

# Chapitre 3 : Titrages pH-métriques

## 1. Définitions

### 1.1. Dosage par titrage direct

Définitions	
<p>Fig. 1 : Schéma du montage expérimental d'un titrage</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Un <b>dosage</b> est une technique expérimentale qui permet de déterminer précisément la quantité de matière (inconnue) ou la concentration molaire (inconnue) d'une espèce chimique dans une solution ;</li> <li>Un dosage par titrage direct (ou <b>titrage direct</b>) est un cas particulier du dosage qui s'appuie sur une réaction chimique, appelée <b>réaction support de titrage</b>, qui doit être <b>rapide, totale et univoque</b>. On parle de <b>réaction quantitative</b> : le réactif limitant est entièrement consommé ;</li> <li>Au cours d'un dosage par titrage (ci-contre), l'<b>espèce chimique titrée</b> réagit avec une espèce chimique de concentration connue (avec précision), appelée <b>espèce chimique titrante</b> ;</li> <li>Le volume (précis) de solution contenant l'espèce chimique titrée s'appelle <b>la prise d'essai</b>.</li> </ul>

**Remarque :** un dosage par titrage est une technique expérimentale (dosage) dite destructive : l'espèce chimique titrée disparaît à l'issue du titrage.

### 1.2. Équivalence d'un dosage par titrage direct

Lors d'un titrage, on introduit progressivement la **solution titrante** dans un volume connu  $V$  de **solution titrée**.

**Définition**  
L'état du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques est appelé **l'équivalence du titrage**.

**Exemple :** On réalise le titrage d'une solution A, de concentration inconnue  $C_A$  et de volume  $V_A$ , par une solution B, de concentration connue  $C_B$ .

Soit  $V_B$ , le volume de solution B versé et  $V_{B,E}$ , le volume de réactif titrant (solution B) versé à l'équivalence :

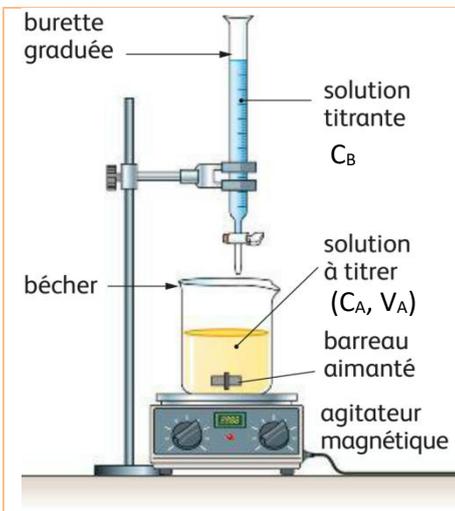
- Pour  $V_B < V_{B,E}$  : le réactif titrant est le réactif limitant ;
- Pour  $V_B = V_{B,E}$  : le réactif titrant et le réactif titré sont limitants, ils ont été introduits dans des proportions stœchiométriques. **On est à l'équivalence** ;
- Pour  $V_B > V_{B,E}$  : le réactif limitant est le réactif titré.

⇒ **L'équivalence correspond à un changement de réactif limitant.**

Équation de la réaction support du titrage :		REACTIFS		PRODUITS	
		$aA$	$+ bB$	$\rightarrow cC$	$+ dD$
État du système	Avancement (mol)	$n(A)$	$n(B)$	$n(C)$	$n(D)$
État initial	$x = 0$	$n(A)_0$	$n(B)_E$	0	0
Équivalence	$x_E$	$n(A)_0 - ax_E$	$n(B)_E - bx_E$	$Cx_E$	$Dx_E$

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont limitants, donc :

$$n(A)_0 - ax_E = 0 \text{ ET } n(B)_E - bx_E = 0 \Leftrightarrow x_E = \frac{n(A)_0}{a} \text{ ET } x_E = \frac{n(B)_E}{b}$$



