

Les titrages

L'étiquette d'un vinaigre annonce « 6° », un lait doit rester sous 18 °D pour être vendu frais : comment vérifier ces valeurs avec une burette, une sonde... et la notion d'équivalence ?

Ce que tu vas savoir faire

- Écrire la réaction support d'un titrage et définir l'équivalence
- Établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante (tableau d'avancement)
- Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse
- Repérer l'équivalence par suivi pH-métrique (tangentes, dérivée) ou avec un indicateur coloré
- Justifier l'allure d'une courbe de titrage conductimétrique à l'aide des conductivités ioniques molaires
- Simuler une courbe de titrage et l'évolution des quantités de matière avec Python

À revoir avant de commencer

- Couples acide/base, réaction acide-base, pH (fiche 1)
- Loi de Kohlrausch et conductivités ioniques molaires (fiche 2)
- Tableau d'avancement, réactif limitant, stœchiométrie (Première)
- Titrage colorimétrique d'oxydoréduction (Première)
- Concentrations molaire et en masse, $c_m = c M$

1 Le cours

1. L'idée : faire réagir... jusqu'à l'équivalence

Imagine que tu veuilles savoir combien de bonbons contient un bocal opaque, et que tu disposes d'enfants qui mangent chacun **exactement** un bonbon. Tu fais entrer les enfants un par un : au moment où le bocal devient vide, le nombre d'enfants entrés te donne le nombre de bonbons. Un titrage, c'est la même idée : on ajoute progressivement une espèce de quantité **connue** qui réagit avec l'espèce à doser, et on repère le moment où celle-ci est entièrement consommée.

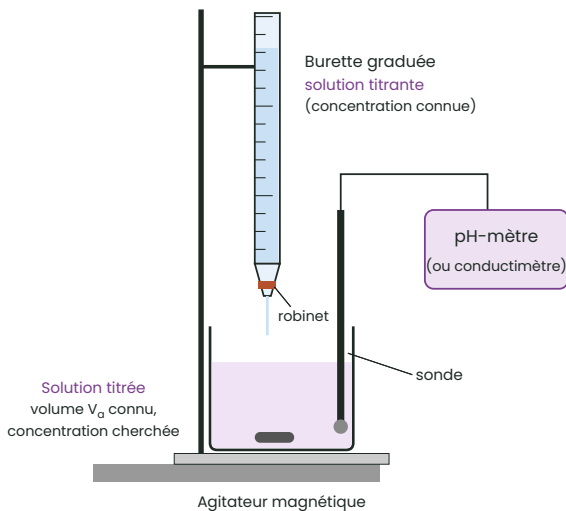
Contrairement au dosage par étalonnage (fiche 2), le titrage est une méthode **destructive** (l'espèce dosée est consommée) mais qui ne nécessite pas de gamme étalon.

Définitions – Titrage direct

- **Titrer** une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa quantité de matière (ou sa concentration) grâce à une réaction chimique.
- La **solution titrée** (dans le bécher, volume V_a prélevé à la pipette jaugée) contient l'espèce à doser ; la **solution titrante** (dans la burette) a une concentration connue.

- La **réaction support** du titrage doit être **totale, rapide et unique** (l'espèce titrante ne réagit qu'avec l'espèce titrée).

2. L'équivalence



Montage d'un titrage avec suivi pH-métrique (ou conductimétrique).

Définition – Équivalence

L'**équivalence** est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction support. À l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés : il y a **changement de réactif limitant**. Avant l'équivalence, l'espèce titrante est limitante ; après, c'est l'espèce titrée (elle a disparu) et l'espèce titrante s'accumule. Le volume de solution titrante versé à ce moment est le **volume équivalent** V_E .

Relation à l'équivalence

Pour une réaction support $a A + b B \rightarrow \text{produits}$, où A est l'espèce titrée (quantité initiale $n_A = c_A V_A$) et B l'espèce titrante (concentration c_B) :

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_{B,E}}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{c_A V_A}{a} = \frac{c_B V_E}{b}$$

c_A et c_B en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_A et V_E dans la **même unité** (mL ou L) ; n en mol. Pour un titrage acide-base mole à mole ($a = b = 1$) : $c_A V_A = c_B V_E$.

