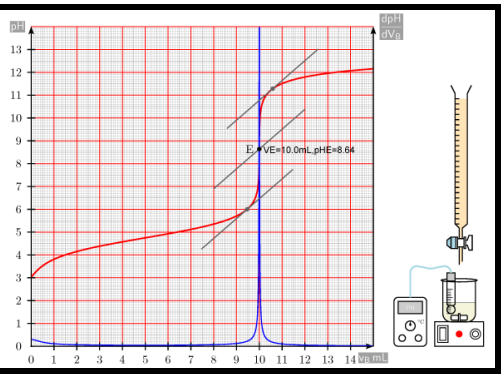
TITRAGE PAR PH-METRIQUE



OBJECTIFS

✓ 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 et en déduire la concentration de la solution inconnue.
✓ Comprendre les réactions mises en jeu et l'évolution du pH dans le bécher.

MATERIEL

✓ pH-mètre
✓ Béchers, burette, agitateur magnétique
✓ Indicateur coloré: Hélianthine, Bleu de bromothymol, phénolphaléine.
✓ Papier millimétré, tableur Regressi

1. PRINCIPE

Le titrage d'une solution acide (ou basique) consiste à déterminer la **concentration** apportée d'acide (ou de base) dans cette solution. Pour cela, on réalise le titrage d'un volume précis de la solution de concentration inconnue d'acide (ou de base) par une solution de base (ou d'acide), de concentration connue, afin de déterminer l'équivalence.

Dans un dictionnaire on trouve les définitions suivantes :
Dosage : détermination de la concentration ou de la quantité d'un constituant contenu dans une solution.
Titrage : opération qui consiste à verser un volume ou une masse déterminée de réactif dans un volume connu de la solution à doser jusqu'à l'achèvement d'une réaction caractéristique.
En général, on utilise le terme **titrage** pour tout dosage mettant en œuvre une réaction chimique.

La réaction acidobasique mis en jeu doit satisfaire les critères suivants (ainsi que toute réaction utilisée pour un titrage) :

- ✓ Elle doit être **unique** afin qu'une seule relation relie les quantités de réactifs mis en jeu.
- ✓ Elle doit être **quasi-totale** c'est-à-dire quantitative.
- ✓ Elle doit être **rapide** afin que l'équivalence puisse être repérée avec précision dans un bref laps de temps.

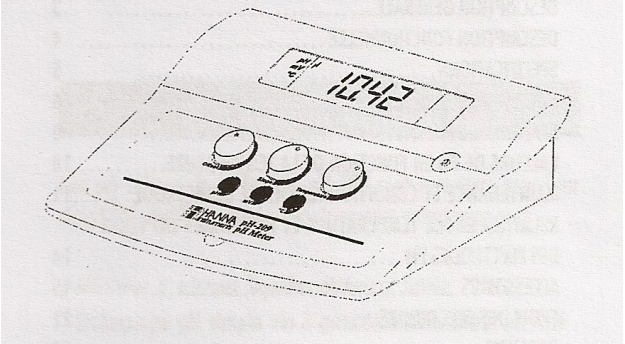
L'équivalence est le concept clé pour déterminer la concentration de la solution inconnue.

L'équivalence est l'instant où les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage.

L'équivalence doit être facile à repérer. Pour ce faire, dans ce TP, nous allons **observer la brusque variation du** *pH* de la solution à l'équivalence.

2. MODE OPERATOIRE

Nous allons suivre le *pH* de la solution à étudier grâce au pH-mètre de la société Hanna Instruments (Si nécessaire, pour l'utilisation, se référer au manuel d'utilisation).
Les valeurs seront reportées dans Regressi ou sur papier millimétré) que l'on utilisera pour obtenir les courbes $pH = f\left(V_{\text{versé}}\right)$. Un pH-mètre mesure en réalité une tension, c'est-à-dire la différence de potentiel entre la solution et une électrode de référence. C'est donc un voltmètre. Nous en reparlerons en détails quand nous aborderons les réactions d'oxydo-réduction.



