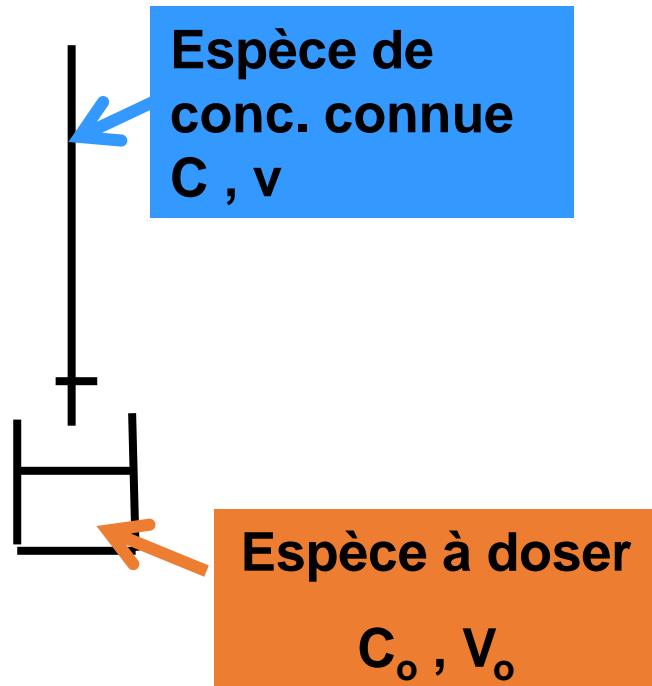




Chap. 5 – TITRAGES ACIDO - BASIQUES

1. Condition pour pouvoir réaliser un titrage

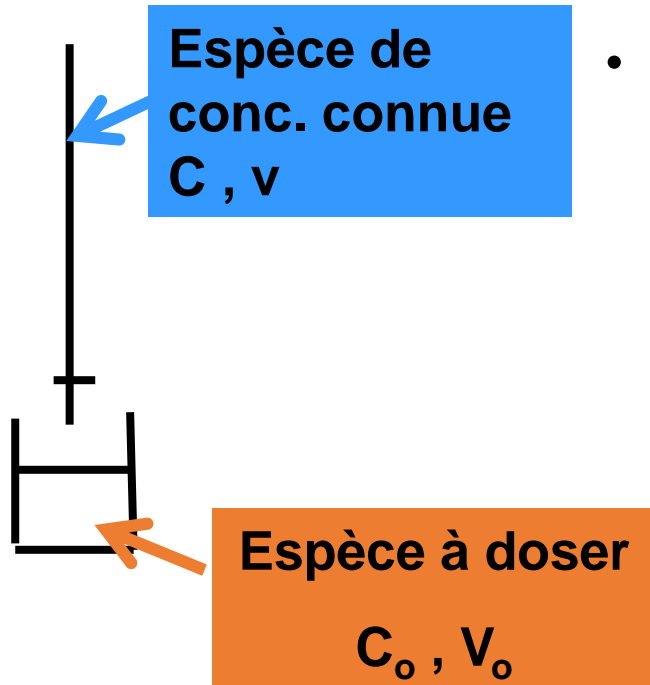


Un titrage n'est possible que si la réaction chimique est unique, rapide et quasi-totale ($K > 10^4$).



2. Relation à l'équivalence

- *Au cours du dosage, le volume du milieu réactionnel varie. Il faut donc établir sous l'équation du dosage un tableau d'avancement en **quantités de matière**.*



- A l'**équivalence**, les réactifs titrant et à titrer ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**.

Pour le titrage d'un monoacide par une monobase, cela donne :

$$n(\text{acide})_i = n(\text{base})_{\text{ajouté}}$$
$$\text{soit } C_o V_o = C v_{\text{éq}}$$

II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

a- Équation du dosage



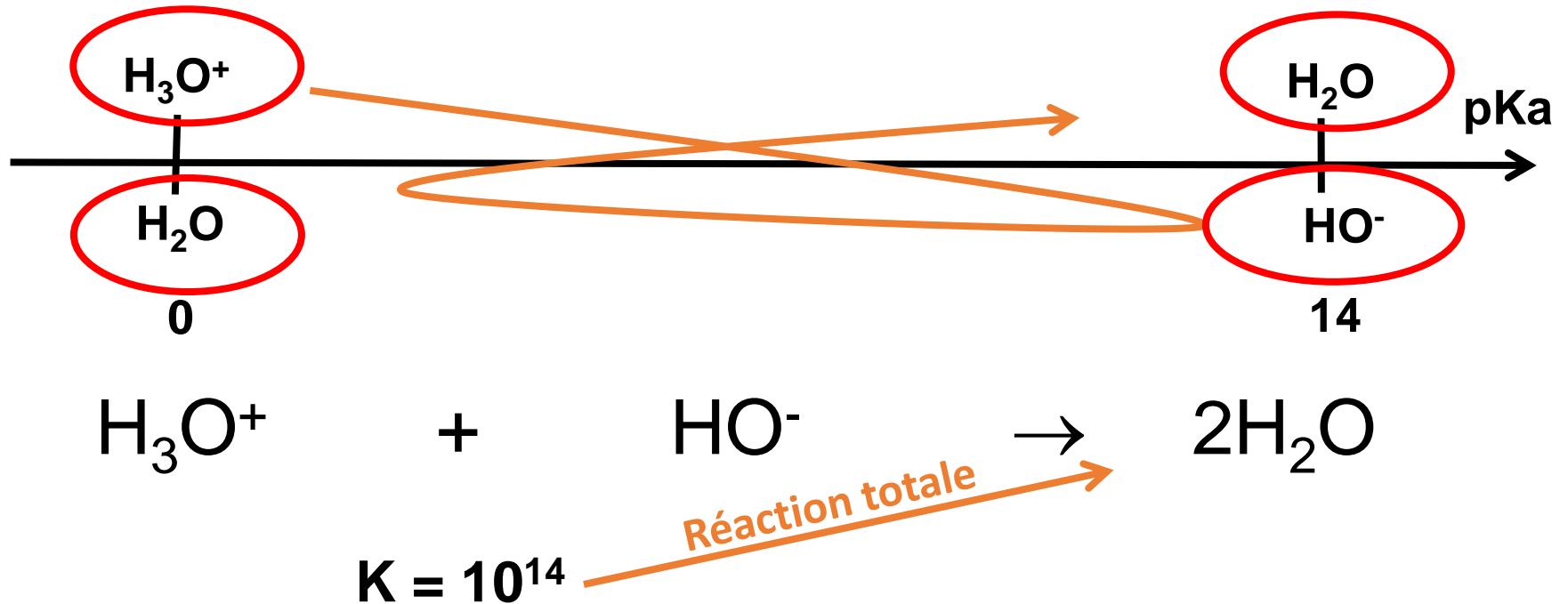
Montage de titrage pH-métrique (Bordas TS)



