

TITRAGES acido-basiques

I) Le Titrage et la réaction support de titrage

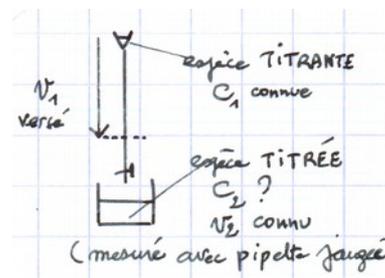
1. Le principe :

titrer (ou doser) une espèce en solution **consiste à déterminer la concentration molaire volumique C de cette espèce en solution** en mol.L⁻¹ (ou la concentration massique Cm en g.L⁻¹)

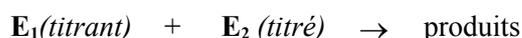
Le titrage est une **méthode destructive** car elle utilise **une réaction dite support du titrage** qui fait réagir :

- une espèce titrante E₁ dont on connaît la concentration
- Cune espèce titrée E₂ dont on ne connaît pas la concentration C₂ mais dont on connaît le volume V₂ (mesuré avec une pipette jaugée)
- l'état final appelé **ETAT d'EQUIVALENCE** s'obtient en versant un volume particulier V_{1 versé} de l'espèce titrante, appelé volume versé à l'équivalence V_E=V_{1 versé} (mesuré avec une burette graduée)

montage de base



2. La réaction support du titrage :



Quantités de matière théoriques (en mol)	1	1
Quantités de matière expérimentales (en mol)	n(E₁) versé	n(E₂)i

La réaction de support du titrage doit posséder les propriétés ci-dessous :

- **UNIQUE** (pour être sûr que l'espèce titrée ne réagit pas avec plusieurs espèces dans le mélange)
- **TOTALE** : dans l'**ETAT d'EQUIVALENCE obtenu** le réactif titré et le réactif titrant ont totalement disparu car ils ont été **mélangés en respectant les proportions stoechiométriques** indiquées par l'équation de réaction
- **RAPIDE**
- **COLORIMETRIQUE** c'est à dire permettant obtenir un changement brutal de couleur dès que l'état d'équivalence est obtenu (lorsque ce n'est pas le cas on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré qui pour une goutte en excès, change brutalement de couleur : cela s'appelle le virage de l'indicateur)

3. Un état final particulier recherché : ETAT d'EQUIVALENCE

définition : état final obtenu lorsque réactif titrant et réactif titré ont été mélangés selon les proportions stoechiométriques de l'équation de réaction et ont **TOTALEMENT** « disparu » .

cet état d'équivalence se traduit par :

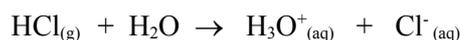
$$\frac{n(E_1 \text{ versé})}{n(E_2)i} = \frac{1}{1} = 1 \quad \text{soit } n(E_1) \text{ versé} = n(E_2)i \text{ donc } C_1 V_1 \text{ versé} = C_2 V_2 \text{ d'où } C_2 = \frac{C_1 V_1 \text{ versé}}{V_2}$$

II) Titrage d'un acide en solution aqueuse par une solution d'hydroxyde de sodium (Na⁺_(aq) + OH⁻_(aq))

A) Titrage d'un ACIDE FORT

a) La solution de chlorure d'hydrogène (« sol HCl ») ou solution d'acide chlorhydrique

l'espèce Chlorure d'hydrogène HCl_(g) est un acide fort c'est à dire qu'en solution aqueuse, **cette espèce libère totalement son acidité** ce qui se traduit par une réaction totale avec l'eau :



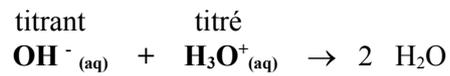
la solution obtenue (H₃O⁺_(aq) + Cl⁻_(aq)) s'appelle **solution d'acide chlorhydrique**

l'espèce titrée sera l'acide ion hydronium H₃O⁺_(aq) (l'ion chlorure Cl⁻_(aq) sera dit spectateur)

b) La solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$) :