Établir la relation à l'équivalence À SAVOIR ÉTABLIR

Tableau d'avancement à l'équivalence (on a versé $n_{B,E} = c_B V_E$) :

Équation	$a A$	$+ b B$	$\rightarrow \text{produits}$
État initial	n_A	$n_{B,E}$	0
État final ($x_{\max}$)	$n_A - a x_{\max}$	$n_{B,E} - b x_{\max}$	...

À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés : $n_A - a x_{\max} = 0$ et $n_{B,E} - b x_{\max} = 0$. D'où $x_{\max} = \frac{n_A}{a} = \frac{n_{B,E}}{b}$.

Méthode – Exploiter un titrage

- Écrire l'équation de la réaction support (avec les bons nombres stœchiométriques).
- Repérer le volume équivalent V_E (graphiquement ou par changement de couleur).
- Écrire la relation à l'équivalence et en déduire n_A , puis $c_A = n_A / V_A$.
- Remonter à la grandeur demandée : tenir compte d'une **dilution** préalable (multiplier par le facteur de dilution), calculer une masse $m = n M$, une concentration en masse $c_m = c M$, un pourcentage massique...

5. Comparer à la valeur attendue (étiquette) : écart relatif $\frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{x_{\text{réf}}}$.

Exemple résolu – Un titrage colorimétrique d'oxydoréduction (rappel de Première)

On titre $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ions fer(II) Fe^{2+} (incolore) par une solution acidifiée de permanganate de potassium à $c_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (violette). Réaction support : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$. La teinte violette persiste à partir de $V_E = 12,5 \text{ mL}$. Calculer c_A .

Solution

Avant l'équivalence, MnO_4^- est limitant : il est décoloré dès qu'il tombe dans le bécher. Après, il est en excès et colore la solution : c'est l'indicateur de fin de titrage. Relation à l'équivalence avec $a = 5$ (Fe^{2+}) et $b = 1$ (MnO_4^-) :

$$\frac{c_A V_A}{5} = \frac{c_B V_E}{1} \Rightarrow c_A = \frac{5 c_B V_E}{V_A} = \frac{5 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 12,5}{10,0} = 0,125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. Composition du système au cours du titrage

La réaction support étant totale, chaque ajout de solution titrante consomme entièrement l'espèce titrante **avant** l'équivalence ; **après**, c'est elle qui s'accumule dans le bécher.

Exemple résolu – Acide éthanoïque titré par la soude

On titre $V_a = 10,0 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque à $c_a = 0,102 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par de la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) à $c_b = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Réaction support :

$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$. Donner la composition du système (en mmol) pour $V_b = 5,0 \text{ mL}$ et $V_b = 15,0 \text{ mL}$.

Solution

$$n_{\text{acide},0} = c_a V_a = 0,102 \times 10,0 = 1,02 \text{ mmol (le produit mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \text{mL donne des mmol)}. V_E = \frac{c_a V_a}{c_b} = 10,2 \text{ mL}.$$

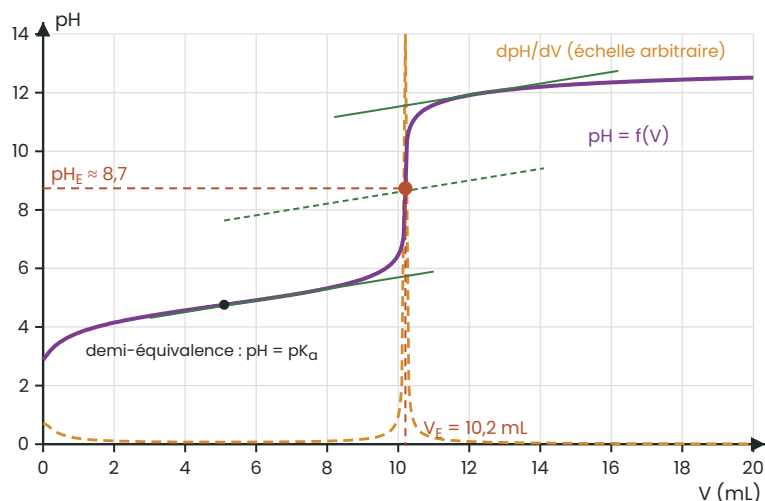
Avant l'équivalence : $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,02 - n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$; après : $n(\text{HO}^-) = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} - 1,02$.