II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

a- Équation du dosage



II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

b- Équation de la courbe $\text{pH} = f(V)$

| | H_3O^+ | + | HO^- | \rightarrow | $2\text{H}_2\text{O}$ |
|-------------------------|------------------------|---|---------------|---------------|-----------------------|
| $v = 0$ | C_0V_0 | | 0 | | excès |
| $0 < v < v_{\text{eq}}$ | $C_0V_0 - Cv$ | | ≈ 0 | | excès |
| $v = v_{\text{eq}}$ | ≈ 0 | | ≈ 0 | | excès |
| $v > v_{\text{eq}}$ | ≈ 0 | | $Cv - C_0V_0$ | | excès |



II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

b- Équation de la courbe $\text{pH} = f(V)$



$$v = 0$$

pH d'un acide fort

$$\text{pH} = -\log C_0 = \text{p}C_0$$

$0 < v < v_{\text{éq}}$ pH imposé par l'acide fort restant

$$\text{pH} = -\log \frac{C_0 V_0 - C_v}{V_0 + v}$$

$$v = v_{\text{éq}}$$

solution $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

$$\text{pH} = 7$$

$$v > v_{\text{éq}}$$

pH imposé par la soude en excès

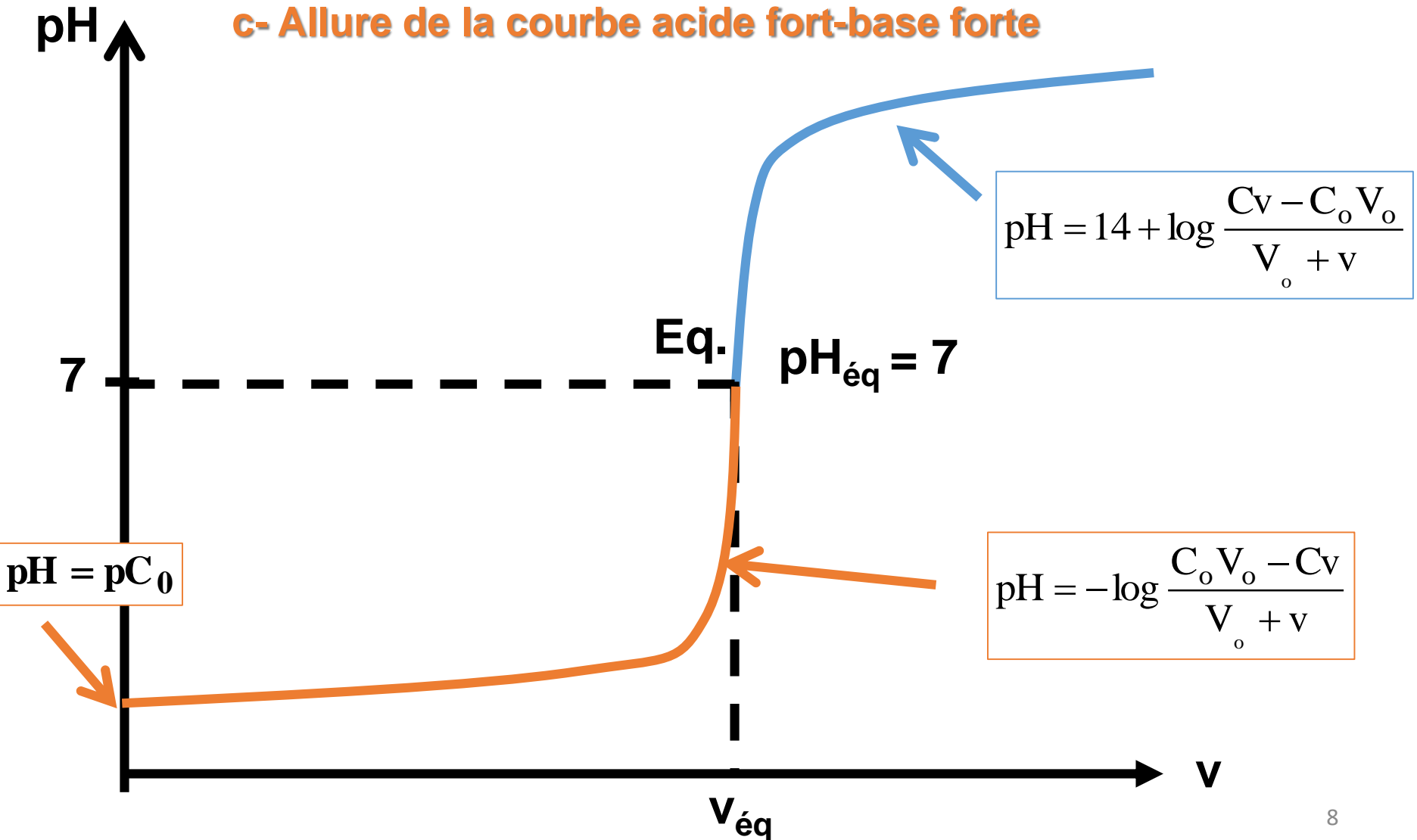
$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_v - C_0 V_0}{V_0 + v}$$



II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

c- Allure de la courbe acide fort-base forte



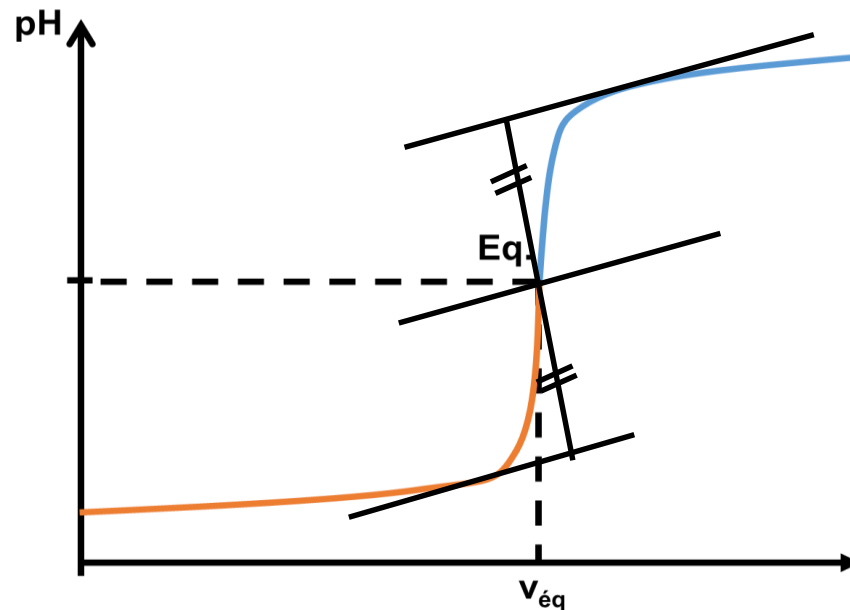
II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

d- Détermination de l'équivalence

On peut la déterminer:

- par la méthode des **tangentes**;



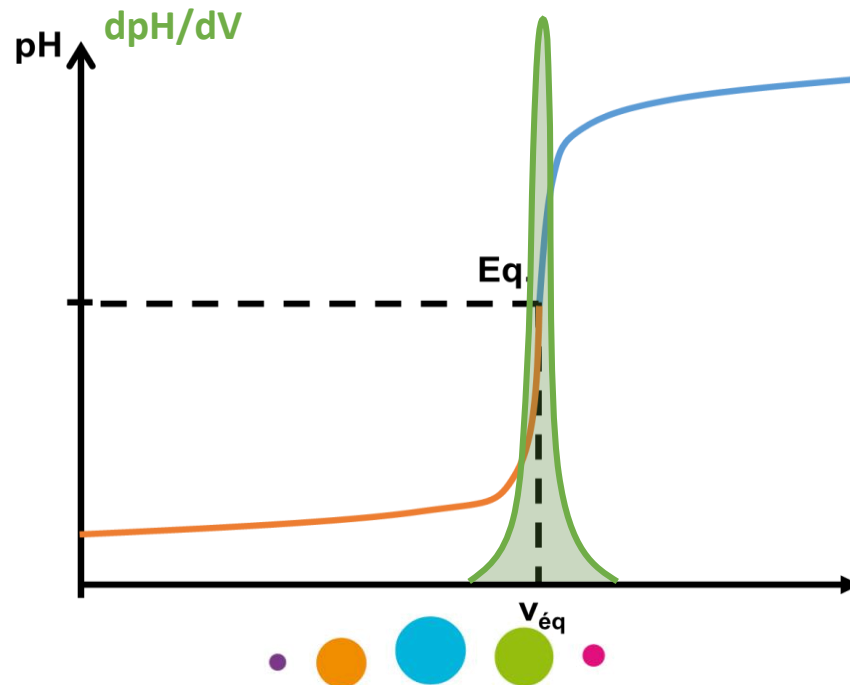
II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

d- Détermination de l'équivalence

On peut la déterminer:

- par la méthode des **tangentes**;
- en traçant la **courbe dérivée**;



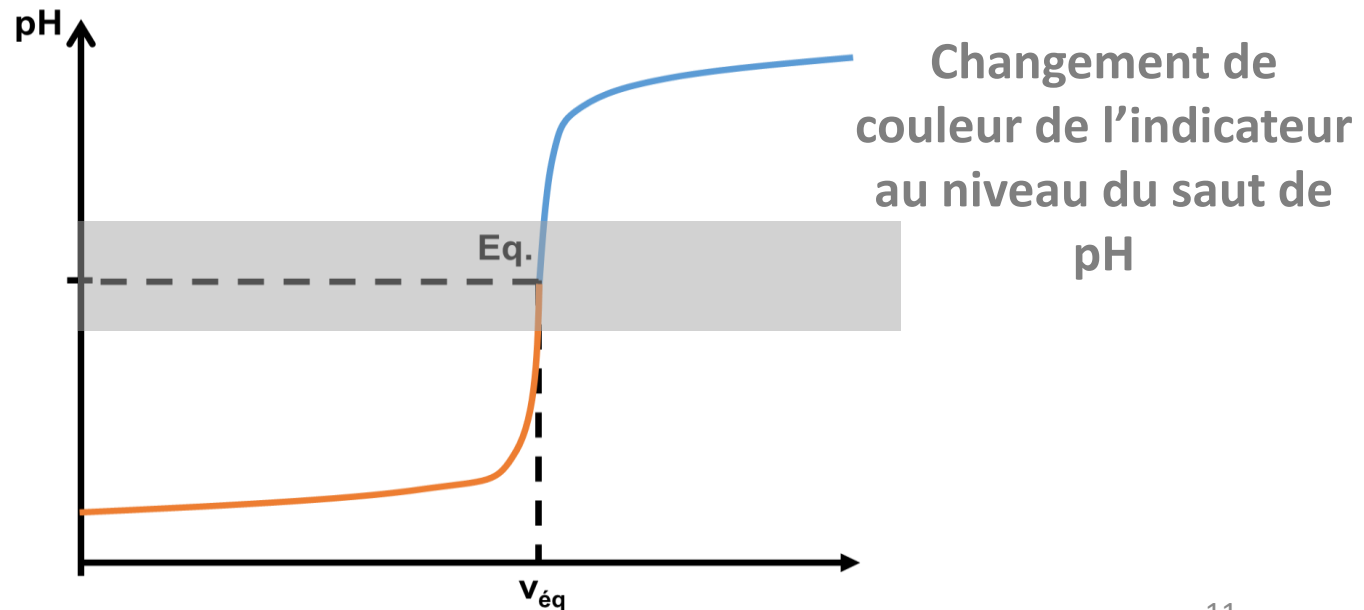
II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

d- Détermination de l'équivalence

On peut la déterminer:

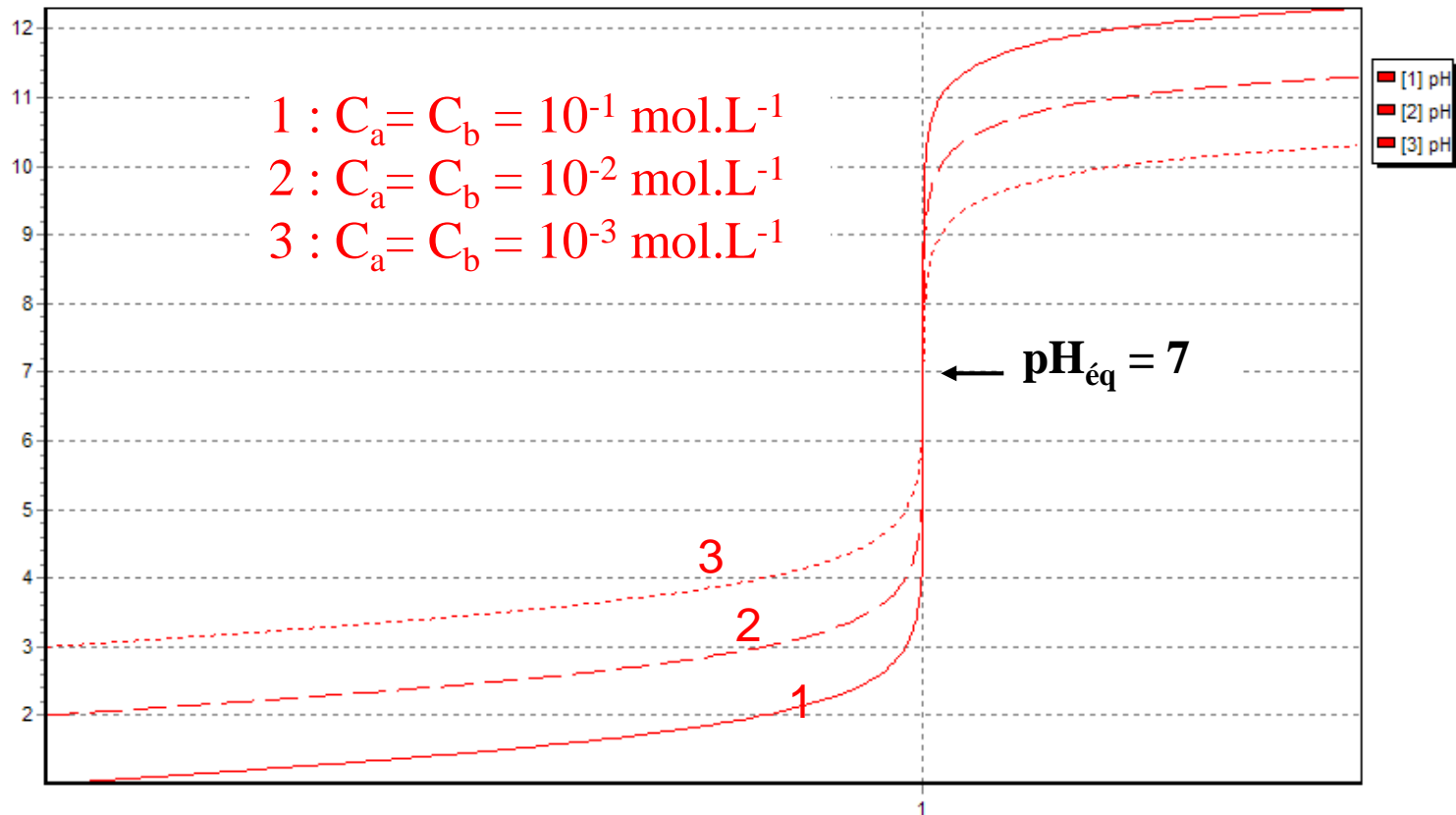
- par la méthode des **tangentes**;
- en traçant la **courbe dérivée**;
- en suivant le titrage non plus par pHmétrie, mais au moyen d'un **indicateur coloré**.



II- Titrages des monoacides et monobases

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

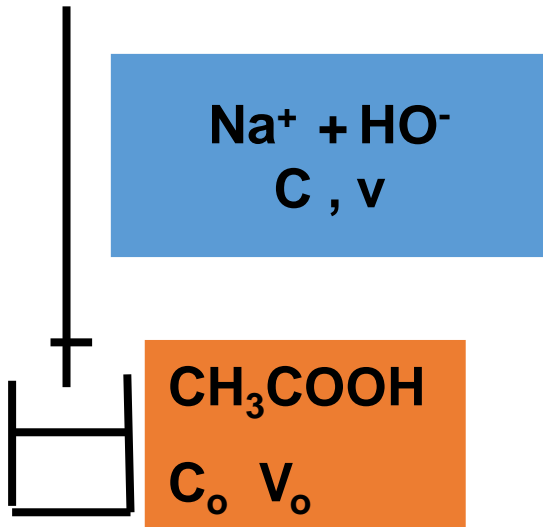
e- Influence de la concentration sur la courbe $\text{pH} = f(v)$ pour le titrage d'un acide fort.



II- Titrages des monoacides et monobases

2. Titrage d'un acide faible par une base forte

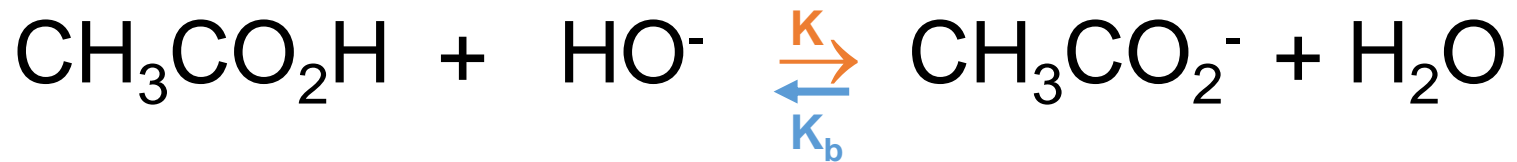
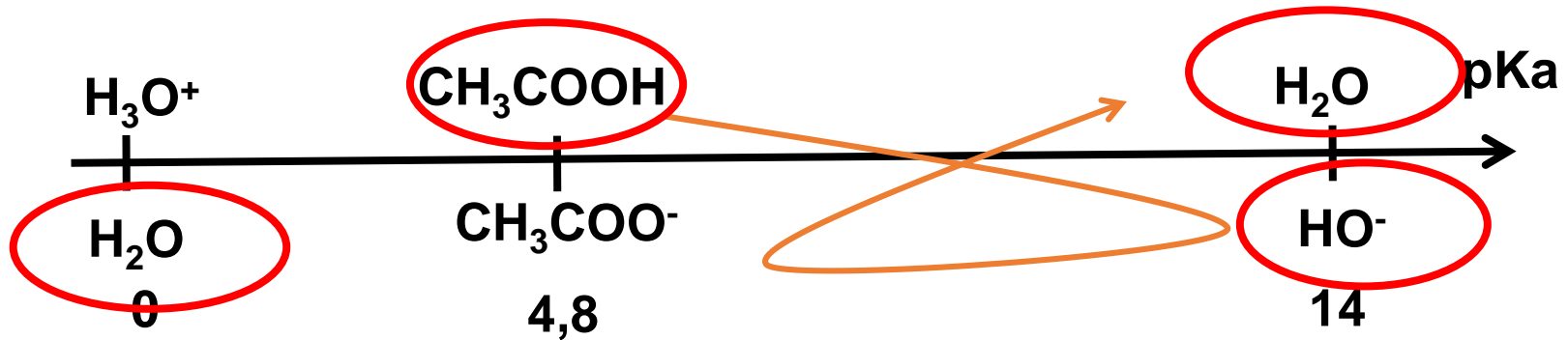
a- Équation du dosage



II- Titrages des monoacides et monobases

2. Titrage d'un acide faible par une base forte

a- Équation du dosage



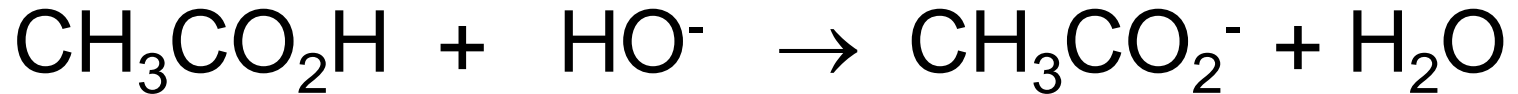
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-]} = 1 / K_b = 1 / 10^{-9,2} \longrightarrow K = 10^{9,2} \longrightarrow \text{Réaction totale}$$



