

1. Qu'est-ce qu'un titrage acido-basique ?

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration molaire apportée dans la solution.

On effectue un titrage, lorsqu'on fait réagir cette espèce, appelée réactif titré*, avec une autre espèce appelée réactif titrant*, introduite en quantité connue.

La réaction mise en jeu est dite *réaction de titrage*.

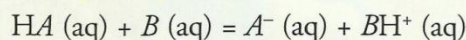
L'équivalence est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction de titrage. Celle-ci doit être totale afin que les réactifs soient **totale**ment consommés. L'équivalence correspond alors à un changement de la nature du réactif limitant.

1.1 Titrage acido-basique

Une réaction acido-basique est toujours rapide. Elle peut être utilisée comme réaction de titrage si elle est totale.

Un titrage acido-basique met en jeu une réaction acido-basique totale.

L'équation de la réaction de titrage d'un acide HA (aq) en solution par une base B (aq) en solution [Doc. 1], s'écrit :



L'équivalence, notée *E*, du titrage acido-basique d'une solution d'acide HA (aq) par une solution de base B (aq) est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs.

Les nombres stœchiométriques étant, dans ce cas égaux, elle se traduit par la relation :

- $n_i(HA) = n_E(B)$ si la solution de base est dans la burette ;
- $n_i(B) = n_E(HA)$ si la solution d'acide est dans la burette.

1.2 Taux d'avancement final des réactions de titrage

Activité 1

La réaction entre une solution d'acide éthanoïque et une solution de soude peut-elle être utilisée pour un titrage ?

Placer, dans un bécher, un volume $V_A = 20,0$ mL de solution d'acide éthanoïque de concentration $C_A = 10,0$ mmol.L⁻¹. Y ajouter un volume $V_B = 5,0$ mL de solution de soude de concentration $C_B = 20,0$ mmol.L⁻¹.

Mesurer le pH [Doc. 2].

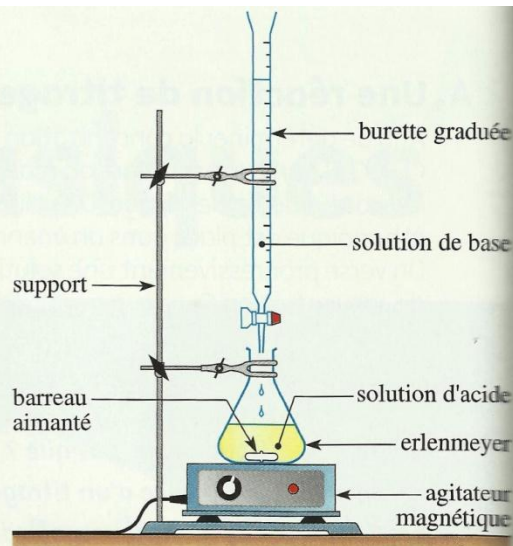
Quelle est la valeur du taux d'avancement final τ de cette réaction ? Conclure.

► Exploitation

Pour déterminer τ , on établit un tableau d'avancement (voir page suivante).

Ici, l'ion HO⁻ est le réactif limitant, d'où : $x_{\max} = n_i(HO^-) = 1,0 \times 10^{-4}$ mol

D'après le tableau : $x_f = n_i(HO^-) - n_f(HO^-)$



Doc. 1 Dispositif de titrage.

Une réaction de titrage doit être rapide afin de déterminer avec précision le volume versé à l'équivalence.

Le réactif à titrer peut être placé, selon les circonstances, dans le bécher ou dans la burette.



Doc. 2 Mesure du pH à 25°C.

Équation de la réaction		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H (aq)}$	+	$\text{HO}^- \text{ (aq)}$	=	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{ (aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O (l)}$
État	Avancement	$n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) \text{ (mol)}$		$n(\text{HO}^-) \text{ (mol)}$		$n(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$		$n(\text{H}_2\text{O})$
initial	0	$n_i(A) = C_A \cdot V_A = 2,00 \times 10^{-4}$		$n_i(\text{HO}^-) = C_B \cdot V_B = 1,0 \times 10^{-4}$		0		grande
final	x_f	$n_f(A) = n_i(A) - x_f$		$n_f(\text{HO}^-) = n_i(\text{HO}^-) - x_f$		x_f		grande