3. TITRAGE D'UN ACIDE FORT PAR UNE BASE FORTE

MODE OPERATOIRE
On titre une solution d'acide chlorhydrique *HCl* $\left(0.1\ \text{mol.L}^{-1}\right)$ de concentration inconnue dans le bécher, par de la soude *NaOH* à $0.3\ \text{mol.L}^{-1}$. (cf. schémas annexe 1).
1) Mettre $V_A = 40\ \text{mL}$ d'acide chlorhydrique dans le bécher pour que les électrodes soient bien immergées. Ajouter l'indicateur coloré adapté (voir annexe 2) et mettre la soude dans la burette.
2) Tracer la courbe $pH = f\left(V_B\right)$ sur du papier millimétré avec V_B = volume versé croissant par 0,5 mL.
ANALYSE ET EXPLOITATION
3) Déterminer le volume équivalent V_{EQ}. Pour cela vous utiliserez la méthode de la tangente (demander de l'aide si vous ne la connaissez pas).

4) En déduire la concentration inconnue de l'acide chlorhydrique.

5) Pour les deux cas suivants : Avant l'équivalence et après l'équivalence, écrire les réactions mises en jeu. Quelles espèces sont présentes à l'équivalence dans le bécher ?

6) Calculer le pH de la solution à la demi-équivalence et comparer à la valeur expérimentale.

7) Avant l'équivalence, comment évolue le pH quand on rajoute la soude ? On dit que l'on a une **solution tampon**, pourquoi ?

4. TITRAGE D'UN POLYACIDE PAR UNE BASE FORTE

MODE OPERATOIRE

On dose une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 $\left(0.02\ mol.L^{-1}\right)$ par de la soude $NaOH$ à $0.1\ mol.L^{-1}$.

1) Mettre $V_A = 40\ mL$ d'acide phosphorique dans le bécher pour que les électrodes soient bien immergées. Mettre la soude dans la burette.

2) Tracer la courbe $pH = f\left(V_B\right)$ avec V_B = volume versé croissant par 0,5 mL sous Regressi.

ANALYSE ET EXPLOITATION

3) Déterminer les volumes équivalents V_{EQ1} et V_{EQ2} en utilisant la méthode de la tangent et en utilisant la méthode de la dérivée qui consiste à tracer la courbe $\frac{dpH}{dV_B}$.

4) En déduire la concentration inconnue de l'acide phosphorique.

5) Pour les cas suivants : Avant l'équivalence 1, après l'équivalence 1, avant l'équivalence 2, après l'équivalence 2, écrire les réactions mises en jeu. Quelles espèces sont présentes à l'équivalence 1 et à l'équivalence 2 dans le bécher ?

6) Calculer le pH de la solution à la première demi-équivalence et comparer à la valeur expérimentale.

5. TITRAGE D'UNE BASE FAIBLE PAR UNE BASE FORTE

MODE OPERATOIRE

On dose une solution d'ammoniaque NH_3 $\left(0.025\ mol.L^{-1}\right)$ par HCl à $0.1\ mol.L^{-1}$.

1) Dans le volume $V_B = 40\ mL$ d'ammoniaque du bécher, ajouter l'indicateur coloré adapté (voir annexe 2). Mettre l'acide dans la burette.

2) Tracer la courbe $pH = f\left(V_A\right)$ avec V_A = volume versé croissant par 0,5 mL sous Regressi.