⇒ À l'équivalence, il y a une relation entre la quantité de matière de réactif titré initialement introduit et la quantité de matière de réactif titrant versé :

$$\frac{n(A)_0}{a} = \frac{n(B)_E}{b}$$

Que l'on peut aussi écrire :

$$\frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_{B,E}}{b}$$

Ainsi, on peut déterminer la concentration de la solution titrée :

$$C_A = \frac{a}{b} \times C_B \times \frac{V_{B,E}}{V_A}$$

### Remarques :

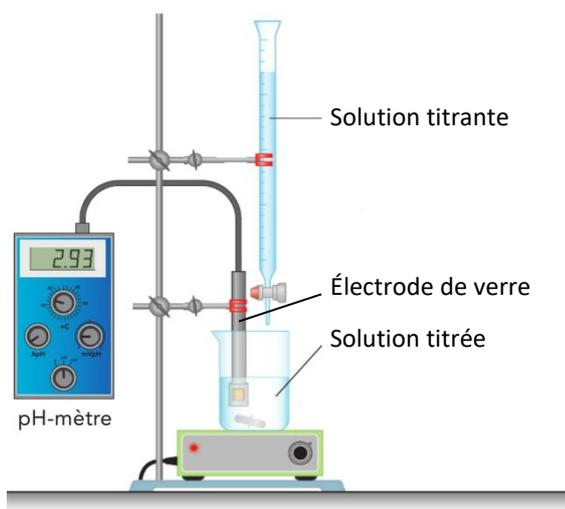
- $x_E$  correspond au  $x_{\max}$  du tableau d'avancement de la réaction support du titrage puisque cette réaction est totale et univoque ;
- $V_{B,E}$  est aussi appelé « volume équivalent » ;
- Le repérage de l'équivalence peut se faire de diverses manières : la plus simple consiste à utiliser un indicateur de fin de réaction (un changement de teinte du mélange réactionnel, la mesure d'une grandeur physico-chimique, etc.).

## 2. Titrage direct par pH-métrie

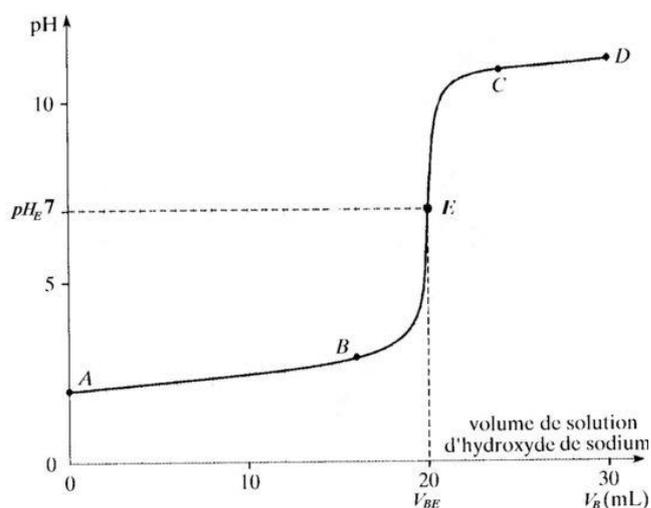
### Définitions

- Un **titrage pH-métrique** consiste à suivre l'évolution du pH de la solution titrée au cours de l'ajout de la solution titrante. La réaction support du titrage est une réaction acido-basique entre un couple titrant et un couple titré ;
- La **courbe de titrage** pH-métrique est la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{sol. titrante versée}})$  donnant les variations du pH en fonction du volume de solution titrante versée.

### Montage expérimental :



### Courbe de titrage :



### Principe :

On mesure le pH de la solution titrée pour chaque volume de solution titrante versée. Afin de pouvoir représenter des points expérimentaux régulièrement répartis, il faut ajouter la solution titrante **millilitre par millilitre** avant et après l'équivalence mais « **resserrer** » les versements **au voisinage de l'équivalence**, c'est à dire pour :

