Chapitre III- [2/2] Titrages acido – basiques

I - Définition

Titrer ou doser une solution d'acide consiste à déterminer la concentration de l'espèce chimique dans cette solution. On utilise pour cela une solution titrante de concentration connue .
Pour pouvoir effectuer un titrage :
- il faut que la réaction entre l'espèce titrante et l'espèce à doser soit la seule réaction qui ait lieu,
- il faut que cette réaction soit rapide,
- il faut que cette réaction soit totale

II - Titrage pH-métrique d'une réaction acido-basique:

1-Dispositif d'un titrage acido-basique suivi par pH-métrie

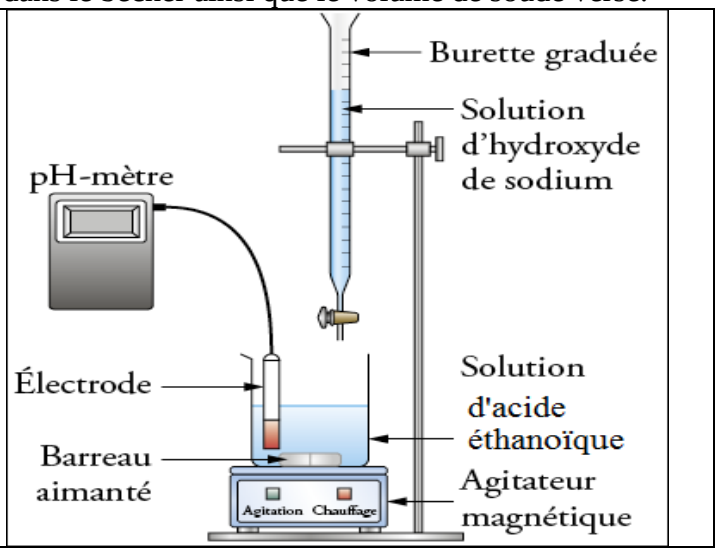
Pour réaliser le **titrage** d'un **acide** par une **méthode pH-métrique**, on réalise un montage permettant, tout au long du titrage, de mesurer le pH de la solution contenue dans le bécher ainsi que le volume de soude versé.

- On introduit dans un bécher un volume V_A=20cm^3, mesuré à la pipette jaugée, de solution d'acide éthanoïque CH_3COOHde concentration inconnue C_A

·- La burette graduée contient de la soude de concentration C_B = 0,020 mol / L.

·- Un pH-mètre, préalablement étalonné, permet de suivre le pH de la solution après chaque ajout d'hydroxyde de sodium.

·- Toutes les mesures sont faites à 25 °C.

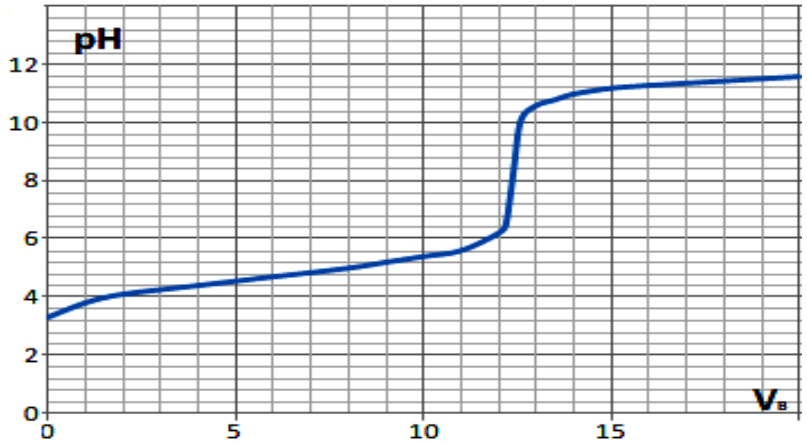


On verse progressivement la soude et, après chaque ajout, on mesure le pH de la solution. On obtient les résultats suivants :

pH	0	1	2	4	6	8	9	10	11	12	12,2	12,4	12,6	13	13,5	14	15	16
V_B (m)	3,3	3,8	4,1	4,4	4,7	5	5,2	5,4	5,6	6,2	6,5	8,3	10,1	10,6	10,8	11	11,2	11,3

2- courbe de titrage :

La courbe de titrage pH-métrique est la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume V_B de solution titrante versée.



La courbe présente 3 parties distinctes :
- Pour V_B variant de 0 à 12mL, le pH varie peu Le réactif limitant est OH^- , le réactif en excès CH_3COOH impose un pH acide.
- Pour V_B variant de 12 à 13mL, on observe une importante variation de pH, la courbe change de concavité.
- Pour V_B supérieur à 16mL, le pH augmente lentement vers la valeur pH = 12 (correspondant au pH de la solution de soude ajoutée). Le réactif limitant est CH_3COOH, le réactif en excès est OH^- . Le milieu est de plus en plus basique.