La valeur du pH permet de déterminer $[\text{HO}^-]_f$ puis d'en déduire $n_f(\text{HO}^-)$:

$$[\text{HO}^-]_f = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)} \quad \text{et} \quad n_f(\text{HO}^-) = [\text{HO}^-]_f \cdot (V_A + V_B)$$

$$n_f(\text{HO}^-) = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)} \cdot (V_A + V_B)$$

$$n_f(\text{HO}^-) = 10^{(4,8 - 14,0)} \times (25,0 \times 10^{-3}) = 1,6 \times 10^{-11} \text{ mol}$$

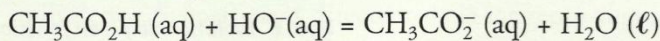
On peut alors calculer l'avancement final :

$$x_f = n_i(\text{HO}^-) - n_f(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10^{-4} - 1,6 \times 10^{-11} \approx 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} = x_{\text{max}}$$

L'avancement final est égal à l'avancement maximal ; le taux d'avancement final de cette réaction est égal à 1. La réaction est totale : elle peut être utilisée pour un titrage.

1.3 Constantes d'équilibre

L'équation de la réaction du titrage étudié à l'activité préparatoire A, page 165, et à l'activité 1, est :



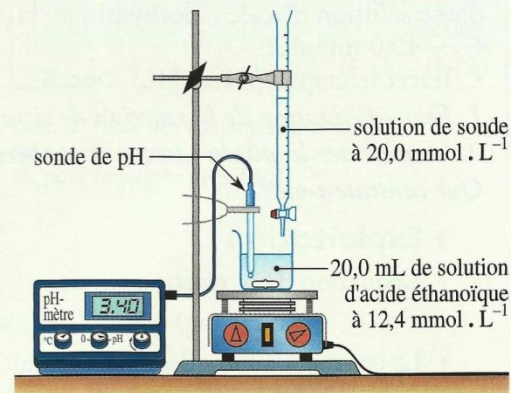
Sa constante d'équilibre s'écrit : $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \cdot [\text{HO}^-]}$

soit : $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]} = \frac{K_{A1}}{K_e}$

On en déduit : $K = 10^{(\text{p}K_e - \text{p}K_{A1})}$. À 25 °C, $K = 1,8 \times 10^9$.

De façon générale, les constantes d'équilibre associées aux réactions de titrages ont des valeurs très élevées.

> Pour s'entraîner : Ex. 1 et 2



Doc. 3 Dispositif de suivi pH-métrique d'une réaction.

2. Comment varie le pH au cours du titrage ?

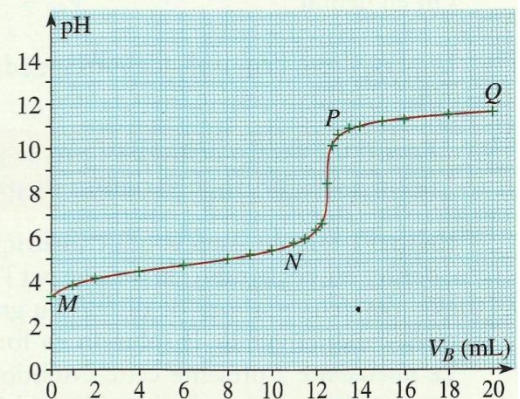
2.1 Ajout d'une solution de base

Exploisons l'activité préparatoire B, page 165.

• À l'aide d'un pH-mètre, on suit les variations du pH de la solution contenue dans le bécher lors de l'ajout de la solution de soude [Doc. 3].

La représentation graphique $\text{pH} = f(V_B)$ [Doc. 4], d'allure croissante, fait apparaître trois parties :

- partie MN ($0 < V_B < 11 \text{ mL}$) où le pH varie peu ;
- partie NP ($11 < V_B < 13 \text{ mL}$) où l'on note une brusque variation de pH ;
- partie PQ ($V_B > 13 \text{ mL}$) où le pH varie peu et tend vers une asymptote horizontale.



Doc. 4 Évolution du pH en fonction du volume V_B de solution de soude versée.