$$V_E - 1 \text{ mL} < V_{\text{sol. titrante versée}} < V_E + 1 \text{ mL}$$

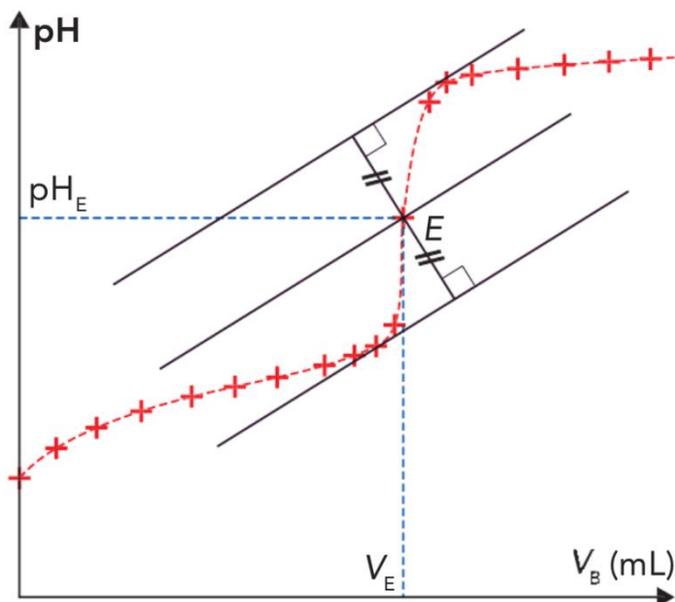
### 2.1. Équivalence d'un titrage par pH-métrie

À l'équivalence, la quantité de matière de l'espèce titrée et la quantité de matière de l'espèce titrante ont été mélangées et ont réagi dans les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction support du titrage.

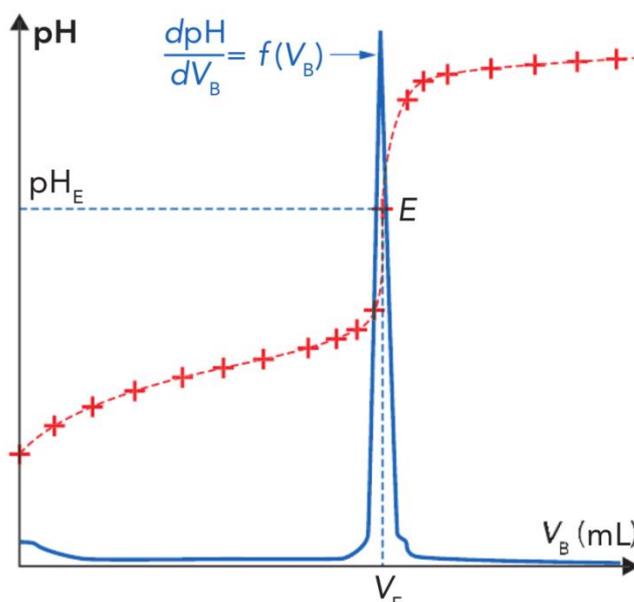
→ L'équivalence est repérée expérimentalement lorsqu'il se produit une brusque variation du pH, appelée « **saut de pH** ».

On peut déterminer expérimentalement les coordonnées du point d'équivalence sur la courbe de titrage par deux méthodes :

Méthode des tangentes :



Méthode de la courbe dérivée :



**Méthode des tangentes**

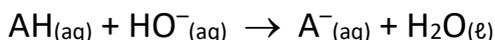
- ❶ On trace deux tangentes à la courbe  $pH = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$ , parallèles et placées de part et d'autre du point d'inflexion ;
  - ❷ On trace une droite parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci.
- Cette dernière droite coupe la courbe de titrage au point d'équivalence E, d'abscisse  $V_E$  et d'ordonnée  $pH_E$ .

**Méthode de la courbe dérivée**

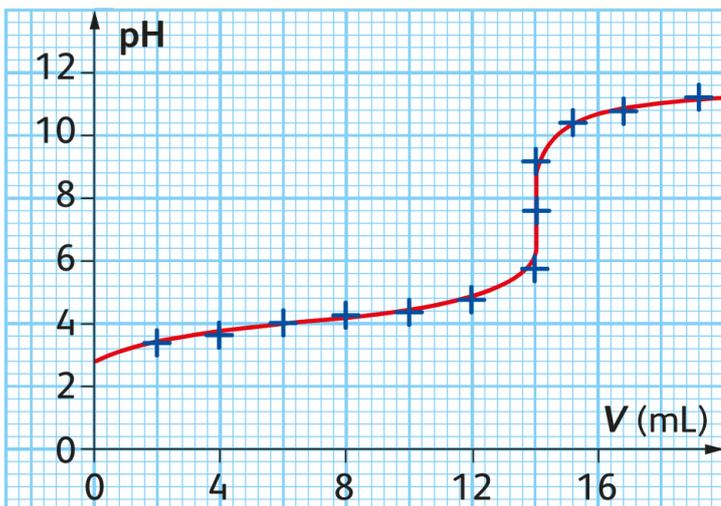
Il suffit de représenter, sur la courbe de titrage, la courbe  $\frac{dpH}{dV} = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$ . L'abscisse de l'extremum de cette courbe correspond au volume  $V_E$  de solution titrante versée à l'équivalence.