II- Titrages des monoacides et monobases

2. Titrage d'un acide faible par une base forte

b- Équation de la courbe $\text{pH} = f(V)$



$v = 0$ **C_0V_0** **0** **0** **excès**

➤ **pH d'une solution d'acide faible :** $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \text{pC}_0)$

$0 < v < v_{\text{éq}}$ **$C_0V_0 - Cv$** **≈ 0** **Cv** **excès**

➤ **mélange acide faible/base faible conjuguée :**

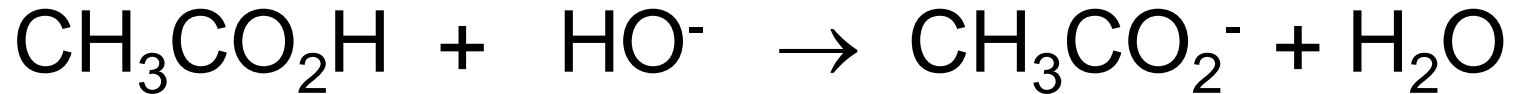
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{Cv}{C_0V_0 - Cv}$$



II- Titrages des monoacides et monobases

2. Titration d'un acide faible par une base forte

b- Équation de la courbe $\text{pH} = f(V)$



$V = V_{\text{éq}}$ ≈ 0 ≈ 0 $C_0 V_0$ excès

➤ solution de la base faible conjuguée :

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_b + \text{pC}_b) \quad \text{avec} \quad C_b = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{\text{éq}}}$$

$V > V_{\text{éq}}$ ≈ 0 $C_v - C_0 V_0$ $C_0 V_0$ excès

➤ pH donné par la soude en excès :

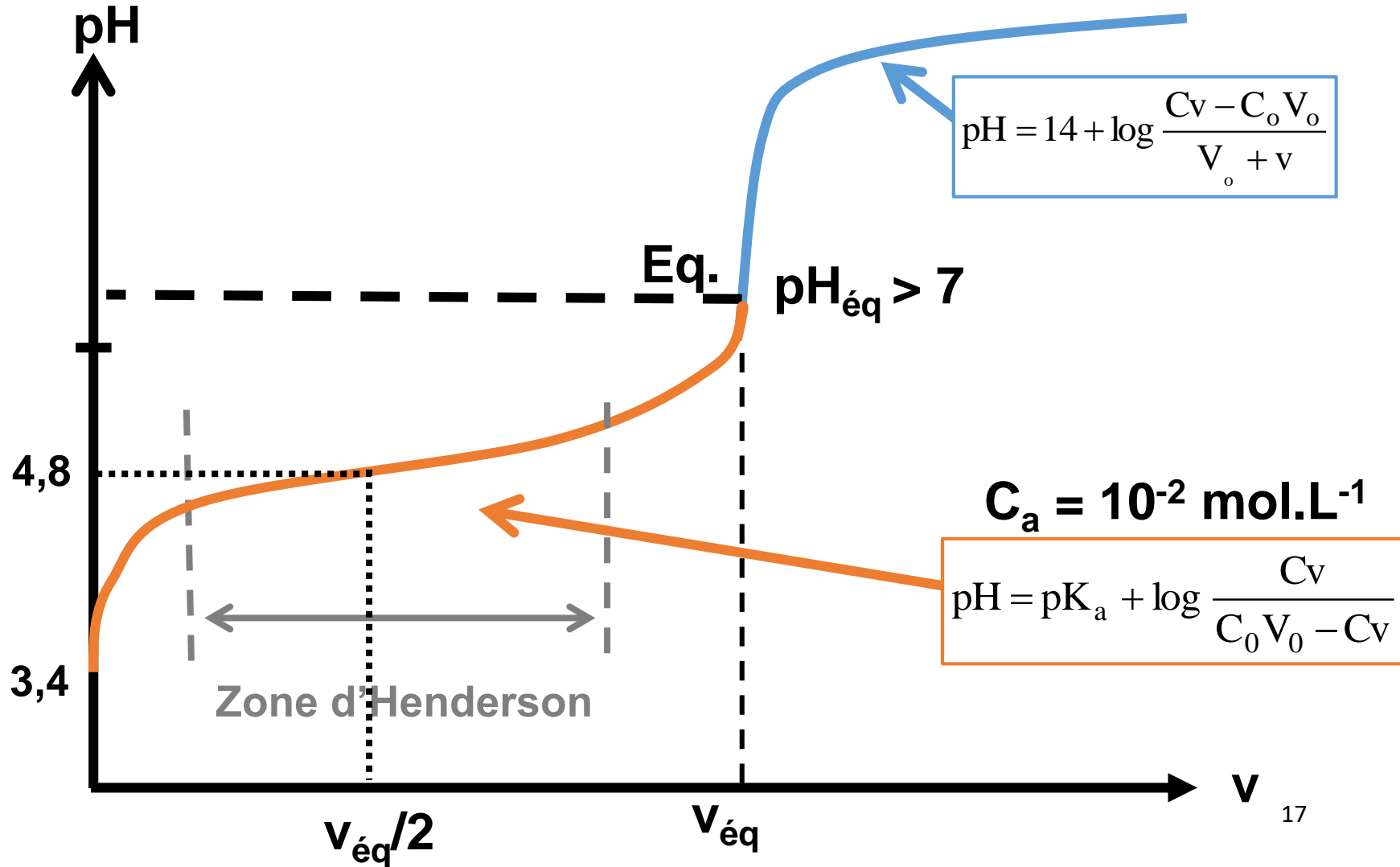
$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_v - C_0 V_0}{V_0 + v}$$