L'équivalence est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des deux réactifs :

$$n_i(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = n_E(\text{HO}^-) \text{ d'où : } C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

Soit :
$$V_{BE} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = 12,4 \text{ mL}$$

Ce volume est situé dans la partie *NP* du graphe [Doc. 5]. Le passage par l'équivalence correspond à la brusque variation de pH observée.

2.2 Ajout d'une solution d'acide

Activité 2

Comment varie le pH lors de l'addition d'une solution d'acide à une solution de base ?

- Introduire dans un bécher, un volume $V_B = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ de concentration $C_B = 22,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Plonger la sonde d'un pH-mètre puis mesurer le pH après chaque ajout d'une solution d'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, de concentration $C_A = 40,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Tracer le graphe $\text{pH} = f(V_A)$ [Doc. 6].

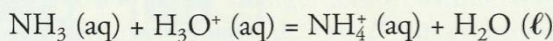
1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

2. Commenter le graphe obtenu et y repérer le volume équivalent V_{AE} .

Que constate-t-on ?

> Exploitation

- L'équation de la réaction s'écrit :



- La courbe, d'allure décroissante, fait apparaître trois parties :

- partie *MN* ($0 < V_A < 9,5 \text{ mL}$) où le pH varie peu ;
- partie *NP* ($9,5 < V_A < 12,5 \text{ mL}$) où l'on observe une brusque variation de pH ;
- partie *PQ* ($V_A > 12,5 \text{ mL}$) où le pH varie peu et tend vers une asymptote horizontale.

À l'équivalence, on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs, d'où :

$$n_i(\text{NH}_3) = n_E(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ soit : } C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}$$

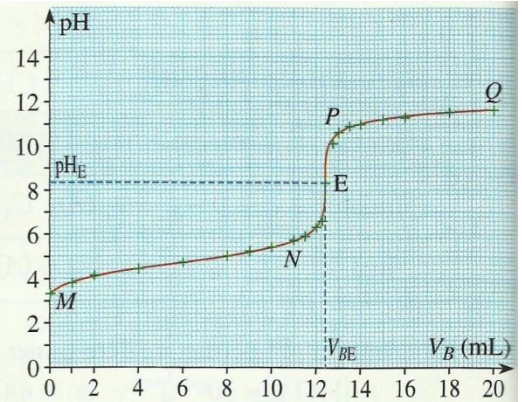
On en déduit :
$$V_{AE} = \frac{C_B \cdot V_B}{C_A} = 11,0 \text{ mL}$$

Le passage par l'équivalence correspond, là aussi, à une brusque variation de pH.

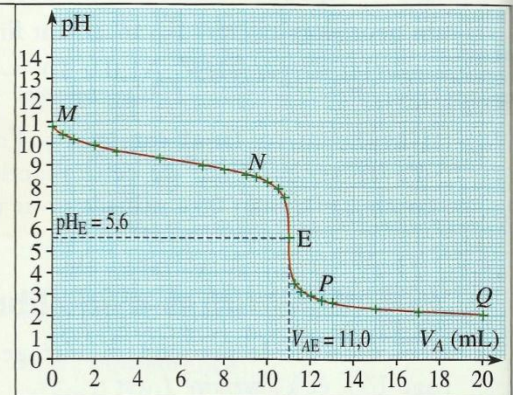
Lors d'un titrage acido-basique, le passage par l'équivalence correspond à une brusque variation de pH sur le graphe $\text{pH} = f(V)$.

Rappel : lors du suivi conductimétrique d'un titrage acido-basique, si la dilution est négligeable, le passage par l'équivalence correspond à l'intersection des deux portions de droites du graphe $\sigma = f(V)$, donnant l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume de réactif ajouté. Le document 7 présente cette évolution lors de l'ajout d'une solution de soude à une solution d'acide chlorhydrique.

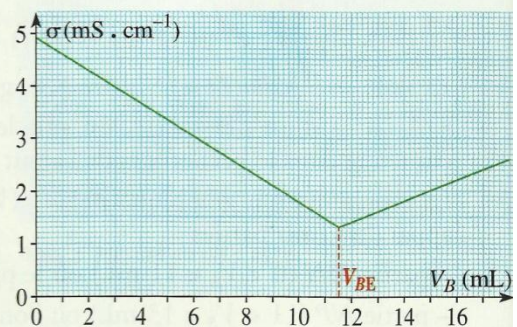
> Pour s'entraîner : Ex. 3



Doc. 5 Coordonnées du point d'équivalence : $V_{BE} = 12,4 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 8,3$



Doc. 6 Évolution du pH en fonction du volume V_A d'acide versé.