2.2. Titrage d'un acide faible par une base forte [→ TP n°2]

L'équation de la réaction support du titrage est :



La courbe de titrage a la forme suivante :



Titration pH-métrique d'une solution d'acide ascorbique (vitamine C) par l'hydroxyde de sodium (soude)

## Équivalence

À l'équivalence, on a :  $n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n(\text{AH})_0$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et HO<sup>-</sup> ont totalement disparu. Donc la solution ne contient plus que la base conjuguée A<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O et le **pH > 7**.

**Remarque :** à la demi-équivalence, pour  $V_{\text{sol. titrante versée}} = V_B = \frac{1}{2} V_E$ , la « moitié de l'acide » a réagi donc  $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

Équation de la réaction support du titrage :		REACTIFS		PRODUITS	
		AH <sub>(aq)</sub>	+ HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	→ A <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	+ H <sub>2</sub> O <sub>(ℓ)</sub>
État du système	Avancement (mol)	n(AH)	n(HO <sup>-</sup> )	n(A <sup>-</sup> )	n(H <sub>2</sub> O)
État initial	$x = 0$	$n(\text{AH})_0$	$n(\text{HO}^-)_E$	0	/
État intermédiaire	$x$	$n(\text{AH})_0 - x$	$n(\text{HO}^-)_E - x$	$x$	/
Équivalence	$x_E$	$n(\text{AH})_0 - x_E$	$n(\text{HO}^-)_E - x_E$	$x_E$	/
Demi-équivalence	$x = x_{E/2}$	$n(\text{AH})_0 - x_{E/2}$	$n(\text{HO}^-)_E - x_{E/2}$	$x_{E/2}$	/

- À l'équivalence :  $n(\text{AH})_0 - x_E = 0$  et  $n(\text{HO}^-)_E - x_E = 0 \Leftrightarrow x_E = n(\text{AH})_0 = n(\text{HO}^-)_E \Rightarrow n(\text{AH})_0 = n(\text{HO}^-)_E$
- À la ½ équivalence :  $V_B = \frac{1}{2} V_E \Rightarrow n(\text{HO}^-)_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} n(\text{HO}^-)_E \Rightarrow n(\text{AH})_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} n(\text{AH})_0 \Leftrightarrow n(\text{AH})_0 - x_{E/2} = \frac{1}{2} n(\text{AH})_0$

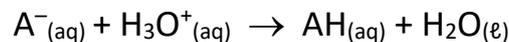
Or  $x_{E/2} = n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}} \Rightarrow n(\text{AH})_0 - n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} n(\text{AH})_0 \Leftrightarrow n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}} = n(\text{AH})_0 - \frac{1}{2} n(\text{AH})_0 = \frac{1}{2} n(\text{AH})_0 = n(\text{AH})_{\frac{1}{2}}$

Soit  $n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}} = n(\text{AH})_{\frac{1}{2}} \Leftrightarrow [\text{AH}]_{\frac{1}{2}} = [\text{A}^-]_{\frac{1}{2}}$

