

TITRAGE PAR PHMETRIE**1) Principes et objectifs**

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.

Titration : 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 opératoire

Nous allons suivre le pH de la solution à étudier. Les deux électrodes qui plongent dans la solution à étudier constituent une pile dont la f.e.m. dépend du pH par la relation: $E = a + b pH$. Les constantes a et b sont ajustées au début de chaque séance pour que le voltmètre électronique qui mesure E présente une graduation directement en pH . L'électrode de verre est sensible au pH , l'électrode au calomel sert de référence. Ne pas dépasser $pH = 11$ pour que l'électrode de verre fonctionne toujours réversiblement.

Nous utiliserons une saisie informatique du pH par le module pH-métrique de ORPHY-GTI: entrée analogique du pH et entrée clavier des volumes. Bien étudier la page de saisie pour une bonne mise au point. Les courbes obtenues seront traitées dans REGRESSI.

3) Titration d'un acide fort par une base forte

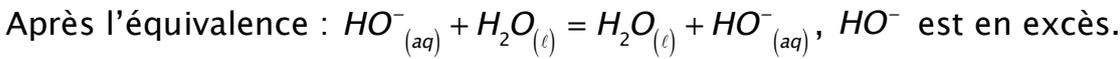
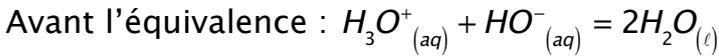
On titre une solution d'acide chlorhydrique HCl dans le bécher, par de la soude $NaOH$ à 0.1 mol.L^{-1} .

 Mettre $V_A = 40$ mL d'acide chlorhydrique dans le bécher pour que les électrodes soient bien immergées. Ajouter du bleu de bromothymol (voir annexe 1).

 Mettre la soude dans la burette.

 Tracer la courbe $pH = f(V_B)$ avec $V_B =$ volume versé croissant par 0,5 mL.

Réaction mise en jeu :



4) Titrage d'un polyacide par une base forte

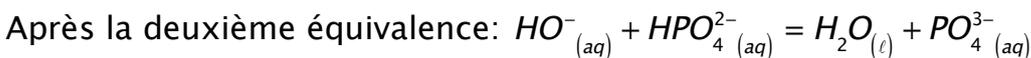
On dose une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 par de la soude $NaOH$ à 0.1 mol.L^{-1} .

 Mettre 40 mL de l'acide dans le bécher.

 Mettre la soude dans la burette.

 Tracer la courbe $pH = f(V_B)$ avec $V_B =$ volume versé croissant par 0,5 mL.

Réaction mise en jeu :



5) Titrage d'une base faible par un acide fort

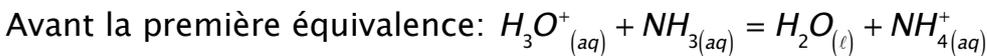
On dose une solution d'ammoniaque NH_3 par HCl à 0.1 mol.L^{-1} .

 Dans le volume $V_B = 40$ mL d'ammoniac, ajouter de la phénolphtaléine.

 Mettre l'acide dans la burette.

 Tracer la courbe $pH = f(V_A)$ avec $V_A =$ volume versé croissant par 0,5 mL. Une fois la phénolphtaléine décolorée ajouter de l'hélianthine.

Réaction mise en jeu :



6) Exploitation des résultats

a) Méthode des tangentes parallèles

 Déterminer le volume équivalent V_{EQ} à l'équivalence et déterminer les concentrations des réactifs dosés.

b) Tracé de la dérivée

 Déterminer V_{EQ} à l'équivalence à partir de la courbe $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_A)$ ou $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$.

c) Méthode de GRAN (voir annexe 2).

😊 **Titration d'un acide fort par base forte** : On montre que la fonction $f(V_B) = h(V_A + V_B)$ avec $h = [H_3O^+]$ est une fonction affine de V_B qui coupe l'axe des abscisses pour V_{EQ} .

