

Chapitre 8 : Titrages acido-basiques

Pré requis :

- ✓ Réactions acido-basiques vues en 1ère S et au chapitre 5
- ✓ Dosages et indicateurs colorés vus en 1ère S

Connaissances et savoir-faire exigibles (surtout expérimentaux : TP χ n°4) :

- (1) Réaliser par suivi pH-métrique le titrage d'un acide ou d'une base en solution aqueuse.
- (2) Déterminer, à partir des résultats d'une expérience, le volume versé à l'équivalence lors d'un titrage acide-base.
- (3) Montrer qu'un indicateur coloré convenablement choisi permet de repérer l'équivalence.

I Rappels sur les titrages pH-métrique :

1) Définition :

Effectuer un dosage c'est déterminer la concentration molaire d'une espèce dans une solution.

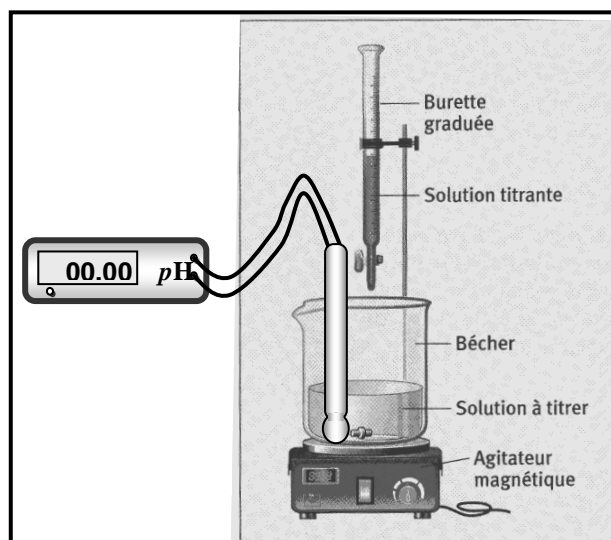
Il y a plusieurs techniques de dosage, le **dosage par étalonnage** (effectuer dans le TP χ n°1 avec la spectrophotométrie) et aussi le **dosage par titrage** (effectuer dans le TP χ n°3).

Lors d'un titrage on fait réagir un réactif titrant avec le réactif titré à doser.

Alors l'espèce titrée est détruite par cette réaction (contrairement à un dosage où on conserve l'espèce intacte).

2) Etude expérimentale : *Fiche élève*

- On utilise le **même montage** pour tous les titrages pH-métriques :
- On relève les valeurs du pH** à chaque ajout d'un volume V_{BURETTE} de solution titrante.
- Le but est de tracer la courbe de titrage pH-métrique :
C'est à dire **$\text{pH} = f(V_{\text{BURETTE}})$** .



II Généralités :

1) Exploitation d'un titrage :

Comme toujours, pour étudier une réaction acido-basique et en tirer des informations **on doit passer par le tableau d'avancement** de la transformation :

On désire doser l'espèce A (espèce titrée) par l'espèce titrante B :

Equation de la réaction		$aA_{(aq)}$	+	$bB_{(aq)}$	=	$cC_{(aq)}$	+	$dD_{(aq)}$
Etat	Avancement (mol)	n_A		n_B		n_C		n_D
Initial	0	n_{0A}		n_{0B}		0		0
En cours	x	$n_{0A} - ax$		$n_{0B} - bx$		cx		dx
A l'équivalence	x_E	$n_{0A} - ax_E$		$n_{0B} - bx_E$		cx_E		dx_E

On rappelle qu'à l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés : leur quantité de matière est donc nulle.

On a donc : $n_{0A} - ax_E = 0 = n_{0B} - bx_E$ donc $x_E = \frac{n_{0A}}{a} = \frac{n_{0B}}{b}$

Et comme on cherche la concentration de A : $c_A = \frac{a}{b} \times \frac{c_B \times V_{EB}}{V_A}$

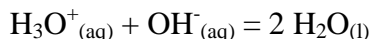
2) Plusieurs types de réaction de titrage : *Fiche élève*

a. 1^{er} cas : on veut titrer un acide complètement dissocié dans l'eau :

Alors la réaction : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ est totale et l'espèce acide réellement présente est $H_3O^+_{(aq)}$.