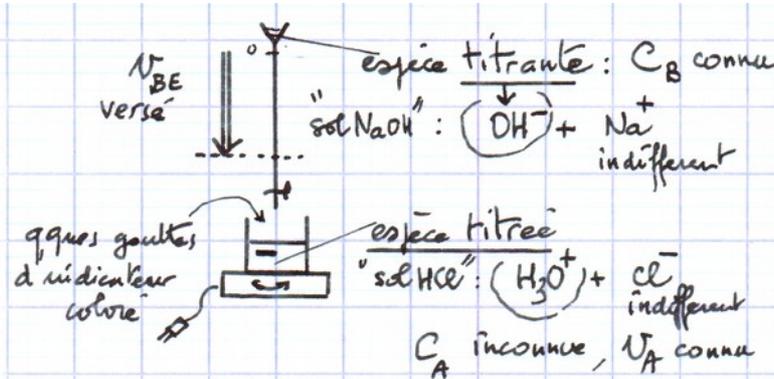
l'espèce titrante sera la base l'ion hydroxyde $\text{OH}^-_{(aq)}$ (l'ion $\text{Na}^+_{(aq)}$ sera spectateur ou indifférent)

c) d'où l'équation de réaction support du titrage :



- cette réaction s'appelle **réaction de neutralisation** car le mélange final obtenu dans l'état d'équivalence possède un $\text{pH}_E = 7$ (il correspond à de l'eau salée)

d) Montage et principe du Titrage colorimétrique :



principe : comme les solutions sont transparentes et ne changent pas de couleur lorsqu'on les mélange, avant de commencer à verser le réactif titrant, afin de pouvoir repérer l'état d'équivalence, on met quelques gouttes de BBT dans la « sol HCl » acide (indicateur coloré qui donne une couleur jaune à la solution)

Puis on verse le réactif titrant, mL par mL, en surveillant l'évolution de la couleur du mélange.

- Pour un certain volume V_{BE} un changement de couleur brutal du jaune au vert se produit (sensible à la goutte près ajoutée) car on a atteint l'état d'équivalence et on arrête de verser du réactif titrant .
- le volume V_{BE} appelé **volume équivalent** est lu sur la burette graduée et permet de calculer C_A

$$n(\text{OH}^-) \text{ versé à l'équivalence} = n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ titrés soit } C_B V_{BE} = C_A V_A \text{ d'où } C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$$

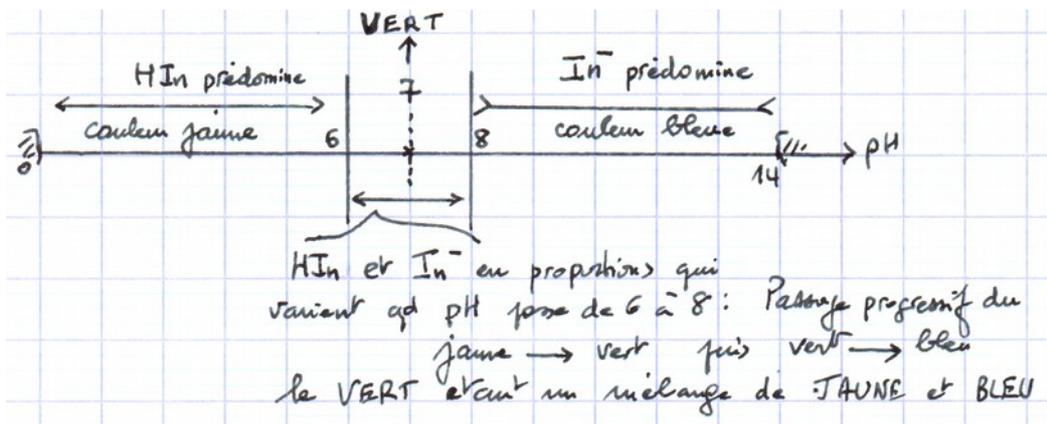
remarque : un indicateur coloré comme le BBT est un acide faible auquel correspond un couple « Acide/base conjuguée » noté par « $\text{HInd} / \text{Ind}^-$ » de $\text{pK}_a=7$ associé à l'équilibre en solution aqueuse