V_b	$n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$	CH_3COOH	HO^-	CH_3COO^-	Na^+	Réactif limitant
5,0 mL	0,50	0,52	≈ 0	0,50	0,50	HO^- (avant V_E)
15,0 mL	1,50	≈ 0	0,48	1,02	1,50	CH_3COOH (après)

Les ions sodium sont **spectateurs** : leur quantité est simplement celle apportée par la burette.

4. Repérer l'équivalence par suivi pH-métrique

On mesure le pH après chaque ajout et on trace $\text{pH} = f(V)$. Au voisinage de l'équivalence, l'espèce titrée disparaît et l'espèce titrante apparaît brusquement : le pH varie très vite, c'est le **saut de pH**.



Titration de 10,0 mL d'acide éthanóïque ($0,102 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par la soude ($0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) : courbe $\text{pH} = f(V)$ (violet), méthode des tangentes (vert) et dérivée dpH/dV (orange, pointillés).

Méthode des tangentes parallèles

1. Tracer deux tangentes à la courbe, **parallèles** entre elles, de part et d'autre du saut de pH (dans les parties « courbées »).
2. Tracer la droite parallèle à ces tangentes et **équidistante** des deux.
3. Son intersection avec la courbe est le point d'équivalence E : ses coordonnées donnent V_E et pH_E .

Méthode de la dérivée

On calcule (avec un tableur, Python, ou le logiciel d'acquisition) la dérivée $\frac{\text{dpH}}{\text{dV}}$. Elle est maximale là où la courbe est la plus pentue : l'abscisse du **maximum** de la dérivée est V_E . Cette méthode est plus précise et automatisable.

À retenir sur la courbe

- Le pH à l'équivalence dépend des espèces présentes : $\text{pH}_E = 7$ (à 25°C) pour un acide fort titré par une base forte ; $\text{pH}_E > 7$ pour un acide faible titré par une base forte (la base conjuguée est présente) ; $\text{pH}_E < 7$ pour une base faible titrée par un acide fort.
- Pour un acide faible, à la **demi-équivalence** ($V = V_E/2$), $\text{pH} = \text{p}K_a$ du couple (voir fiche 7) : ici $\text{p}K_a \approx 4,8$.
- La dilution de la solution titrée (ajout d'eau distillée pour immerger la sonde) ne change **pas** V_E : la quantité d'espèce titrée est la même.

Exemple résolu – Le degré d'acidité d'un vinaigre

Le titrage ci-dessus a été réalisé sur un vinaigre **dilué 10 fois**. Le degré d'acidité est la masse (en g) d'acide éthanóïque contenue dans 100 g de vinaigre. Données : $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; masse volumique du vinaigre $\rho = 1,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; étiquette : 6° .

Solution

Solution diluée : à l'équivalence, $c_d V_a = c_b V_E$, donc $c_d = \frac{c_b V_E}{V_a} = \frac{0,100 \times 10,2}{10,0} = 0,102 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Vinaigre : $c = 10 c_d = 1,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $c_m = c M = 1,02 \times 60,0 = 61,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Degré : 100 g de vinaigre occupent $V = \frac{100}{1,01} = 99,0$ mL et contiennent $m = 61,2 \times 0,0990 = 6,06$ g d'acide : le vinaigre fait environ 6,1°, en accord avec l'étiquette (écart relatif de 1 %).

Au labo – Titrage pH-métrique

① Étalonner le pH-mètre avec deux solutions tampons (pH 7 puis pH 4 ou 10). ② Prélever V_a à la pipette jaugée, ajouter de l'eau distillée si besoin pour immerger la sonde, lancer l'agitation. ③ Remplir la burette (sans bulle, zéro ajusté). ④ Faire un **titrage rapide** (ajouts de 1 mL) pour localiser le saut, puis un **titrage précis** : ajouts de 1 mL loin de l'équivalence et de 0,2 mL (ou moins) autour de V_E , en notant le pH une fois stabilisé. ⑤ Tracer $\text{pH} = f(V)$ et exploiter.