3- L'équivalence

3-1- Définition de l'équivalence

A l'équivalence, les réactifs (réactif titrant et le réactif titré) sont intégralement consommés

A l'équivalence on réalise un mélange stœchiométrique des deux réactifs CH_3COOH et HO^-. Ils sont totalement transformés en CH_3COO^- et H_2O.

✪ L'équation de la réaction de titrage de l'acide éthanoïque par la soude s'écrit :

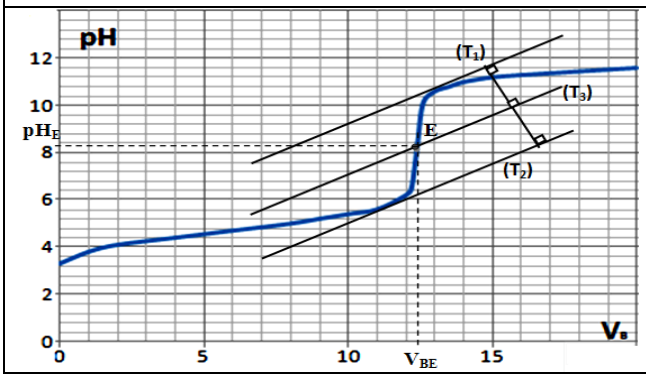
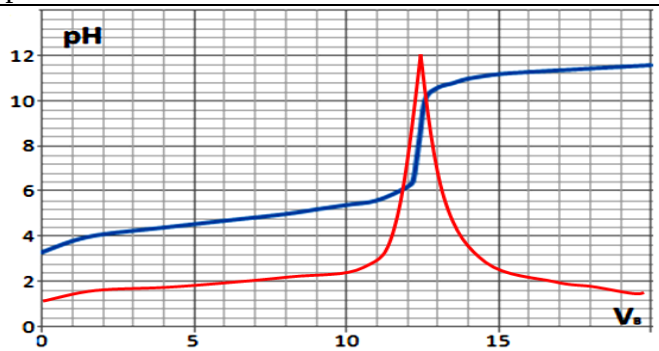
$HCOOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

Equation		CH_3COOH +	HO^- =	CH_3COO^- +	H_2O
Etat	Advancement	Quantité de matière en mol			
Initial	x=0	$n(CH_3COOH)$	$n_{2,éq}$ - x	0	0
l'équivalence	$x_{éq}$	$n(CH_3COOH) - x_{éq} = 0$	$n(HO^-)_E - x_{éq} = 0$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

✪ $\begin{cases} n(CH_3COOH) - x_{éq} = 0 \\ n(OH^-)_E - x_{éq} = 0 \end{cases}$ donc **la relation d'équivalence :** $\mathbf{n(CH_3COOH) = n(OH^-)_E}$

3-2- Détermination du point équivalent

Le point E est un point d'inflexion pour la courbe pH=f(V) autour duquel la courbe est symétrique.

La méthode des tangentes	La variation $\frac{dpH}{dV_B}$
la méthode des tangentes parallèles (schéma ci-dessous) : Les droites T_1 et T_2, parallèles, sont tangentes à la courbe. La droite T_3 est équidistantes de T_1 et T_2. Le point d'équivalence E est le point d'intersection de la courbe et de la droite T_3	Au point d équivalent la courbure change (point d'inflexion en mathématiques). En ce point, le coefficient directeur de la tangente passe par un maximum. Au point équivalent E : la courbe $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$ passe par un maximum
	

Remarque pH à l'équivalence :

<u>Titrage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte avec l'ion HO^-</u>:

L'équation de la réaction est : $AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et HO^- ont totalement disparu.

La solution ne contient alors que la base A^- et H_2O . pH > 7.

<u>Titrage d'une solution de base faible A^- par une solution d'acide fort avec l'ion H_3O^+</u>:

L'équation de la réaction est : $A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow AH_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A^- et H_3O^+ ont totalement disparu.

La solution ne contient alors que l'acide AH et H_2O . pH < 7.

<u>Titrage d'une solution d'acide fort (ou base forte) par une solution de base forte (ou acide fort)</u>

L'équation de la réaction est : $HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)}$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces HO^- et H_3O^+ ont totalement disparu.

La solution ne contient alors que H_2O . pH = 7.