Doc. 7 Suivi conductimétrique d'un titrage acido-basique.

3. Comment déterminer le volume équivalent ?

3.1 Méthode de la courbe dérivée

Activité 3

Comment varie $\frac{dpH}{dV}$ au cours d'un titrage ?

Tracer les tangentes aux graphes $pH = f(V_B)$ et $pH = f(V_A)$ obtenues aux activités précédentes [Doc. 4 et 6], au point d'équivalence et en quelques points voisins de celui-ci [Doc. 8a et 8b].

1. Comment varie le coefficient directeur de ces tangentes ?
2. Comment utiliser la fonction dérivée pour déterminer le volume à l'équivalence ?

Exploitation

- Sur la courbe $pH = f(V_B)$:
 - avant l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente augmente ;
 - après l'équivalence, il diminue ;
 - au point d'équivalence, il passe donc par un **maximum**.

Sur la courbe $pH = f(V_A)$:

- avant l'équivalence, le coefficient directeur de la tangente diminue ;
- après l'équivalence, il augmente ;
- au point d'équivalence, il passe donc par un **minimum**.

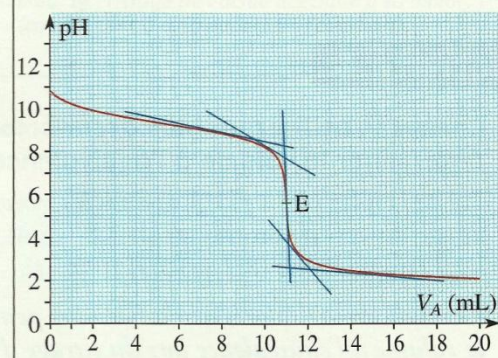
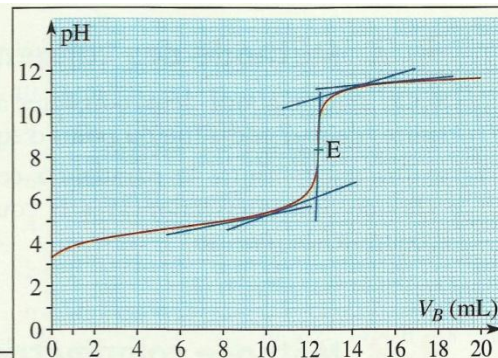
L'équivalence correspond à un point singulier de la courbe $pH = f(V)$ pour lequel le coefficient directeur de la tangente au graphe passe par un extremum.

- Or le coefficient directeur de la tangente à la courbe $pH = f(V)$ est égal à la valeur de la dérivée de la fonction $pH = f(V)$ au point considéré : la fonction dérivée $\frac{dpH}{dV} = g(V)$ varie donc comme le coefficient directeur de la tangente au graphe $pH = f(V)$. Elle passe par un extremum pour $V = V_E$.

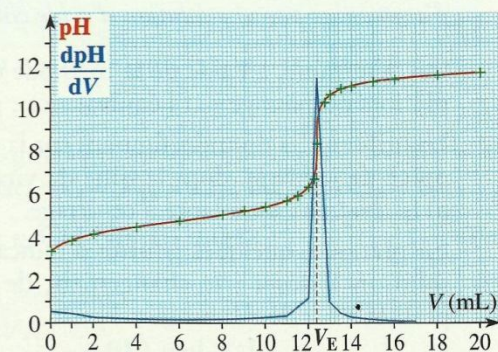
Le tracé de la courbe $\frac{dpH}{dV} = g(V)$, réalisé à l'aide d'un logiciel de traitement de données, permet de déterminer le volume versé à l'équivalence [Doc. 9].

L'équivalence correspond à l'extremum de la courbe $\frac{dpH}{dV} = g(V)$.

Si on ne dispose pas de logiciel adéquat, la **méthode des tangentes parallèles** peut être utilisée.



Doc. 8 Tracé des tangentes aux graphes
(a) pour le graphe $pH = f(V_B)$
(b) pour le graphe $pH = f(V_A)$.