5. Repérer l'équivalence avec un indicateur coloré

Définition – Indicateur coloré acido-basique

Un indicateur coloré est un couple acide/base dont les deux formes ont des couleurs différentes. Sa **zone de virage** est l'intervalle de pH où la couleur change (teinte sensible). Quelques gouttes suffisent pour repérer la **fin du titrage** sans pH-mètre.

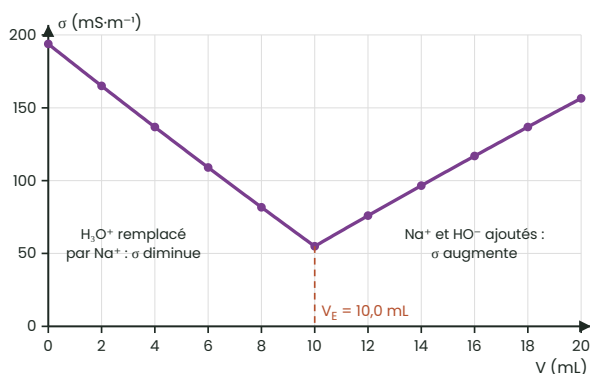
Indicateur	Zone de virage	Teintes (acide → basique)
hélianthine	3,1 – 4,4	rouge → jaune
rouge de méthyle	4,2 – 6,2	rouge → jaune
bleu de bromothymol (BBT)	6,0 – 7,6	jaune → bleu
phénolphtaléine	8,2 – 10,0	incolore → rose

Méthode – Choisir l'indicateur

L'indicateur est adapté si sa zone de virage est **incluse dans le saut de pH** (idéalement, elle contient pH_E). Exemple : pour le vinaigre ($\text{pH}_E \approx 8,7$), on choisit la **phénolphtaléine** ; l'hélianthine virerait bien trop tôt.

6. Repérer l'équivalence par suivi conductimétrique

Quand la réaction support met en jeu des ions, on peut suivre la **conductivité** σ de la solution. D'après la loi de Kohlrausch, $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$: chaque fois qu'un ion est remplacé par un autre plus (ou moins) conducteur, σ augmente (ou diminue). La courbe $\sigma = f(V)$ est formée de **deux portions de droites** ; l'équivalence correspond à la **rupture de pente**, à l'intersection des deux droites.



Titration de 20,0 mL d'acide chlorhydrique à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (+ 200 mL d'eau) par la soude à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pourquoi ajouter beaucoup d'eau ?

On ajoute un grand volume d'eau distillée (ou on utilise une solution titrante beaucoup plus concentrée) pour que le volume total varie peu pendant le titrage. La **dilution** est alors négligeable et les portions de courbe sont bien des droites. Sinon, on trace la conductivité corrigée $\sigma' = \sigma \frac{V_0 + V}{V_0}$, où V_0 est le volume initial dans le bécher.

Méthode – Justifier les pentes (ex. : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ titré par $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$)

Réaction support : $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$. On fait le bilan des ions présents dans le bécher, en s'aidant des conductivités ioniques molaires ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{HO}^-) = 19,9$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$.

	H_3O^+	Cl^-	Na^+	HO^-	Bilan
Avant l'équivalence	diminue	constant	augmente	≈ 0	chaque H_3O^+ consommé est remplacé par un Na^+ , bien moins conducteur : σ diminue
Après l'équivalence	≈ 0	constant	augmente	augmente	on ajoute des ions sans en retirer : σ augmente

Deuxième exemple : acide éthanóïque (acide faible, très peu dissocié) titré par la soude. Avant l'équivalence, on forme des ions CH_3COO^- et on apporte des Na^+ : σ augmente **faiblement** ; après, on apporte des Na^+ et des HO^- (très conducteurs) : σ augmente **plus fortement**. La rupture de pente donne encore V_E .