Application

$n(CH_3COOH) = n(OH^-)_E$ donc $C_A.V_A = C_B.V_{BE}$ $C_A = \frac{C_B.V_{BE}}{V_A} = \frac{0,020.12,4.10^{-3}}{20.10^{-3}} = 12,4.10^{-3}$mol/L	A demi-équivalence : $V_{BE1/2} = \frac{V_{BE}}{2}$ on a alors $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1$ donc $pH = pK_A$

– Suivi colorimétrique d'un titrage acido-basique

1- Principe

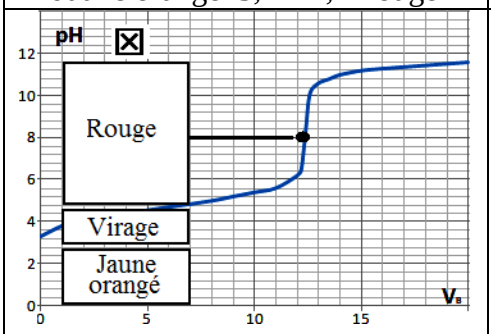
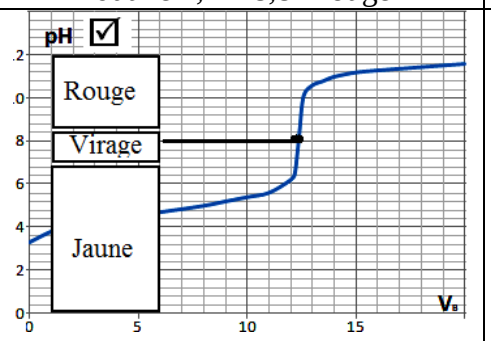
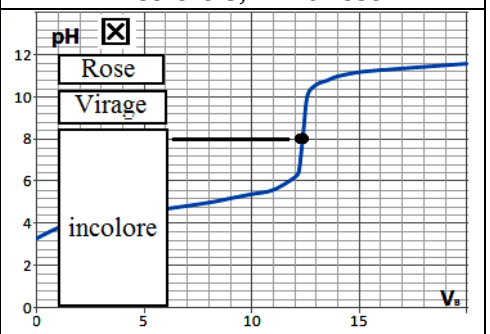
- S'il s'agit uniquement de repérer V_E, on peut utiliser un indicateur coloré acido-basique convenablement choisi. Cela évitera de mesurer le pH tout au long du titrage.
- Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré ajouté dans la solution titrée.

Remarque

Pour éviter de fausser la détermination du volume équivalent, on introduit seulement quelques gouttes d'une solution diluée d'indicateur dans la solution titrée (et non dans la burette).

2- Choix de l'indicateur

On choisit un indicateur coloré de telle façon que la détermination du point équivalent soit la plus précise possible.

Hélianthine Jaune orangé 3,1 – 4,4 rouge	Rouge de crésol Jaune 7,2 – 8,8 Rouge	Phénolphtaléine incolore 8,2 - 10 rose
		

On choisit un indicateur coloré tel que le point équivalent se situe dans sa zone de virage de couleur (la zone de virage contient le pH_E du point équivalent).

Remarque

Il est possible d'utiliser un indicateur tel que le point d'équivalence se situe à l'extérieur de cette zone mais proche de la limite supérieure ou inférieure.

Dans un titrage colorimétrique, on choisit usuellement un indicateur dont la zone de virage contient le pH_E du point équivalent ($pH_E \in$[Zone de virage]).

III- Taux d'avancement final de la réaction de titrage

	Titrage d'une base $A^-_{(aq)}$ en solution par d'un acide fort $H_3O^+_{(aq)}$ en solution	titrage d'un acide $AH_{(aq)}$ en solution par une base forte $OH^-_{(aq)}$ en solution
Equation de la réaction	$A^-(aq)+H_3O^+(aq)\rightarrow AH(aq)+H_2O(\ell)$	$AH(aq)+HO^-(aq)\rightarrow A^-(aq)+H_2O(\ell)$
Avancement maximal	Avant l'équivalence, le réactif titrant H_3O^+ est le réactif limitant donc $n(A)-x_m=0$ $x_m=n(A)=C_A.V_A$	Avant l'équivalence, le réactif titrant HO^- est le réactif limitant donc $n(B)-x_m=0$ $x_m=n(B)=C_B.V_B$
Avancement final	$[H_3O^+]=\frac{n(A)-x_f}{V_A+V_B}=10^{(-pH)}$ $x_f=C_A.V_A-(V_A+V_B).10^{(-pH)}$	$[OH^-]=\frac{n(B)-x_f}{V_A+V_B}=10^{(pH-pKe)}$ $x_f=C_B.V_B-(V_A+V_B).10^{(pH-pKe)}$
Taux d'avancement final	$\tau\frac{C_A.V_A-(V_A+V_B).10^{(-pH)}}{C_A.V_A}$	$\tau=\frac{C_B.V_B-(V_A+V_B).10^{(pH-pKe)}}{C_B.V_B}$

Lors du calcul du taux d'avancement final de la réaction de titrage pour des différentes volumes $V_B<V_{BE}$ on obtient $\tau=1$ c'est à dire que la transformation associée à cette réaction de titrage acido-basique est une transformation totale.

Connaissances - Compétences

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