La couleur de l'indicateur BBT dépend du pH de la solution car elle dépend soit de la prédominance de l'espèce « HInd » (couleur jaune) , soit de la prédominance de l'espèce « Ind^- » (couleur bleue)

- si $\text{pH}_{\text{solution}} < 7$ l'espèce prédominante est « HInd » et la couleur de la solution est jaune
- si $\text{pH}_{\text{solution}} > 7$ l'espèce prédominante est « Ind^- » et la couleur de la solution est bleue
- si $\text{pH}_{\text{solution}} = 7 = \text{pK}_a$ alors les 2 espèces sont mélangées à égalité et la couleur est verte (jaune + bleu) ; cette couleur est appelée **teinte sensible** .

d'où le diagramme de prédominance des espèces pour le BBT de $\text{pK}_a=7$



l'intervalle « $\text{pK}_a - 1 < \text{pH}_{\text{solution}} < \text{pK}_a + 1$ » soit $6 < \text{pH} < 8$ pour le BBT est appelé « **zone de virage** » de l'indicateur coloré (intervalle de pH pour changement de couleur : il dépend de l'indicateur coloré)

B) Titration d'un ACIDE faible

- Un acide faible AH appartient à un couple AH / A⁻ caractérisé par une constante d'acidité K_a donc un pK_a
- Un acide faible en solution ne libère pratiquement pas son acidité donc dans la solution d'acide faible l'espèce majoritaire est la **forme acide AH qui sera l'espèce titrée** de la « sol AH »
- d'où l'équation de réaction support du titrage : $\text{AH}_{\text{aq}} + \text{OH}^{-}_{\text{(aq)}} \rightarrow \text{A}^{-}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$
(exemple : $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}} + \text{OH}^{-}_{\text{(aq)}} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$)

au fur et à mesure que l'on verse le réactif titrant OH⁻_(aq), AH est transformé en A⁻. Quand l'état d'équivalence est obtenu alors **pH_E ≠ 7** car dans le mélange prédomine la base A⁻.

La relation à l'équivalence est la même c'est à dire respect des proportions stoechiométriques indiquées par l'équation de réaction, soit :

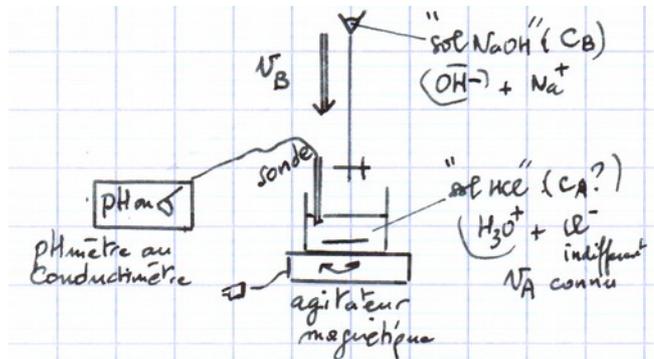
$$n(\text{OH}^{-}) \text{ versé à l'équivalence} = n(\text{AH}) \text{ titrés} \text{ soit } C_B V_{BE} = C_A V_A \text{ d'où } C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$$

III) Le suivi pHmétrique ou conductimétrique d'un titrage

1) Montage et principe :

on se propose de suivre l'évolution du **pH_{solution}** (grâce à une sonde pHmétrique) ou de la conductivité σ_{solution} (grâce à une sonde conductimétrique), au fur et à mesure que l'on verse le réactif titrant et on trace les graphes

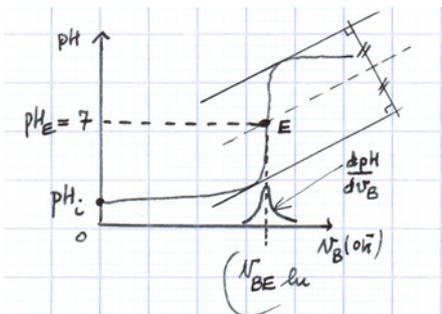
- soit de **pH_{solution} = f(V_{titrant versé})**
- soit de **$\sigma_{\text{solution}} = f(V_{\text{titrant versé}})$**