Au labo – Titrage conductimétrique

Étalonner le conductimètre, placer la solution titrée diluée dans un grand bécher, immerger la cellule, agiter. Ajouter la solution titrante mL par mL (des points régulièrement espacés **de part et d'autre** de l'équivalence suffisent : pas besoin de resserrer les ajouts, contrairement au suivi pH-métrique). Tracer $\sigma = f(V)$, modéliser chaque partie par une droite et lire l'abscisse de leur intersection. Le suivi conductimétrique s'applique aussi à des réactions de **précipitation** (ex. : ions chlorure titrés par les ions argent, exercice 3).

2 Les pièges à éviter

Attention – Les erreurs classiques

- **Confondre équivalence et neutralité** : à l'équivalence, le pH vaut 7 seulement pour un titrage acide fort/base forte. Pour l'acide éthanóïque titré par la soude, $\text{pH}_E \approx 8,7$.
- **Oublier les nombres stœchiométriques** : $c_A V_A = c_B V_E$ n'est vraie que si $a = b$. Pour $2 \text{A} + \text{B}$, on a $\frac{n_A}{2} = n_{B,E}$.

- **Oublier le facteur de dilution** quand on a titré une solution diluée : on obtient la concentration de la solution diluée, pas de la solution mère.
- **Chercher l'équivalence au point d'intersection des tangentes** : c'est la droite **équidistante** (médiane) qui coupe la courbe en E. En conductimétrie en revanche, E est bien à l'intersection des deux **droites** modélisant la courbe.
- **Croire que Na^+ ou Cl^- « ne comptent pas »** en conductimétrie : les ions spectateurs participent à σ ! Ils ne participent pas à la réaction, c'est tout.
- **Choisir un indicateur dont la zone de virage est hors du saut de pH** : le changement de couleur n'aurait pas lieu à l'équivalence.

3 Avec Python

On simule le titrage de l'exemple (acide éthanoïque, $pK_a = 4,76$, par la soude) : pour chaque volume versé, le pH est calculé en écrivant l'électroneutralité de la solution, puis on calcule la dérivée pour trouver V_E , et on suit l'évolution des quantités de matière.

```
import numpy as np

ca, Va = 0.102, 10.0      # acide éthanoïque : mol/L et mL
cb = 0.100                # soude : mol/L
Ka, Ke = 10**(-4.76), 1e-14

def pH(Vb):
    # pH après ajout de Vb mL de soude : électroneutralité résolue par dichotomie
    Vt = Va + Vb
    bas, haut = 0.0, 14.0
    for _ in range(60):
        p = (bas + haut) / 2
        h = 10**(-p)
        # charges + (H3O+, Na+) moins charges - (HO-, CH3COO-)
        f = h + cb*Vb/Vt - Ke/h - (ca*Va/Vt) * Ka/(Ka + h)
        if f > 0: bas = p      # trop de charges + : le pH est plus grand
        else: haut = p
    return p

V = np.arange(0, 20.01, 0.1)      # volumes versés (mL)
pHs = np.array([pH(v) for v in V])
d = np.gradient(pHs, V)          # dérivée dpH/dV
print("VE =", round(V[np.argmax(d)], 1), "mL ; pHE =", round(pH(10.2), 2))

# Évolution des quantités de matière (mmol) : réaction totale
for v in [0, 5.0, 10.2, 15.0]:
    n_acide = max(ca*Va - cb*v, 0)
    n_base = min(ca*Va, cb*v)      # ions éthanoate formés
    n_HO = max(cb*v - ca*Va, 0)   # ions hydroxyde en excès
    print(f"V={v:4} mL  acide={n_acide:.2f}  éthanoate={n_base:.2f}  HO-={n_HO:.2f}")
# VE = 10.2 mL ; pHE = 8.73
# V= 0 mL  acide=1.02  éthanoate=0.00  HO-=0.00
# V= 5.0 mL  acide=0.52  éthanoate=0.50  HO-=0.00
# V=10.2 mL  acide=0.00  éthanoate=1.02  HO-=0.00
# V=15.0 mL  acide=0.00  éthanoate=1.02  HO-=0.48
```

Avec matplotlib, `plt.plot(V, pHs)` donne la courbe de la figure du § 4 et `plt.plot(V, d)` un pic très fin centré sur 10,2 mL. Le tableau montre le changement de réactif limitant : l'acide disparaît et les ions

HO^- n'apparaissent qu'après l'équivalence.