ANALYSE ET EXPLOITATION

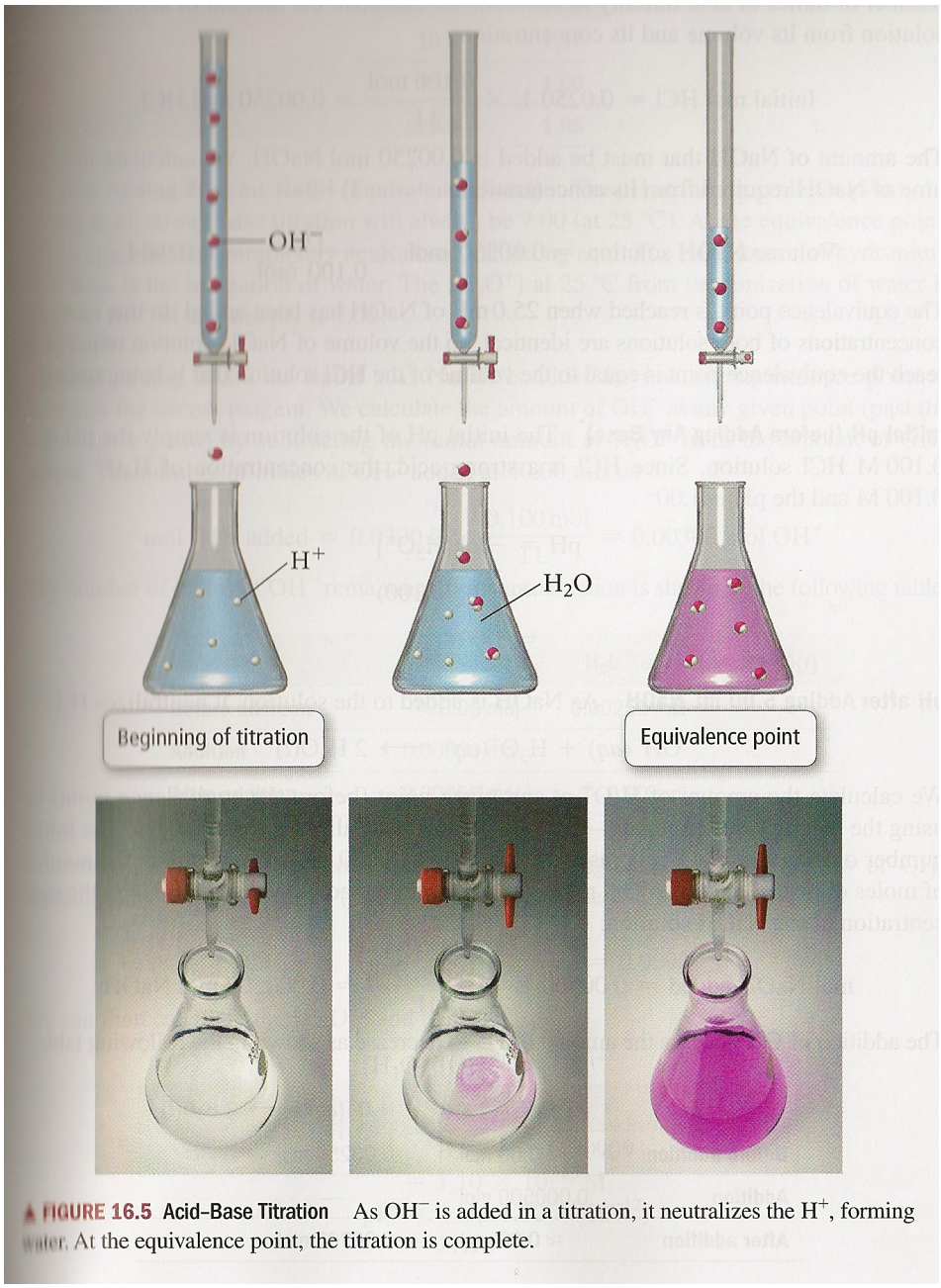
3) Déterminer le volume équivalent V_{EQ} en utilisant la méthode de la tangent et en utilisant la méthode de la dérivée qui consiste à tracer la courbe $\frac{dpH}{dV_A}$.

4) En déduire la concentration inconnue de l'ammoniaque.

5) Pour les deux cas suivants : Avant l'équivalence et après l'équivalence, écrire les réactions mises en jeu. Quelles espèces sont présentes à l'équivalence dans le bécher ?