- l'intérêt de ces graphes est de déterminer le volume équivalent $V_E = V_{\text{titrant versé pour l'équivalence}}$

2) Allure des graphes pH_{solution} = f(V_{titrant versé})

A) Acide fort : pH_E = 7

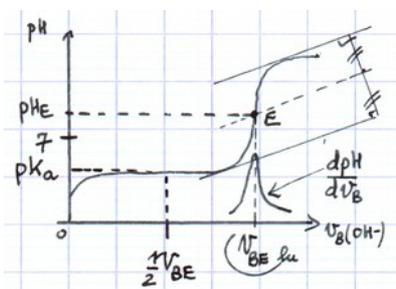


L'état d'équivalence est repéré sur la courbe par le **point E appelé « point d'équivalence »** de coordonnées notées **E (V_{BE}, pH_E)**

pour déterminer V_{BE} on utilise :

- soit la méthode des tangentes
- soit la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV_B}$ dont l'abscisse du maximum correspond à **V_{BE} = V_E**

B) Acide faible : pH_E ≠ 7



la courbe à une allure différente « au début » et un pH_E ≠ 7 mais l'exploitation est la même :

L'état d'équivalence est repéré sur la courbe par le **point E appelé « point d'équivalence »** de coordonnées notées **E (V_{BE}, pH_E)**

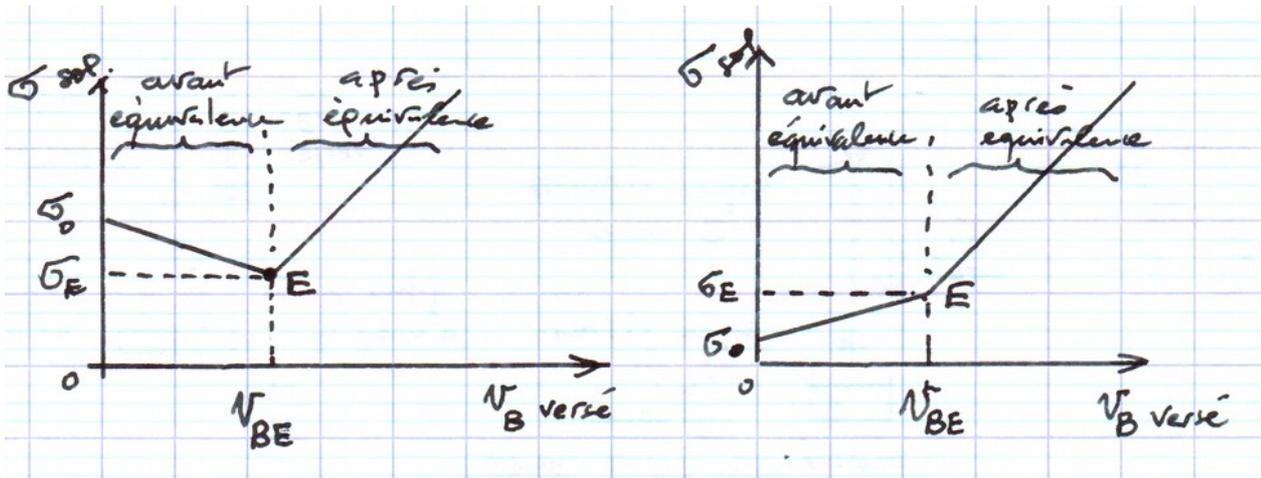
pour déterminer V_{BE} on utilise :

- soit la méthode des tangentes
- soit la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV_B}$ dont l'abscisse du maximum correspond à **V_{BE} = V_E**

3) Allure des graphes $\sigma_{\text{solution}} = f(V_{\text{titrant versé}})$

Acide FORT

Acide faible



Dans les 2 cas le point d'équivalence E est repéré par le **point « anguleux »**
(point d'intersection de 2 segments de droite) dont l'abscisse correspond à V_{BE}