4 Exercices

Exercice 1 – Acide chlorhydrique ★

On titre $V_a = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique par de la soude à $c_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent est $V_E = 12,4 \text{ mL}$.

1. Écrire l'équation de la réaction support.
2. Définir l'équivalence et calculer la concentration c_a de l'acide.
3. Quel est le pH à l'équivalence (à 25°C) ? Justifier.
4. À l'aide du tableau du cours, choisir un indicateur coloré pour ce titrage. Même question pour le titrage de l'ammoniac NH_3 par l'acide chlorhydrique ($\text{pH}_E = 5,3$).

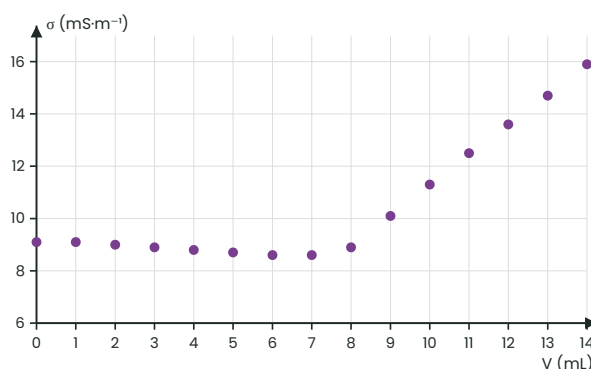
Exercice 2 – Composition du système ★★

On titre $V_a = 20,0 \text{ mL}$ d'acide éthanóïque à $c_a = 8,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par de la soude à $c_b = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calculer le volume équivalent.
2. Donner les quantités de matière (en mmol) de CH_3COOH , CH_3COO^- , HO^- et Na^+ dans le bécher pour $V_b = 10,0 \text{ mL}$ puis pour $V_b = 20,0 \text{ mL}$.
3. Pour $V_b = 20,0 \text{ mL}$, calculer $[\text{HO}^-]$ et en déduire le pH ($\text{p}K_e = 14,0$ à 25°C).

Exercice 3 – Le sérum physiologique ★★

Un sérum physiologique annonce $9,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure de sodium. On le dilue 10 fois, puis on titre $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution diluée (+ 200 mL d'eau distillée) par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Réaction support (précipitation) : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$. Données : λ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: Na^+ : 5,01 ; Cl^- : 7,63 ; Ag^+ : 6,19 ; NO_3^- : 7,14 ; $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



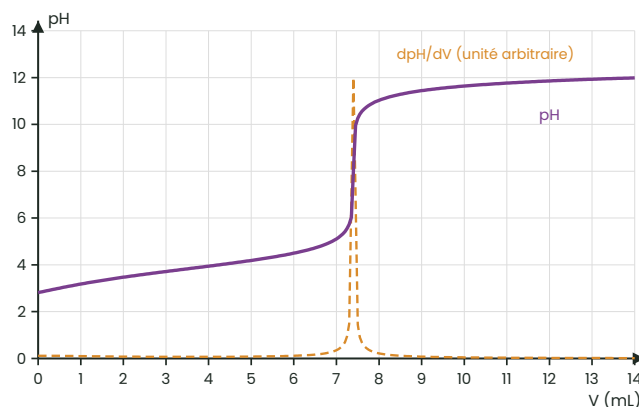
Conductivité mesurée en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé.

1. Justifier qualitativement l'allure de la courbe avant et après l'équivalence.
2. Déterminer graphiquement le volume équivalent.
3. En déduire la concentration en masse de NaCl du sérum et la comparer à l'étiquette.