Tracer avec REGRESSI $f(V_B) = h(V_A + V_B)$ et en déduire la concentration inconnue de l'acide C_A .

😊 **Titration d'une base faible par acide fort** : On montre que la fonction $f(V_A) = \frac{V_A}{h}$ est représenté par une droite qui coupe l'axe des abscisses pour V_{EQ} et de coefficient directeur $-1/K_A$.

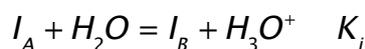
Tracer avec REGRESSI $f(V_A) = h(V_A + V_B)$ et en déduire la concentration inconnue de la base C_B .

ANNEXE 1 : 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.

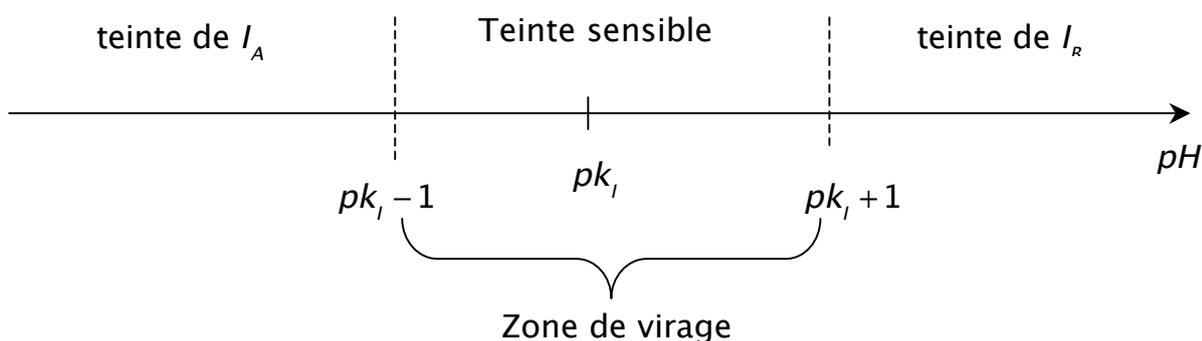
(Ce sont des molécules organiques dont les structures électroniques diffèrent avec le pH du milieu)

On caractérise le couple I_A / I_B par son pk_i (voir cours de chimie) :



$$pH = pK_i + \log \frac{[I_B]}{[I_A]}$$

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
Phénolphthaléine	9,0	incolore --> rose
Thymolphthaléine	9,8	incolore --> bleu
Jaune d'alizarine	11,0	jaune --> rouge (violet)

ANNEXE 2 : Méthode de Gran

a) Titrage d'un acide fort par une base forte

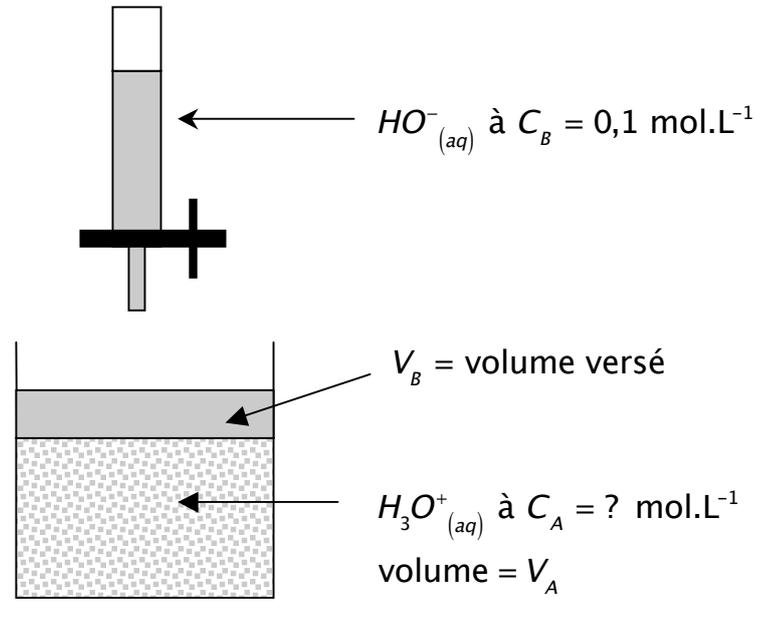
A l'équivalence, $C_A V_A = C_B V_{EQ}$.