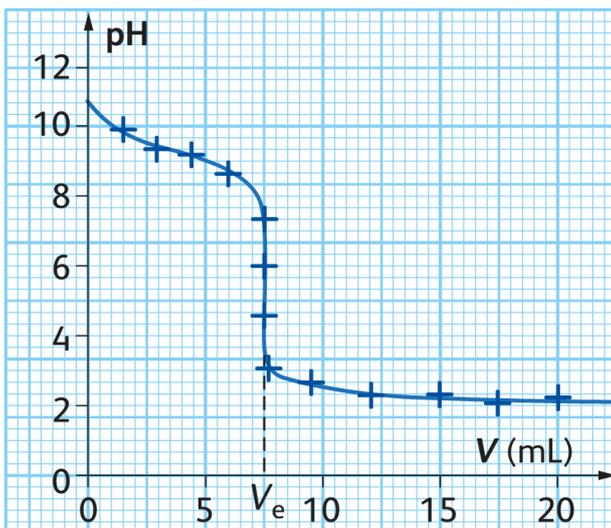
Mais on sait que  $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\frac{1}{2}}$  donc, à la ½ équivalence, le pH est donné par : **pH<sub>E/2</sub> = pK<sub>A</sub>**.

### 2.3. Titrage d'une base faible par un acide fort

L'équation de la réaction support du titrage est :



La courbe de titrage a la forme suivante :



Titration pH-métrique d'une solution d'ammoniac (ammoniaque, NH<sub>3</sub>) par l'acide chlorhydrique

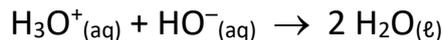
## Équivalence

À l'équivalence, on a :  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}} = n(\text{A}^-)_0$

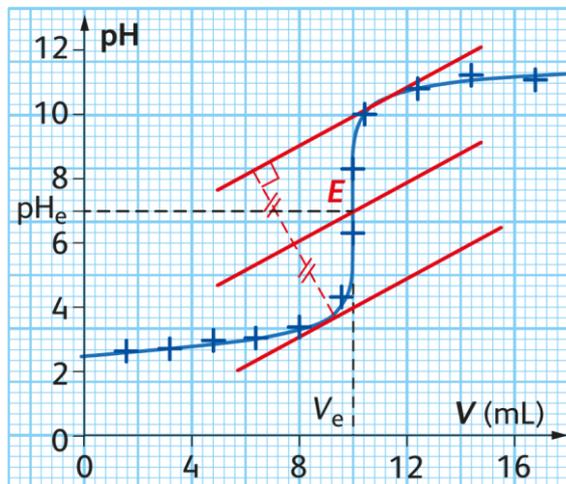
La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ont totalement disparu. Donc la solution ne contient plus que l'acide AH et H<sub>2</sub>O. Ainsi, **pH < 7**.

## 2.4. Titrage d'un acide fort par une base forte (ou l'inverse)

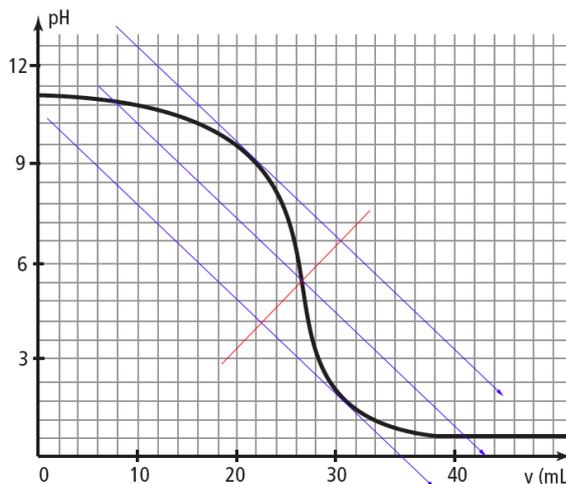
L'équation de la réaction support du titrage est :



Les courbes de titrage ont les formes suivantes :



Titrage d'un acide fort par une base forte



Titrage d'une base forte par un acide fort

### Équivalence

À l'équivalence, on a donc :  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}} = n(\text{HO}^-)_0$  ou  $n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_0$

→ La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces  $\text{HO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  ont totalement disparu. Donc la solution ne contient plus que  $\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, **pH = 7**.

## 3. Les indicateurs colorés

### 3.1. Définition

#### Définition

Un **indicateur coloré** de pH est une espèce chimique qui a la capacité de changer de couleur en fonction de l'acidité (au sens de Brønsted) du milieu dans lequel il se trouve.