Exercice 4 – Type bac : le lait est-il frais ? ★★★

Document 1. Le lait frais contient de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ (noté AH, $\text{p}K_a = 3,9$), produit par des bactéries au cours du temps. Son acidité s'exprime en degrés Dornic ($^\circ\text{D}$) : 1°D correspond à $0,1\text{ g}$ d'acide lactique par litre de lait. Un lait est considéré comme frais si son acidité ne dépasse pas 18°D .

Document 2. On titre $V_a = 20,0\text{ mL}$ de lait par de la soude à $c_b = 5,00 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec suivi pH-métrique. Données : $M(\text{AH}) = 90,0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; tableau des indicateurs du cours.



Courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$ et dérivée dpH/dV .

1. Écrire l'équation de la réaction support.
2. Déterminer le volume équivalent par deux méthodes, ainsi que le pH à l'équivalence. Pourquoi pH_E est-il supérieur à 7 ?
3. Calculer la concentration molaire puis la concentration en masse d'acide lactique du lait.
4. Exprimer l'acidité du lait en degrés Dornic. Le lait est-il frais ?
5. Les laboratoires utilisent un indicateur coloré. Lequel choisir ? Pourquoi l'hélianthine ne convient-elle pas ?
6. Méthode Dornic : on titre $10,0\text{ mL}$ de lait par de la soude à $\frac{1}{9}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Montrer que l'acidité en $^\circ\text{D}$ est alors égale au volume équivalent exprimé en dixièmes de millilitre.

5 Teste-toi (QCM)

- 1 À l'équivalence d'un titrage :
 - A. le pH vaut toujours 7
 - B. les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques
 - C. l'espèce titrante est en excès
 - D. la moitié de l'espèce titrée a réagi
- 2 Pour $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$, avec A titré et B titrant, la relation à l'équivalence est :
 - A. $n_A = n_{B,E}$
 - B. $n_A = 2 n_{B,E}$
 - C. $2 n_A = n_{B,E}$
 - D. $n_A = n_{B,E}/2$
- 3 Par la méthode de la dérivée, V_E correspond :
 - A. au maximum de dpH/dV
 - B. au zéro de dpH/dV
 - C. au minimum du pH
 - D. au point où $\text{pH} = \text{p}K_a$
- 4 Titrage conductimétrique de l'acide chlorhydrique par la soude : avant l'équivalence, σ diminue car :
 - A. on dilue la solution
 - B. H_3O^+ est remplacé par Na^+ , moins conducteur
 - C. Cl^- disparaît
 - D. HO^- s'accumule

5 On a titré 10,0 mL d'une solution diluée 20 fois : $c_{\text{diluée}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution mère a pour concentration :

- A. $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C. $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L'essentiel à retenir

- Réaction support d'un titrage : **totale, rapide, unique.**
- Équivalence : réactifs introduits dans les proportions stœchiométriques ; changement de réactif limitant.
- $aA + bB \longrightarrow \dots : \frac{c_A V_A}{a} = \frac{c_B V_E}{b}$ (c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, V dans la même unité).
- Avant l'équivalence, le titrant est limitant ; après, il s'accumule.
- pH-métrie : saut de pH ; V_E par la méthode des tangentes ou au maximum de dpH/dV .
- $\text{pH}_E = 7$ (fort/fort), > 7 (acide faible + base forte), < 7 (base faible + acide fort).
- Indicateur coloré : zone de virage incluse dans le saut de pH.
- Conductimétrie : droites, V_E à la rupture de pente ; justifier avec les λ_i (Kohlrausch).
- H_3O^+ et HO^- sont les ions les plus conducteurs.
- Penser au facteur de dilution, puis $m = nM$, $c_m = cM$; comparer à la référence.

6 Corrigés

Exercice 1

1. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. **2.** À l'équivalence, les ions H_3O^+ et HO^- ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (1 pour 1) : $c_a V_a = c_b V_E$, d'où $c_a = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 12,4}{20,0} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **3.** À l'équivalence, la solution ne contient que de l'eau et des ions spectateurs Na^+ et Cl^- : solution neutre, $\text{pH}_E = 7,0$. **4.** BBT (zone de virage 6,0 – 7,6, qui contient 7,0) ; pour l'ammoniac : rouge de méthyle (4,2 – 6,2, qui contient 5,3).