Doc. 9 L'extremum du graphe $\frac{dpH}{dV} = g(V)$, appelé courbe dérivée, correspond au point d'équivalence.

3.2 Méthode des tangentes parallèles

- On trace d'abord deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence [Doc. 10].
- On trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci. Son intersection avec la courbe $\text{pH} = f(V)$ détermine le point d'équivalence [Doc. 10].

3.3 Méthode colorimétrique

Activité 4

Comment utiliser un indicateur coloré acido-basique pour déterminer le volume à l'équivalence ?

Sur le graphe $\text{pH} = f(V_B)$ obtenu à l'activité préparatoire B, tracer les zones de virage du vert de bromocrésol (3,8 – 5,4), du rouge de crésol (7,2 – 8,8) et de la phénophtaléine (8,2 – 10,0) [Doc. 11].

Ces indicateurs colorés acido-basiques peuvent-ils être utilisés pour déterminer le volume à l'équivalence lors du titrage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution de soude ? Justifier.

Exploitation

Les zones de virage du rouge de crésol ou de la phénophtaléine contiennent la valeur du pH à l'équivalence. La variation de pH étant brusque autour de l'équivalence, le changement de teintes de ces indicateurs est donc brutal lors du passage par l'équivalence.

Lorsque le vert de bromocrésol change de teinte, le point d'équivalence n'est pas atteint. Cet indicateur ne peut pas être utilisé pour la détermination du volume à l'équivalence.

Pour qu'un indicateur coloré acido-basique permette de repérer avec précision l'équivalence d'un titrage, il faut que sa zone de virage contienne la valeur du pH à l'équivalence.

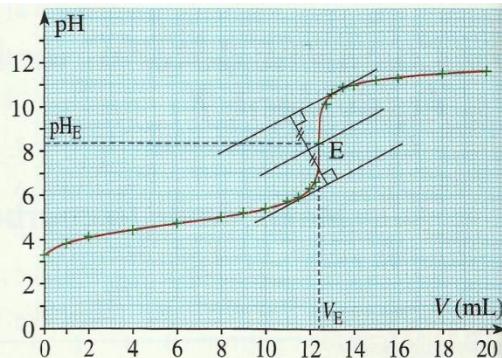
Quel indicateur coloré acido-basique est adapté au titrage d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique ?

On détermine, à l'aide de la méthode des tangentes parallèles, la valeur du pH lors du passage par l'équivalence : $\text{pH}_E = 5,6$ [Doc. 12].

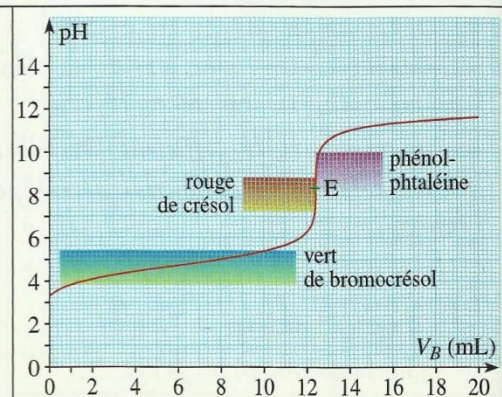
En utilisant les données figurant sur la page 3 des rabats, on constate que le rouge de méthyle, dont la zone de virage (4,2 – 6,2) contient la valeur de pH_E [Doc. 12], est adapté à ce titrage.

En pratique, quelques gouttes d'indicateur coloré sont introduites dans la solution à doser ; le changement de teinte du mélange à l'équivalence permet alors de déterminer V_E .

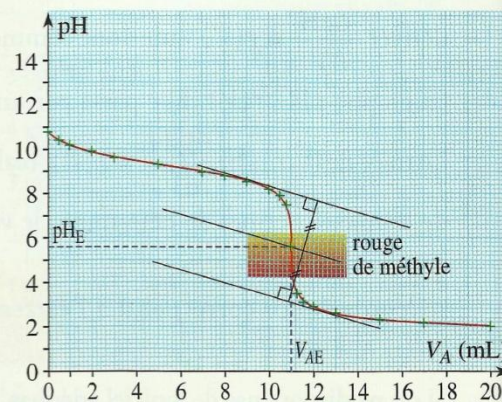
L'indicateur coloré est constitué par un couple acide/base dont les espèces conjuguées sont susceptibles de réagir avec les espèces chimiques présentes dans le système. Afin de ne pas fausser le titrage, il est nécessaire de n'ajouter qu'une petite quantité d'indicateur coloré.