On utilisera donc une solution d'hydroxyde de sodium comme solution titrante.

L'équation du dosage sera :



Cette réaction est bien totale ($K = 10^{14}$)

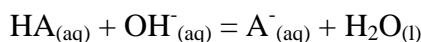
b. 2^{ème} cas : on veut titrer un acide dont la dissociation est limitée dans l'eau :

Comme la réaction $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ est limitée alors il subsiste dans la solution les espèces : $HA_{(aq)}$; $A^-_{(aq)}$ et $H_3O^+_{(aq)}$.

Lorsque l'on titre cette solution, **on considère que la seule espèce acide présente est $HA_{(aq)}$** et donc la concentration de la solution sera la concentration de soluté apporté.

On utilisera aussi une solution d'hydroxyde de sodium comme solution titrante.

L'équation du dosage sera :



Cette réaction est la plupart du temps totale car

$$K = \frac{[A^-_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}] \times [OH^-_{(aq)}]} = \frac{[A^-_{(aq)}] \times [H_3O^+_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}] \times K_e} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{14} \times K_A$$

Même avec un K_A de 10^{-10} , K a une valeur de 10^4 synonyme de réaction totale.

c. 3^{ème} cas : on veut titrer une base complètement dissociée dans l'eau :

On raisonne comme pour l'acide totalement dissocié dans l'eau, on considèrera que **la base dosée est $OH^-_{(aq)}$ et on utilisera une solution d'acide chlorhydrique** pour effectuer ce dosage.

d. 4^{ème} cas : on veut titrer une base dont la dissociation est limitée dans l'eau :

Comme pour l'acide dont la dissociation est limitée, **on va utiliser une solution d'acide chlorhydrique comme solution titrante en considérant que la seule base présente est $A^-_{(aq)}$.**

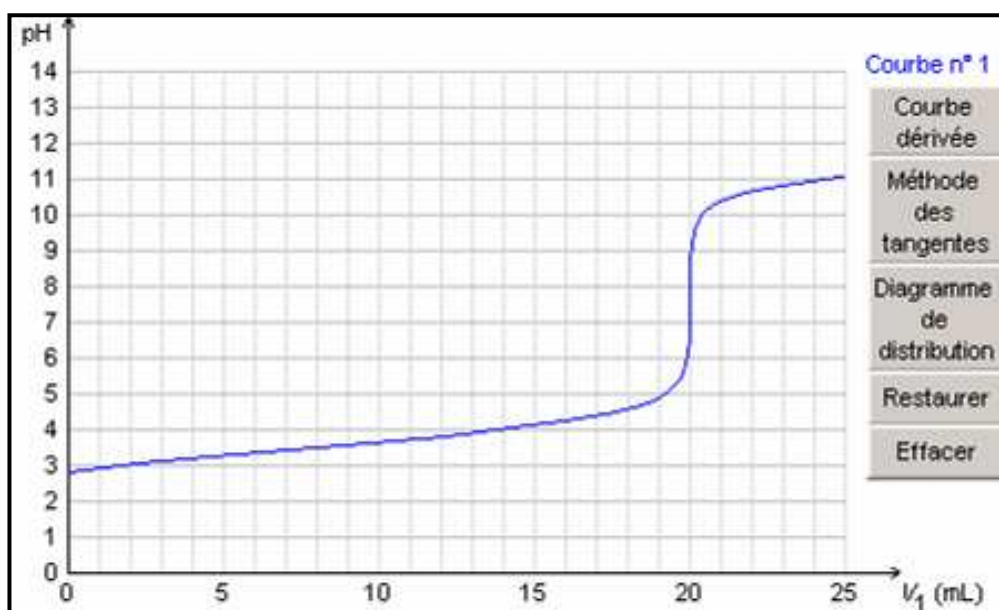
III Etude du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium : *Courbes : fiche élève*

1) Expérience ⁽¹⁾ : *Simulateur Hatier*

On utilise le montage décrit ci-dessus, on peut ajouter de l'eau distillée dans le bécher afin que les électrodes du pH-mètre trempent, cela ne modifiera pas les résultats de l'expérience.