II- Titrages des monoacides et monobases

2. Titrage d'un acide faible par une base forte

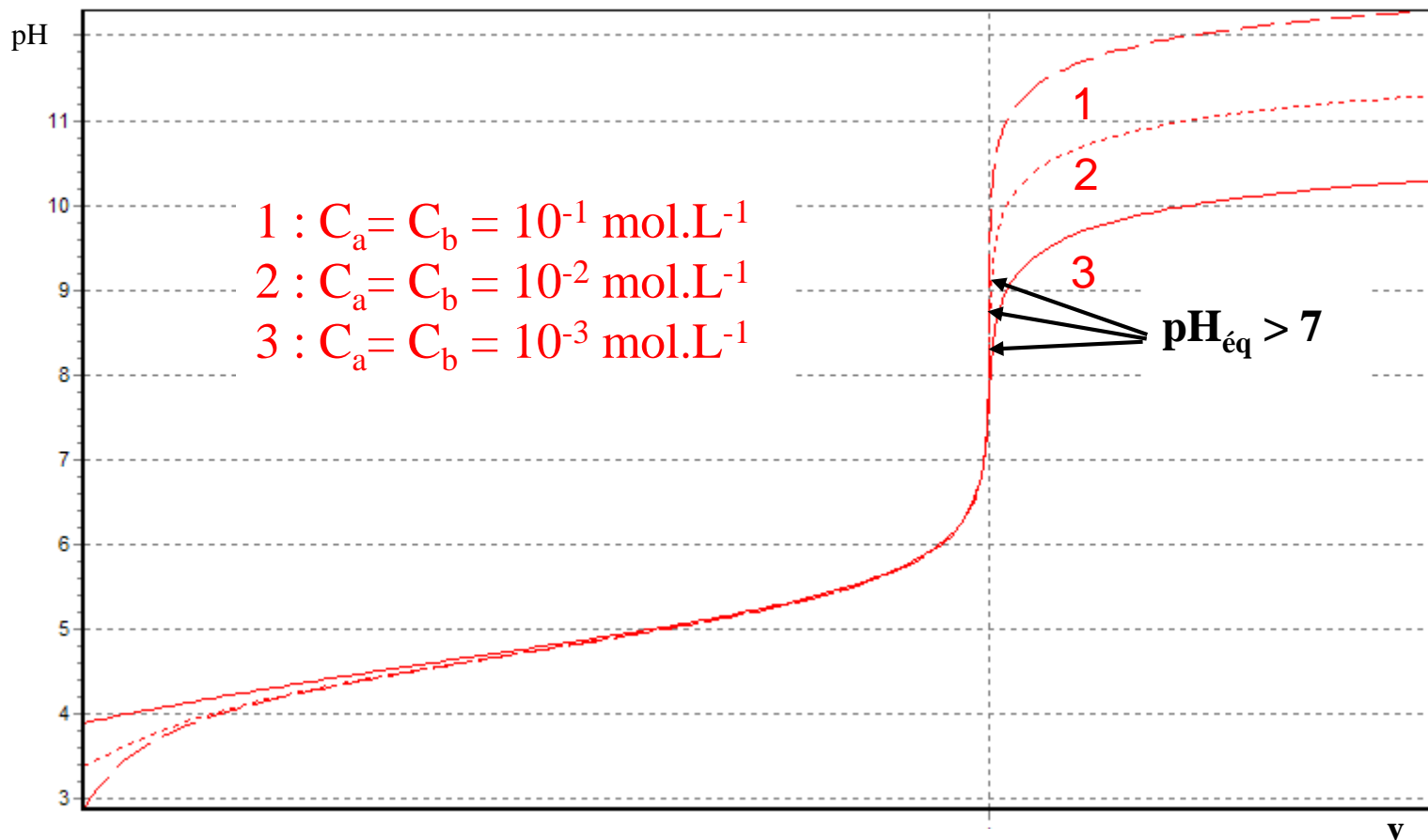
c- Allure de la courbe acide faible-base forte



II- Titrages des monoacides et monobases

2. Titrage d'un acide faible par une base forte

d- Influence de la concentration sur la courbe $\text{pH} = f(v)$ pour le titrage d'un acide faible (acétique)



III- Les indicateurs colorés

1. Définition

- Un indicateur coloré est un couple acide-base (HIn/In^-) (In = Indicateur) dont les formes acide (HIn) et basique (In^-) ont des couleurs différentes.
- On le caractérise par son pK_a que l'on nomme pK_i .
- La teinte sensible de l'indicateur qui est appelée zone de virage correspond à la superposition de 2 couleurs.



III- Les indicateurs colorés

1. Définition

- Un indicateur coloré est un couple acide-base (HIn/In^-) (In = Indicateur) dont les formes acide (HIn) et basique (In^-) ont des couleurs différentes.
- On le caractérise par son pK_a que l'on nomme pK_i .
- La teinte sensible de l'indicateur qui est appelée zone de virage correspond à la superposition de 2 couleurs.

Zone de virage à peu près entre $\text{pK}_i - 1$ et $\text{pK}_i + 1$

- Si $\text{pH} < \text{pK}_i - 1$: $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$, la forme non dissociée prédomine ainsi que sa couleur ;
- Si $\text{pH} > \text{pK}_i + 1$: $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$, la forme dissociée prédomine ainsi que sa couleur.