Exercice 2

1. $n_a = c_a V_a = 8,00 \times 10^{-2} \times 20,0 = 1,60 \text{ mmol}$; $V_E = \frac{c_a V_a}{c_b} = \frac{1,60}{0,100} = 16,0 \text{ mL}$. **2.** $V_b = 10,0 \text{ mL}$ (avant V_E , 1,00 mmol de HO^- versée, limitant) : $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,60 - 1,00 = 0,60 \text{ mmol}$; $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,00 \text{ mmol}$; $n(\text{HO}^-) \approx 0$; $n(\text{Na}^+) = 1,00 \text{ mmol}$. $V_b = 20,0 \text{ mL}$ (après, 2,00 mmol versées) : $n(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 0$; $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,60 \text{ mmol}$; $n(\text{HO}^-) = 2,00 - 1,60 = 0,40 \text{ mmol}$; $n(\text{Na}^+) = 2,00 \text{ mmol}$. **3.** $V_{\text{tot}} = 40,0 \text{ mL}$: $[\text{HO}^-] = \frac{0,40}{40,0} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc $\text{pH} = 12,0$.

Exercice 3

1. Avant l'équivalence, chaque ion Cl^- précipité est remplacé par un ion NO_3^- (λ un peu plus faible : 7,14 contre 7,63) ; Na^+ ne varie pas : σ diminue légèrement. Après l'équivalence, on ajoute des ions Ag^+ et NO_3^- sans en consommer : σ augmente nettement. **2.** On trace une droite passant au mieux par les points de 0 à 6 mL et une autre par les points de 9 à 14 mL : elles se coupent en $V_E \approx 7,6 \text{ mL}$. **3.** $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)_E$: $c_d = \frac{c V_E}{V_0} = \frac{2,00 \times 10^{-2} \times 7,6}{10,0} = 1,52 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; sérum : $c = 10 c_d = 0,152 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_m = c M = 0,152 \times 58,5 = 8,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Écart relatif : $\frac{|8,9 - 9,0|}{9,0} \approx 1 \%$: conforme à l'étiquette.

Exercice 4 (type bac)

1. $\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. **2.** Tangentes parallèles : la droite équidistante coupe la courbe en $V_E \approx 7,4 \text{ mL}$; la dérivée est maximale pour $V = 7,4 \text{ mL}$. On lit $\text{pH}_E \approx 8,0$: à l'équivalence, la solution contient la base conjuguée A^- (ion lactate), donc elle est basique. **3.** $n(\text{AH}) = c_b V_E = 5,00 \times 10^{-2} \times 7,4 \times 10^{-3} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $c = \frac{3,7 \times 10^{-4}}{20,0 \times 10^{-3}} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (valeur non arrondie : $1,85 \times 10^{-2}$) ; $c_m = c M = 1,85 \times 10^{-2} \times 90,0 = 1,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. **4.** $\frac{1,67}{0,1} \approx 17^\circ\text{D}$: inférieur à 18°D , le lait est encore frais (mais de justesse). **5.** Le saut de pH va d'environ 5,5 à 10,5 : la zone de virage de la **phénolphthaléine** (8,2 – 10,0) y est incluse. L'hélianthine (3,1 – 4,4) virerait bien avant l'équivalence. **6.** $c_m = \frac{c_b V_E}{V_a} M = \frac{\frac{1}{9} \times V_E}{10,0} \times 90,0 = V_E$ (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ si V_E est en mL), donc l'acidité vaut $\frac{c_m}{0,1} = 10 V_E^\circ\text{D}$: le nombre de dixièmes de mL versés (ex. : 1,7 mL $\rightarrow 17^\circ\text{D}$).

QCM

1. B · 2. B ($\frac{n_A}{2} = \frac{n_{B,E}}{1}$) · 3. A (la pente est maximale à l'équivalence) · 4. B ($\lambda(\text{Na}^+) \ll \lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$) · 5. C ($20 \times 5,0 \times 10^{-3} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)