6) Calculer le pH de la solution à la première demi-équivalence et comparer à la valeur expérimentale.

ANNEXE 1 : Schéma du montage



▲ FIGURE 16.5 Acid–Base Titration As OH^- is added in a titration, it neutralizes the H^+, forming water. At the equivalence point, the titration is complete.

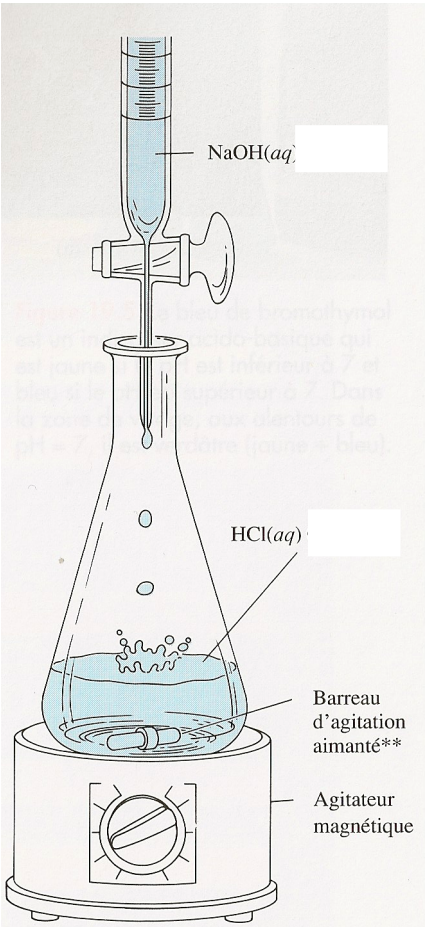


Figure 19.2 Représentation schématique du montage permettant de réaliser un titrage. La solution à titrer est agitée en permanence et le NaOH(*aq*) est ajouté goutte à goutte jusqu'à ce que le point de virage soit atteint. Ce point de virage est signalé par le changement de couleur d'un indicateur (cf. figure 19.3).

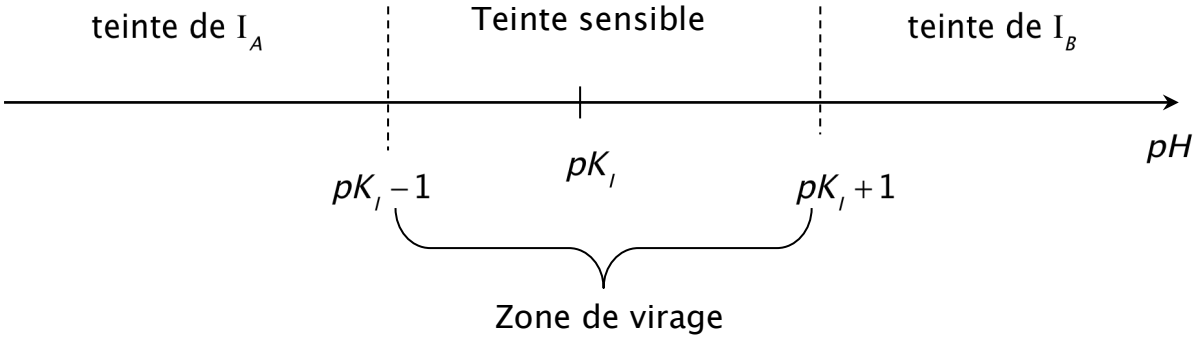
ANNEXE 2 : Les indicateurs colorés usuels

Un indicateur coloré correspond à un couple acide-base faible, dont les deux formes acide I_A ou basique I_B ont des couleurs différentes.