L'hélianthine est un colorant organique qui peut présenter, en solution aqueuse, deux formes de couleurs différentes :

- La première forme de l'hélianthine est de couleur rouge, sa formule est  $\text{HN}_3\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_3$ , elle sera notée  $\text{HInd}$ .
- La deuxième forme de l'hélianthine est de couleur jaune, sa formule est  $\text{N}_3\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_3^-$ , elle sera notée  $\text{Ind}^-$ .



Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, la solution se colore en rouge



Au départ, la solution est de couleur jaune-orangée



Lorsqu'on ajoute de l'hydroxyde de sodium, la solution se colore en jaune

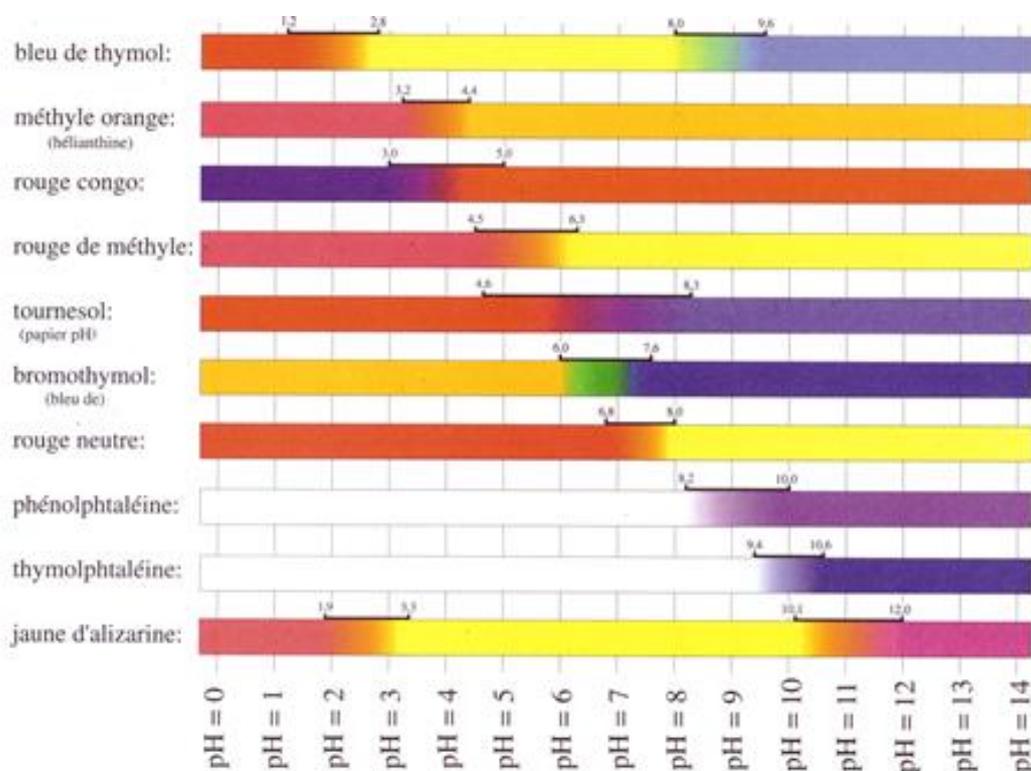
### Interprétation :

Rouge	Jaune – orangé	Jaune
La forme colorée acide HInd impose la couleur, $[HInd] \gg [Ind^-]$ . L'expérience montre qu'il en est ainsi si $[HInd] \geq 10 \times [Ind^-]$ . → HInd est la forme prédominante.	$[HInd] \approx [Ind^-]$	La forme colorée basique $Ind^-$ impose la couleur $[Ind^-] \gg [HInd]$ . L'expérience montre qu'il en est ainsi si $[Ind^-] \geq 10 \times [HInd]$ . → $Ind^-$ est la forme prédominante.
$Ind^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow HInd_{(aq)} + H_2O$	$HInd_{(aq)} \rightleftharpoons Ind^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	$HInd_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow Ind^-_{(aq)} + H_2O$

### A RETENIR :

Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes et le changement de couleur d'une solution contenant un indicateur coloré à lieu pour une valeur particulière du pH.