On note $h = [H_3O^+]$. En utilisant le tableau d'avancement ci-dessous :

$$h(V_A + V_B) = C_A V_A - C_B V_B$$

$$= C_B V_{EQ} - C_B V_B = C_B (V_{EQ} - V_B)$$

Le tracé de $h(V_A + V_B)$ en fonction du volume versé V_B est donc une droite qui coupe l'axe des abscisses pour $V_B = V_{EQ}$.



En moles	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$HO^-_{(aq)}$	=	$2H_2O_{(l)}$
Initialement	$C_A V_A$		0		
Avant l'équivalence	$C_A V_A - C_B V_B$		ε		

b) Titrage d'une base faible par un acide fort

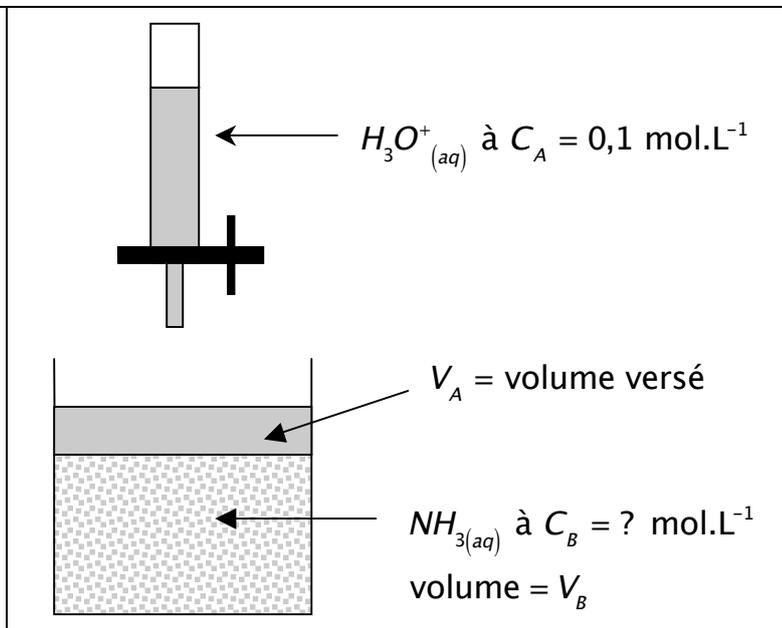
A l'équivalence, $C_B V_B = C_A V_{EQ}$.

On note $h = [H_3O^+]$.

$$K_A = \frac{[NH_3]h}{[NH_4^+]} = \frac{(C_B V_B - C_A V_A)h}{C_A V_A}$$

$$= \frac{(C_A V_{EQ} - C_A V_A)h}{C_A V_A} = \frac{(V_{EQ} - V_A)h}{V_A}$$

Ainsi $\frac{V_A}{h} = \frac{(V_{EQ} - V_A)h}{K_A}$. Les points $\frac{V_A}{h}$ en fonction de V_A forment une droite qui coupe l'axe des abscisses en V_{EQ} et de pente $-1/K_A$. On peut aussi déterminer pK_A en utilisant la relation

$$pH = pK_A + \log \frac{[base]}{[acide]}$$
, comment ?


En moles	$NH_{3(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$	=	$NH_{4^+_{(aq)}}$	+	$H_2O_{(l)}$
Initialement	$C_B V_B$		0		0		
Avant l'équivalence	$C_B V_B - C_A V_A$		ε		$C_A V_A$		