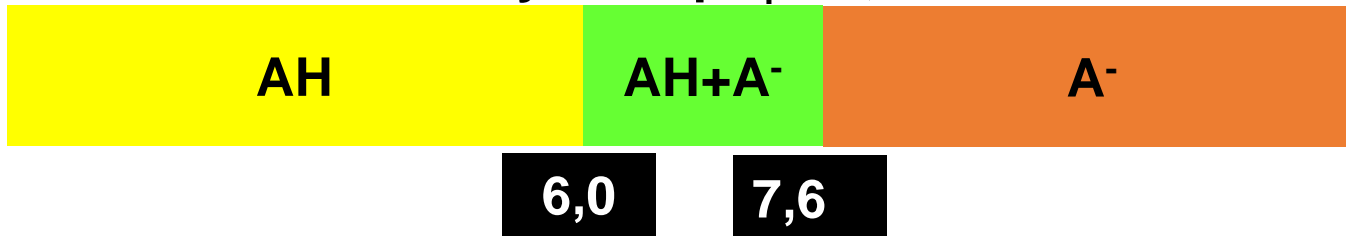
III- Les indicateurs colorés

2. Exemples

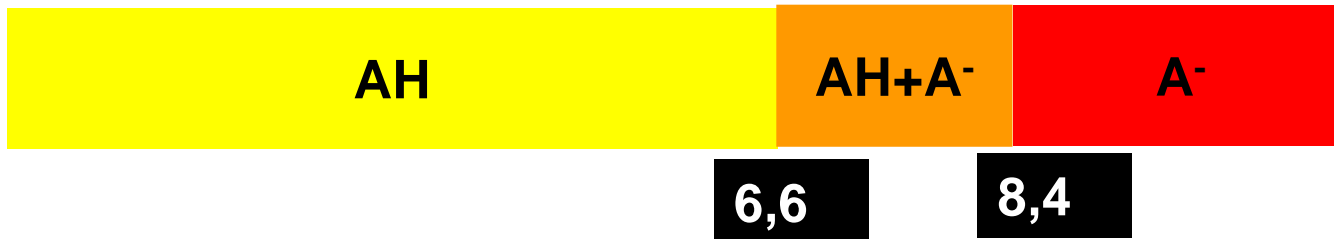
- Hélianthine $pK_i = 3,7$



- Bleu de bromothymol $pK_i = 7,0$



- Rouge de Phénol $pK_i = 8,0$



III- Les indicateurs colorés

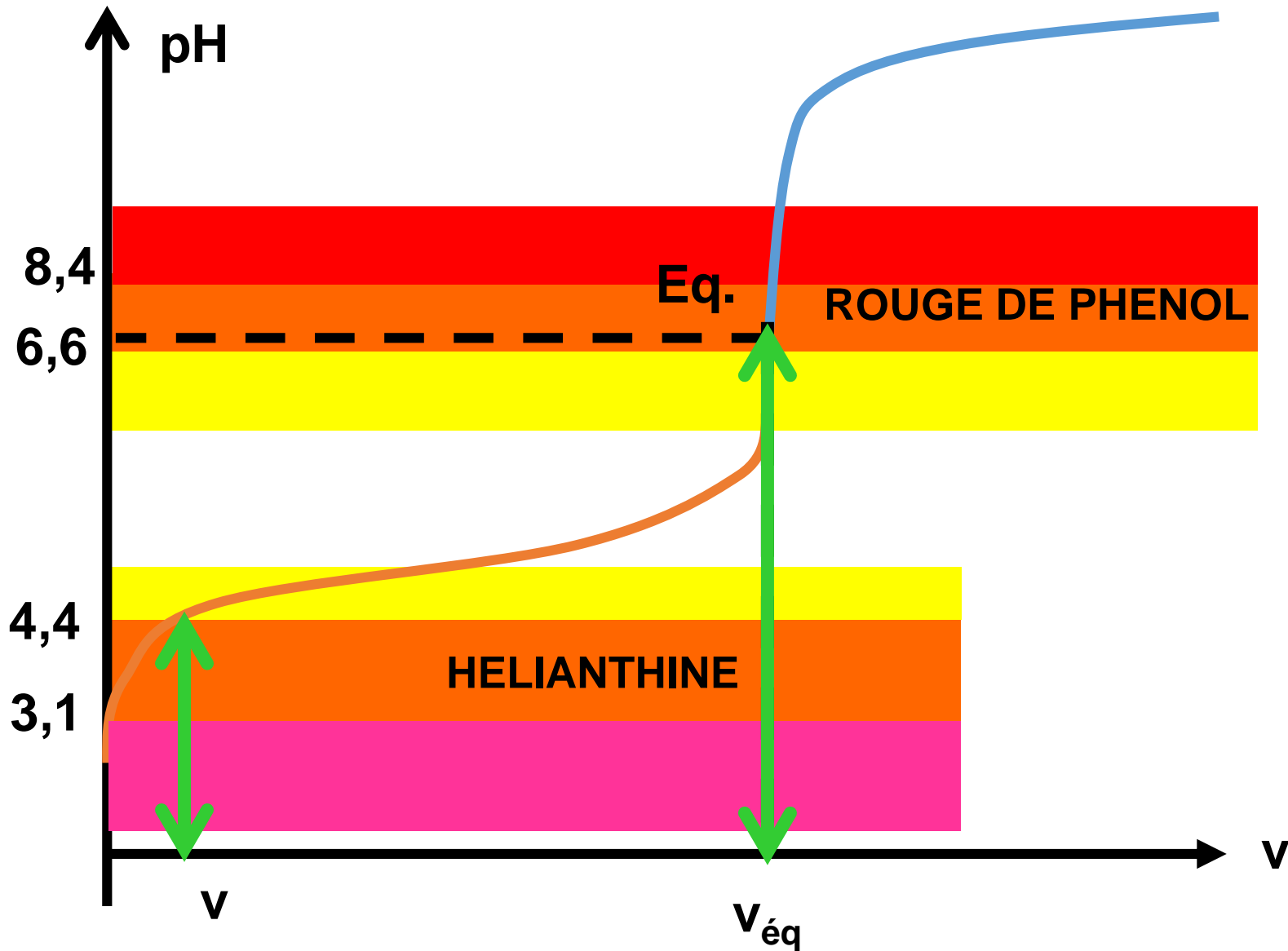
2. Exemples

- Pour réaliser un dosage, on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage se situe dans la zone du saut de pH, ce qui implique un pK_i proche du $pH_{\text{éq}}$.
- La zone de virage peut inclure le $pH_{\text{éq}}$, mais ce n'est pas une obligation.



III- Les indicateurs colorés

2. Exemples



IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

1. Dosage d'un acide fort par une base forte HCl(C₀V₀)/NaOH (CV)

a- Équation du dosage et détermination de la courbe $\sigma = f(v)$



| Qté de matière | H_3O^+ | Cl^- | Na^+ | OH^- |
|----------------|------------------------------------|------------------------|---------------|---------------|
| Avant éq | $\text{C}_0\text{V}_0 - \text{CV}$ | C_0V_0 | CV | 0 |

- Cl^- est cte; la conductivité diminue car les H_3O^+ sont remplacés par Na^+ et la conductivité de Na^+ est nettement inférieure à celle de H_3O^+ ; $[\text{H}_3\text{O}^+] \searrow$ $[\text{Na}^+] \nearrow$
- **Avant l'équivalence** : milieu très acide, OH^- négligeable, seuls Na^+ , Cl^- et H_3O^+ participent au courant :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{\text{C}_0\text{V}_0}{\text{V}_0 + \text{V}} + \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \cdot \frac{\text{CV}}{\text{V}_0 + \text{V}} + \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{\text{C}_0\text{V}_0 - \text{CV}}{\text{V}_0 + \text{V}}\end{aligned}$$



IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

1. Dosage d'un acide fort par une base forte $\text{HCl}(\text{C}_0\text{V}_0)/\text{NaOH}(\text{CV})$

a- Équation du dosage et détermination de la courbe $\sigma = f(v)$



| Qté de matière | H_3O^+ | Cl^- | Na^+ | OH^- |
|----------------|------------------------------------|------------------------|---------------|---------------|
| Avant éq | $\text{C}_0\text{V}_0 - \text{CV}$ | C_0V_0 | CV | 0 |

- Cl^- est cte; la conductivité diminue car les H_3O^+ sont remplacés par Na^+ et la conductivité de Na^+ est nettement inférieure à celle de H_3O^+ ; $[\text{H}_3\text{O}^+] \searrow$ $[\text{Na}^+] \nearrow$
- Avant l'équivalence** : milieu très acide, OH^- négligeable, seuls Na^+ , Cl^- et H_3O^+ participent au courant :
- Si $v \ll V_0$ (dilution négligeable)

$$\sigma = (\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} + \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot \text{C}_0 + (\lambda^\circ_{\text{Na}^+} - \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot \frac{\text{CV}}{V_0}$$

σ est une fonction affine décroissante de v

IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

1. Dosage d'un acide fort par une base forte HCl(C₀V₀)/NaOH (CV)

a- Équation du dosage et détermination de la courbe $\sigma = f(v)$



| Qté de matière | H_3O^+ | Cl^- | Na^+ | OH^- |
|----------------|------------------------------------|------------------------|---------------|------------------------------------|
| Avant éq | $\text{C}_0\text{V}_0 - \text{CV}$ | C_0V_0 | CV | 0 |
| Après éq | 0 | C_0V_0 | CV | $\text{CV} - \text{C}_0\text{V}_0$ |

- **Après l'équivalence** : solution neutre de NaCl ; la conductivité augmente par l'apport en excès de OH^-