### Exemples :



### 3.2. Titrage colorimétrique

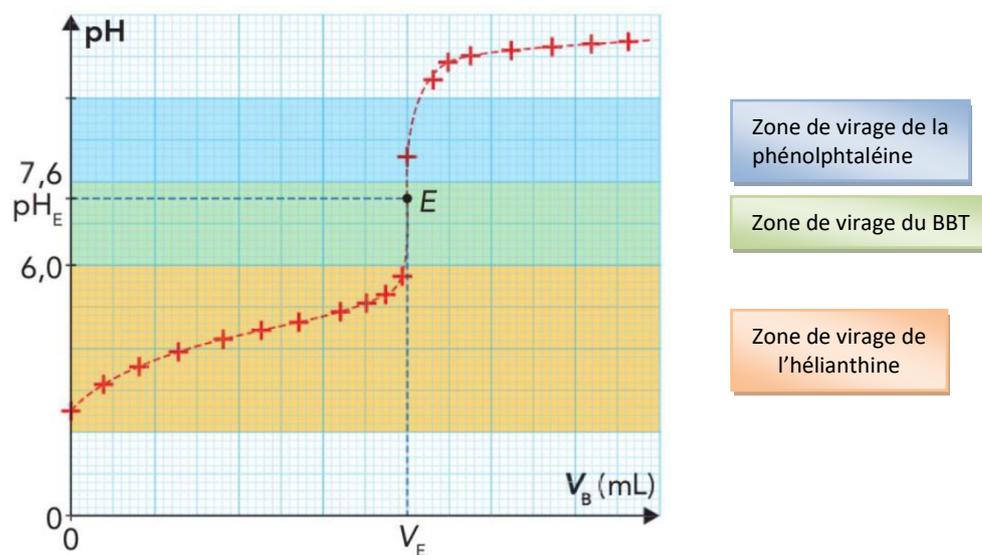
#### Définition

Le **titrage colorimétrique** (ou par **indicateurs colorés**) est une méthode d'analyse par titrage qui se base sur un changement de couleur du milieu lors de l'équivalence.

#### Principe :

Dans le cas d'un titrage pH-métrique, on réalise le titrage en ajoutant, dans la solution titrée, quelques gouttes d'un indicateur coloré acido-basique dont la **zone de virage** (ou zone de **teinte sensible**) doit englober le saut de pH à l'équivalence du titrage, c'est-à-dire que la zone de pH du changement de couleur de l'indicateur coloré doit contenir le pH à l'équivalence du titrage acido-basique.

Exemple : titrage colorimétrique de l'aspirine



⇒ L'équivalence du titrage est repérée par le changement de couleur (zone de virage) du BBT.

# Chapitre 3 : Titrages pH-métriques

## Les objectifs de connaissance :

- Définir le pH d'une solution aqueuse ;
- Définir un acide et une base selon la théorie de Brønsted ;
- Définir et utiliser la constante d'acidité d'un couple acide-base ;
- Définir le produit ionique de l'eau ;
- Définir un état d'équilibre.
- Représenter/utiliser/interpréter le domaine de prédominance d'un couple acide/bas ;
- Interpréter/utiliser le diagramme de distribution d'un couple acide/base ;
- Définir une solution tampon ;
- Définir un indicateur coloré.

## Les objectifs de savoir-faire :

- Établir la réaction support d'un titrage pH-métrique ;
- Déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage pH-métrique [TP n°2] ;
- Déterminer le pH à l'équivalence [TP n°2] ;
- Déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage colorimétrique [TP n°2].

Je dois savoir	Oui	Non
- Définition des mots : <b>Dosage, titrage, titrage direct, solution titrante, solution titrée, réaction support, équivalence, titrage colorimétrique.</b>		
- Réaliser un titrage pH-métrique. (cf. §2)		
- Construire une courbe de titrage. (cf. §2)		
- Retrouver la relation entre les quantités de matière (espèces titrées et titrantes) à l'équivalence. (cf. §1.2)		
- Déterminer le pH à l'équivalence d'un tirage pH-métrique. (cf. §2.1)		
- Dédire d'une courbe de titrage, la concentration de la solution titrée. (cf. §2)		
- Choisir un indicateur coloré pour réaliser un titrage colorimétrique. (cf. §3)		