Ce sont des molécules organiques dont les structures électroniques diffèrent avec le *pH* du milieu. On caractérise le couple I_A / I_B par son pK_i (voir cours de chimie) :

$$I_A + H_2O = I_B + H_3O^+ \qquad \text{avec } pH = pK_i + \log\frac{[I_B]}{[I_A]}$$

Le diagramme suivant définit la « teinte sensible » ou « zone de virage ».



	pK_i	Virage
Bleu de thymol	2,0	rouge --> jaune
Hélianthine	3,7	rouge --> jaune
Rouge de méthyle	5,2	rouge --> jaune
Bleu de bromothymol	6,8	jaune --> bleu
Rouge de crésol	8,0	jaune --> rouge
Phénolphtaléine	9,0	incolore --> rose
Thymolphtaléine	9,8	incolore --> bleu
Jaune d'alizarine	11,0	jaune --> rouge (violet)

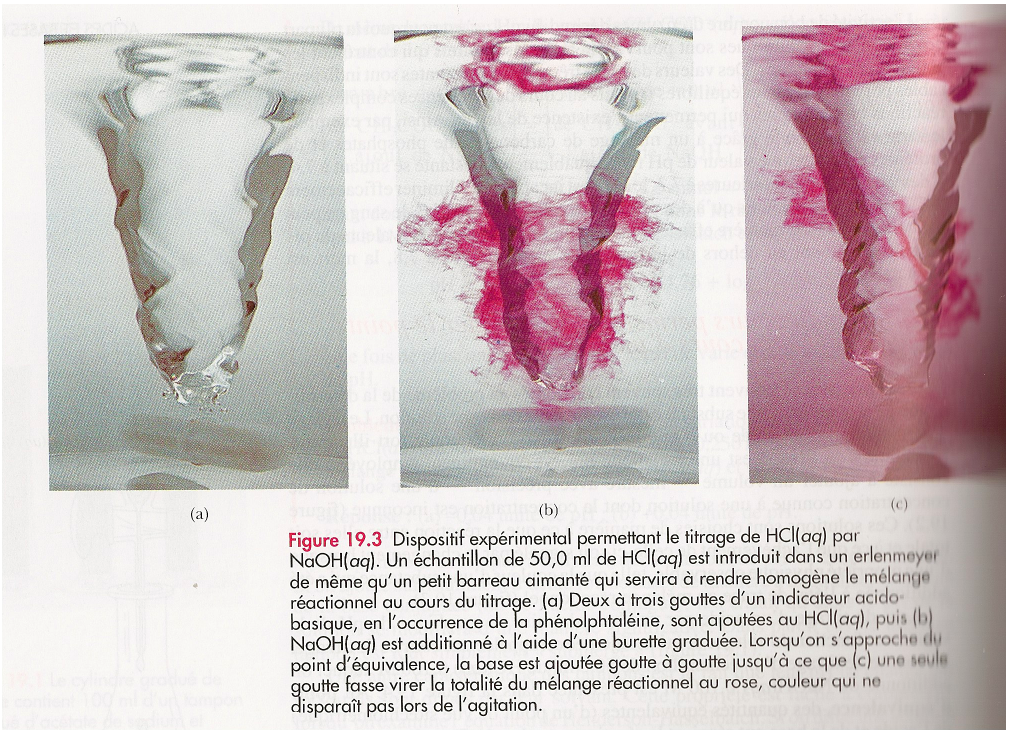


Figure 19.3 Dispositif expérimental permettant le titrage de HCl(*aq*) par NaOH(*aq*). Un échantillon de 50,0 ml de HCl(*aq*) est introduit dans un erlenmeyer de même qu'un petit barreau aimanté qui servira à rendre homogène le mélange réactionnel au cours du titrage. (a) Deux à trois gouttes d'un indicateur acido-basique, en l'occurrence de la phénolphtaléine, sont ajoutées au HCl(*aq*), puis (b) NaOH(*aq*) est additionné à l'aide d'une burette graduée. Lorsqu'on s'approche du point d'équivalence, la base est ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que (c) une seule goutte fasse virer la totalité du mélange réactionnel au rose, couleur qui ne disparaît pas lors de l'agitation.