On dose 20 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

2) Courbe obtenue :



3) Description de cette courbe :

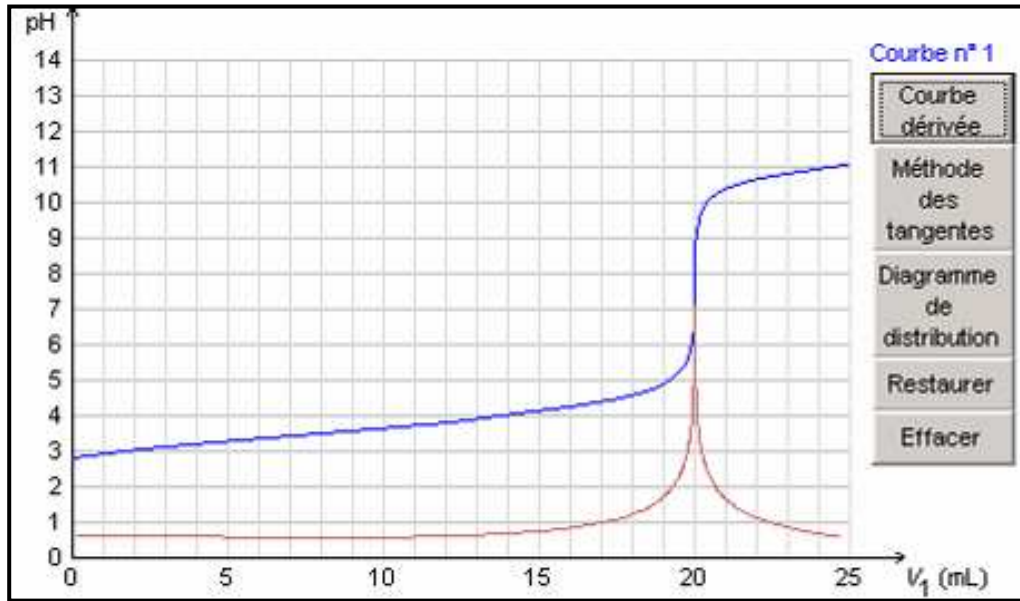
- On observe sur cette **courbe croissante un important saut de pH**.
- Avant et après celui-ci, le pH varie peu par ajout de la solution titrante.
- Il existe **un point particulier**, le point d'inflexion de la courbe appelé **point d'équivalence** et noté E. Comment le repérer ?

4) Repérage du point d'équivalence ⁽²⁾ :

a. 1^{ère} méthode : Tracé de la courbe dérivée :

Le point **E**, point d'inflexion de la courbe, **est le point où le coefficient directeur de la tangente à la courbe est maximal**. Nous savons que ce coefficient directeur est donné par la dérivée $\frac{dpH}{dV_1}$.

On peut alors **tracer une nouvelle courbe $dpH/dV_1 = g(V_1)$** , qui donne l'évolution du coefficient directeur en fonction du volume de solution titrante versé :



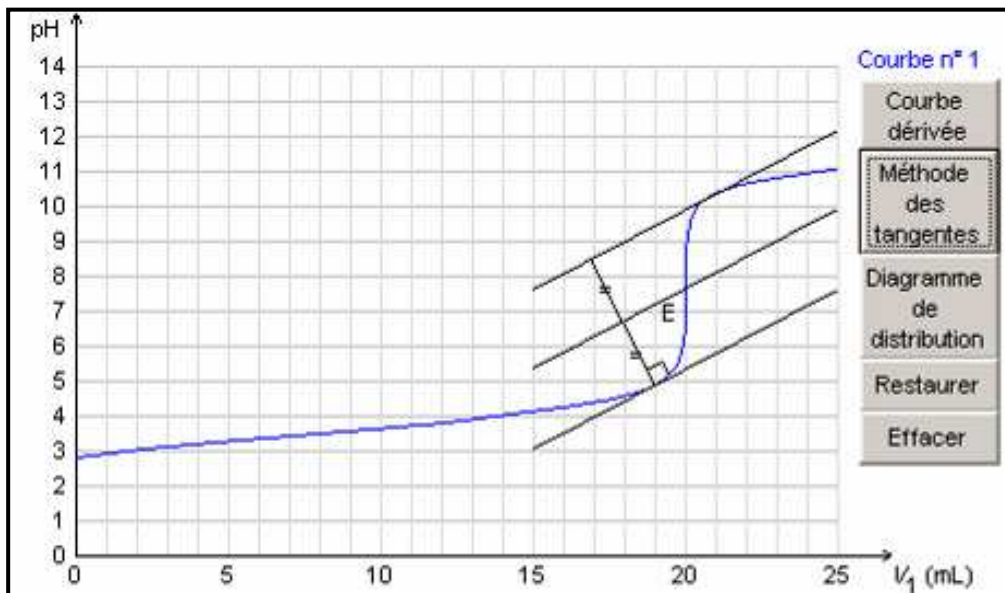
On obtient alors le volume équivalent : ici $V_{IE} = 20 \text{ mL}$. Mais il est difficile de lire le pH à l'équivalence (car le saut de pH est quasi vertical).