Doc. 10 Détermination du point d'équivalence par la méthode des tangentes.



Doc. 11 Courbe $\text{pH} = f(V_B)$ et zone de virage d'indicateurs colorés.



Doc. 12 Choix d'un indicateur coloré adapté.

3.4 Influence de la concentration des réactifs

Examiner les graphes $\text{pH} = f(V_B)$ [Doc. 13] obtenus successivement :

- lors du titrage d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution d'acide éthanóïque de concentration C_A par une solution de soude de concentration $C_B = C_A = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- lors du titrage d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de solution d'acide éthanóïque de concentration C'_A par une solution de soude de concentration $C'_B = C'_A = 0,10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans les deux cas :

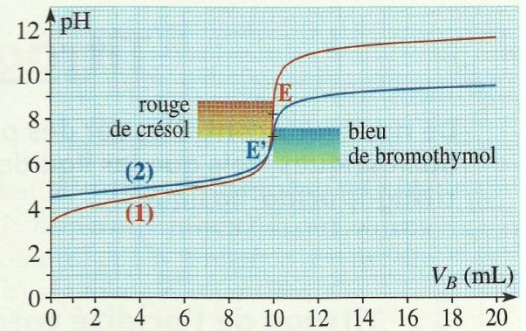
$$V_{BE} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = 10 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V'_{BE} = \frac{C'_A \cdot V_A}{C'_B} = 10 \text{ mL}$$

L'étude des graphes indique : $\text{pH}_E = 8,2$ et $\text{pH}'_E = 7,2$.

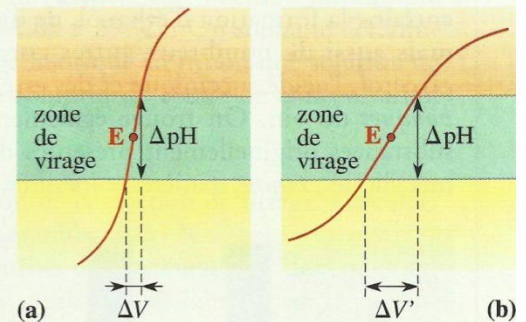
Le rouge de crésol, dont la zone de virage contient pH_E , est adapté pour le premier titrage. Le bleu de bromothymol, dont la zone de virage contient pH'_E , convient pour le second.

Cependant la variation du pH au voisinage de l'équivalence est plus importante lorsque les solutions sont plus concentrées. Dans ce cas, la détermination de l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré est plus précise [Doc. 14]. Il en est de même pour les autres méthodes.

La qualité d'un titrage acido-basique dépend de la concentration des solutions d'acide et de base : plus ces solutions sont concentrées, plus la détermination de l'équivalence est précise.



Doc. 13 Titrage de l'acide acétique à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (courbe 1) et à $0,10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (courbe 2).



Doc. 14 (a) ΔpH est brusque : le titrage est précis ; (b) ΔpH est plus étalé : le titrage est imprécis, $\Delta V' > \Delta V$.

Exercice d'entraînement

Titration de la méthylamine

Pour déterminer la concentration C_B d'une solution S de méthylamine CH_3NH_2 , on réalise un titrage pH-métrique d'un volume $V_B = 20,0 \text{ mL}$ de solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les valeurs du pH de la solution après chaque ajout de solution d'acide figurent dans le tableau ci-dessous.

$V_A(\text{mL})$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0
pH	11,3	11,1	10,9	10,6	10,4	10,2

$V_A(\text{mL})$	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5
pH	10,0	9,9	9,7	9,4	8,9	3,7

$V_A(\text{mL})$	13,0	14,0	15,0	16,0	18,0	20,0
pH	3,3	3,0	2,8	2,7	2,5	2,4

1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
2. Tracer le graphe $\text{pH} = f(V_A)$.
3. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence. En déduire la concentration C_B .

> Pour s'entraîner : Ex. 6, 9 et 10