 0,014$, soit **1,4 %** : valeur cohérente avec l'indication. d) $14,0 \text{ mL} = V_E/2$: **$\text{pH} = \text{pKa} = 4,1$** .
7. a) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$.
- b) Avant l'équivalence, chaque Cl^- ($\lambda = 7,63$) qui précipite est remplacé par un NO_3^- apporté ($\lambda = 7,14$) : σ diminue légèrement. Après l'équivalence, Ag^+ et NO_3^- ne réagissent plus et s'accumulent : σ augmente nettement. c) $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) \text{ versé} = 2,00 \times 10^{-2} \times 7,7 \times 10^{-3} = 1,54 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans 10,0 mL, soit $1,54 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sérum dilué, donc $[\text{Cl}^-] = 0,154 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sérum. Chaque NaCl libère un Cl^- : $C_m = 0,154 \times 58,5 = 9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. d) Le résultat coïncide avec l'indication du fabricant : **conforme**.
8. a) Taux de variation : $0,4/0,5 = 0,8$ (à 9,25 mL) ; $0,5/0,3 \approx 1,7$ (à 9,65 mL) ; $2,1/0,2 = 10,5$ (à 9,9 mL) ; $2,1/0,2 = 10,5$ (à 10,1 mL) ; $0,5/0,3 \approx 1,7$ (à 10,35 mL) ; $0,3/0,5 = 0,6$ (à 10,75 mL).
- b) Le maximum est atteint de façon symétrique entre 9,9 et 10,1 mL : **$V_E = 10,0 \text{ mL}$** . $C_A = 0,100 \times 10,0 / 10,0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $\text{pH}_E \approx 8,7 > 7$: à l'équivalence la solution contient une base faible, donc **l'acide est faible**. Un acide fort aurait donné $\text{pH}_E = 7$.
9. a) $C_A = 0,0500 \times 12,4 / 20,00 = 3,10 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- b) Relatives : $0,0005/0,0500 = 1,0 \times 10^{-2}$; $0,1/12,4 = 8,1 \times 10^{-3}$; $0,03/20,00 = 1,5 \times 10^{-3}$. Somme des carrés : $1,00 \times 10^{-4} + 0,65 \times 10^{-4} + 0,02 \times 10^{-4} = 1,67 \times 10^{-4}$; racine : $1,29 \times 10^{-2}$. $u(C_A) = 0,0310 \times 1,29 \times 10^{-2} \approx 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $C_A = (0,0310 \pm 0,0004) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) $z = |0,0310 - 0,0300| / 4,0 \times 10^{-4} = 2,5 > 2$: **non compatible**. d) Erreur systématique possible : concentration réelle du titrant différente de 0,0500 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (soude carbonatée au contact de l'air), bulle d'air dans la burette, rinçage de la burette à l'eau au lieu du titrant (dilution du titrant, V_E surestimé).

10. a) L'acide le plus fort réagit en premier avec HO^- : H_3O^+ (acide chlorhydrique) est titré d'abord, puis CH_3COOH .

b) Premier saut : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,100 \times 8,0 \times 10^{-3} = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$, donc $C_1 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Second stade : $V_2 - V_1 = 12,0 \text{ mL}$, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$, donc $C_2 = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) 14,0 mL est le milieu du second stade $(8,0 + 12,0/2)$: demi-équivalence de l'acide éthanoïque, $\text{pH} = 4,8$. d) Au premier point équivalent, la solution contient déjà l'acide éthanoïque, qui fixe le pH vers 3 : le pH ne monte que jusqu'à la zone tampon de l'acide faible. Le saut est donc faible.

11. a) $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,00 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $V_E = 2,00 \times 10^{-4} / 0,100 = 2,00 \text{ mL}$.

b) Concentrations dans 200 mL : $2,00 \times 10^{-4} / 0,200 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Début : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $\sigma_0 = (35,0 + 7,63) \times 10^{-3} \times 1,00 = 4,26 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Équivalence : $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $\sigma_E = (5,01 + 7,63) \times 10^{-3} = 1,26 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. $V = 4,00 \text{ mL}$: $n(\text{Na}^+) = 4,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$, soit $2,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; excès $n(\text{HO}^-) = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$, soit $1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$; $[\text{Cl}^-] = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. $\sigma = (5,01 \times 2,00 + 19,9 \times 1,00 + 7,63 \times 1,00) \times 10^{-3} = 3,76 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. c) Le volume versé (4 mL au plus) représente 2 % du volume total : l'erreur due à la dilution est de l'ordre de 2 %, acceptable.

12. a) $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{A}^-]/[\text{AH}])$, donc $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = 10^{4,4 - 4,8} = 10^{-0,4} \approx 0,40$.

b) Fraction titrée : $0,40 / (1 + 0,40) \approx 0,28$. L'indicateur vire alors qu'environ 28 % de l'acide seulement a réagi : le volume lu vaut environ 0,28 V_E , **erreur considérable**. L'hélianthine est inadaptée. c) $[\text{AH}]/[\text{A}^-] = 10^{4,8 - 8,2} = 10^{-3,4} \approx 4,0 \times 10^{-4}$: il reste environ **0,04 %** d'acide non titré, erreur négligeable. La phénolphtaléine convient.

13. a) Monoacide, mole à mole : $n = 0,100 \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $M = m/n = 0,244 / 2,00 \times 10^{-3} = 122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0$; $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 7 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 2 \times 16,0 = 122$; $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La masse molaire et le pKa lu à la demi-équivalence (4,2) désignent l'**acide benzoïque**. L'acide lactique (pKa 3,9, $M = 90,0$) et l'acide éthanoïque (pKa 4,8, $M = 60,0$) sont exclus.