b. 2^{ème} méthode : Méthode des tangentes :

Il s'agit d'une méthode graphique.

- On trace **deux tangentes à la courbe, parallèles**, de part et d'autre du saut de pH.
- Puis on trace **une droite parallèle aux deux tangentes** qui se situe à **égale distance des tangentes**.
- **Le point d'intersection entre cette droite et la courbe $\text{pH} = f(V_1)$ est le point d'équivalence.**

Cette méthode est pratique car elle peut permettre de lire facilement le pH à l'équivalence : $\text{pH}_E = 7.0$



5) Concentration de la solution d'acide chlorhydrique :

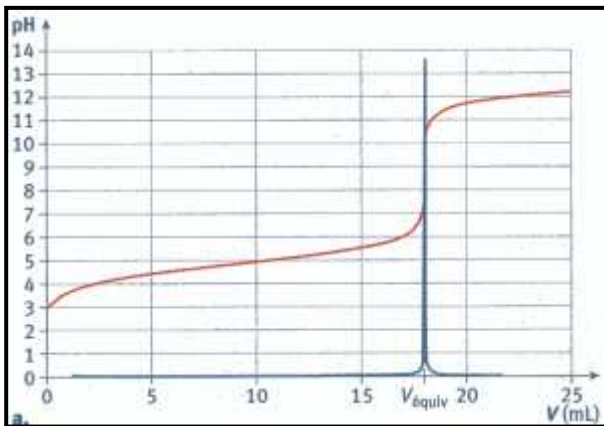
➤ On a à l'équivalence :

$$c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_{BE} \text{ d'où } c_A = \frac{c_B \times V_{BE}}{V_A} = \frac{1.0 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} =$$

➤ Pour vérifier la valeur du pH à l'équivalence, on peut remarquer que la réaction fait réagir mole à mole des ions oxonium et les ions hydroxyde, ce qui produit deux moles d'eau. Comme les ions cités précédemment sont accompagné d'ions sodium et d'ions chlorure, la solution obtenue à l'équivalence est une solution de chlorure de sodium dont l'eau pure dont le pH est égale à 7.0.

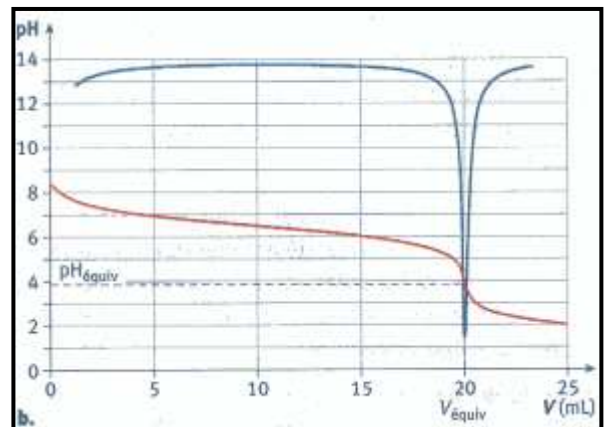
IV Les autres courbes rencontrées :

Fiche élève



Titration d'un acide non totalement dissocié dans l'eau (par de l'hydroxyde de sodium) :

Le pH à l'équivalence est basique car d'après l'équation de la réaction de dosage, on a, à l'équivalence, une solution basique de l'espèce $A^-(aq)$



Titration d'une base non totalement dissociée dans l'eau (par une solution d'acide chlorhydrique) :

Le pH à l'équivalence est acide car d'après l'équation de la réaction de dosage, on a, à l'équivalence, une solution acide de l'espèce $HA(aq)$

Rq : la taille du saut de pH dépend de la concentration des solutions utilisées dans le dosage.

V Titration colorimétrique :

Quelque soit le titrage a effectué, il est possible **d'utiliser un indicateur coloré pour repérer l'équivalence.**

1) Mise en évidence expérimentale :

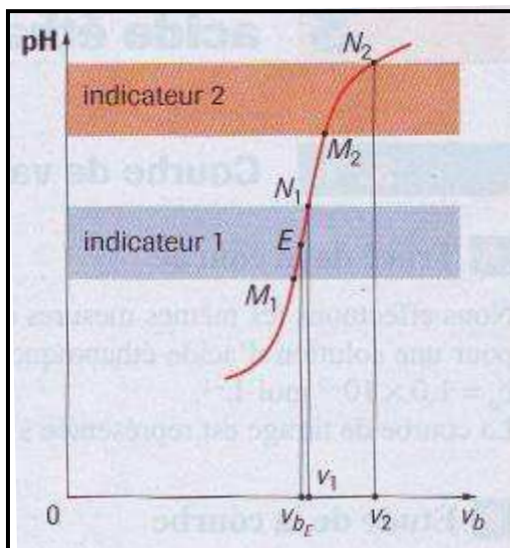
Titration d'un solution d'acide chlorhydrique (environ $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L) par une solution d'hydroxyde de sodium à $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, à l'aide du bleu de bromothymol (zone de virage jaune 6.0-7.6 bleu).

Au **début**, la **solution** dans le bécher est **jaune** (On a mit quelques gouttes de BBT, c'est sa couleur acide). **On arrête de verser la solution titrante lorsque cette couleur vire au bleu, à la goutte près.** On lit le volume équivalent : $V_E \approx 20$ mL.

2) Pourquoi avons nous choisit cet indicateur coloré ?

Fiche élève

Observons la courbe de titrage en y ayant indiqué la zone de virage du BBT :
Scan fig n°9 p 153



Le BBT est l'indicateur 1, sa zone de virage est située dans le saut de pH. Nous notons pour volume équivalent le volume du point N₁. Celui-ci est proche du volume équivalent, l'erreur est minime.

Si jamais nous avions choisi l'indicateur 2, dont la zone de virage était en dehors du saut de pH, le volume pris pour volume équivalent aurait été le volume du point N₂, qui ne correspond pas du tout au volume équivalent.

3) Conclusion : critère de choix de l'indicateur coloré pour un dosage ⁽³⁾ :

a. La règle à respecter :

L'indicateur coloré choisi pour suivre un titrage acido-basique **doit être introduit en très petite quantité** (quelques gouttes car c'est un couple acide-base qui pourrait perturber la réaction étudiée), et **doit avoir sa zone de virage contenue dans le saut de pH de la réaction étudiée** (ou la zone de virage contient le pH à l'équivalence).

b. Les indicateurs utilisés généralement :

- Pour le dosage d'un **acide totalement dissocié dans l'eau par l'hydroxyde de sodium, ou d'une base totalement dissociée dans l'eau par une solution d'acide chlorhydrique**, on utilisera le **bleu de bromothymol**.
- Pour le dosage d'un **acide dont la réaction avec l'eau est limitée, par une solution d'hydroxyde de sodium**, on utilisera plutôt la **phénophtaléine** (Incolore 8.2-10.0 rouge violacée).
- Pour le dosage d'une **base dont la réaction avec l'eau est limitée, par une solution d'acide chlorhydrique**, on utilisera plutôt l'**hélianthine** (Rouge 3.1-4.4 jaune).

Exercices n° 9,19et 21 p 164/167 et n°4 p 169