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda^\circ_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-] \\ &= \lambda^\circ_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{\text{C}_0\text{V}_0}{\text{V}_0 + \text{V}} + \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \cdot \frac{\text{CV}}{\text{V}_0 + \text{V}} + \lambda^\circ_{\text{HO}^-} \cdot \frac{\text{CV} - \text{C}_0\text{V}_0}{\text{V}_0 + \text{V}}\end{aligned}$$



IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

1. Dosage d'un acide fort par une base forte HCl(C₀V₀)/NaOH (CV)

a- Équation du dosage et détermination de la courbe $\sigma = f(v)$



| Qté de matière | H_3O^+ | Cl^- | Na^+ | OH^- |
|----------------|------------------------------------|------------------------|---------------|------------------------------------|
| Avant éq | $\text{C}_0\text{V}_0 - \text{CV}$ | C_0V_0 | CV | 0 |
| Après éq | 0 | C_0V_0 | CV | $\text{CV} - \text{C}_0\text{V}_0$ |

- **Après l'équivalence** : solution neutre de NaCl ; la conductivité augmente par l'apport en excès de OH^-
- Si $v \ll V_0$ (dilution négligeable)

$$\sigma = (\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} - \lambda^\circ_{\text{HO}^-}) \cdot \text{C}_0 + (\lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \lambda^\circ_{\text{HO}^-}) \cdot \frac{\text{CV}}{V_0}$$

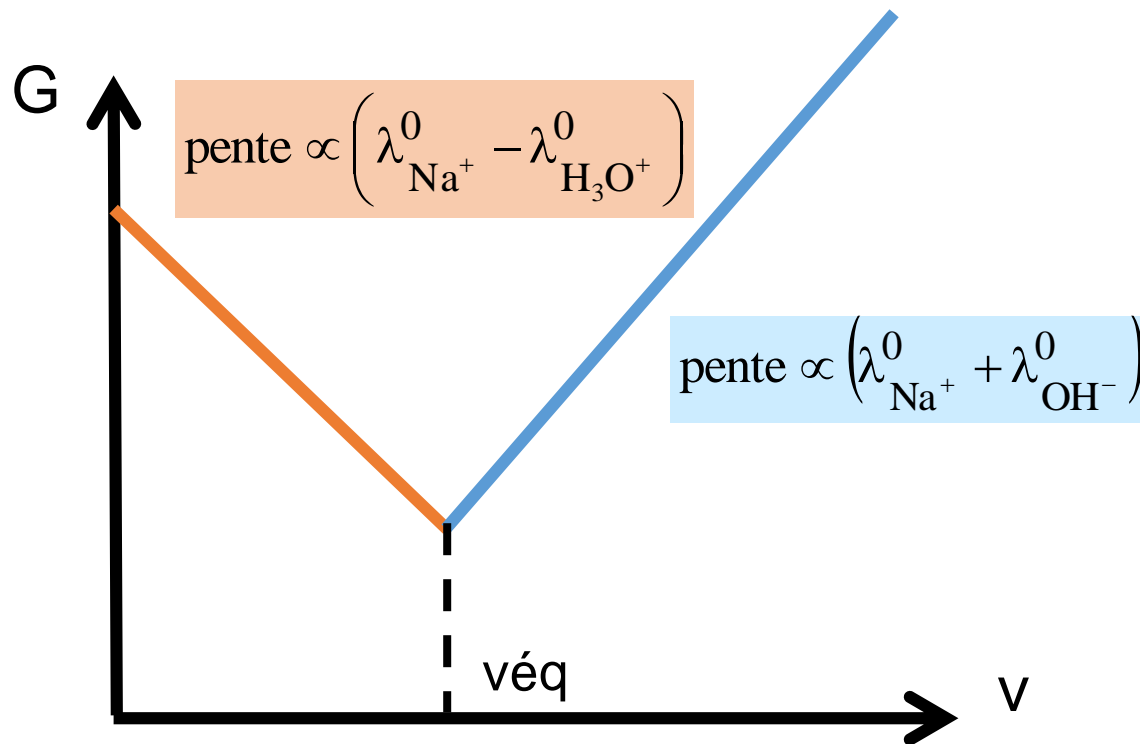
σ est une fonction affine croissante de v



IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

1. Dosage d'un acide fort par une base forte $\text{HCl}(\text{C}_0 \text{V}_0)/\text{NaOH}$ (CV)

b- Allure de la courbe $\sigma = f(v)$

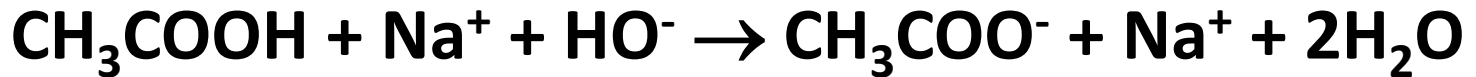


IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

2. Dosage d'un acide faible par une base forte

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{C}_0\text{V}_0)/\text{NaOH}(\text{CV})$

a- Équation du dosage et détermination de la courbe $\sigma = f(v)$



| Qté de matière | CH_3COO^- | Na^+ | OH^- |
|----------------|---------------------------|---------------|---------------|
| Avant éq | CV | CV | ~0 |

- CH_3COOH ne conduit pas, CH_3COOH est remplacé par des ions CH_3COO^- et la **conductivité augmente**
- **Avant l'équivalence** : OH^- est négligeable, seuls CH_3COO^- et Na^+ participent au courant ;

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] \\ &= \lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \frac{\text{CV}}{V_0 + V} + \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \cdot \frac{\text{CV}}{V_0 + V}\end{aligned}$$

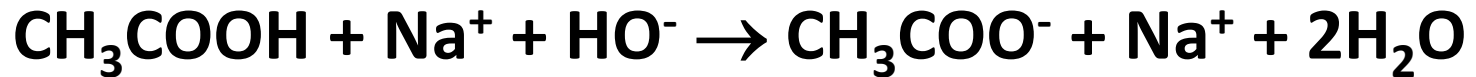


IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

2. Dosage d'un acide faible par une base forte

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{C}_0\text{V}_0)/\text{NaOH}(\text{CV})$

a- Équation du dosage et détermination de la courbe $\sigma = f(v)$



| Qté de matière | CH_3COO^- | Na^+ | OH^- |
|----------------|---------------------------|---------------|---------------|
| Avant éq | CV | CV | ~0 |

- CH_3COOH ne conduit pas, CH_3COOH est remplacé par des ions CH_3COO^- et la **conductivité augmente**
- **Avant l'équivalence** : OH^- est négligeable, seuls CH_3COO^- et Na^+ participent au courant ;
- Si $v \ll V_0$ (dilution négligeable)

$$\sigma = (\lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^\circ_{\text{Na}^+}) \cdot \frac{\text{CV}}{V_0}$$

σ est une fonction linéaire croissante de v

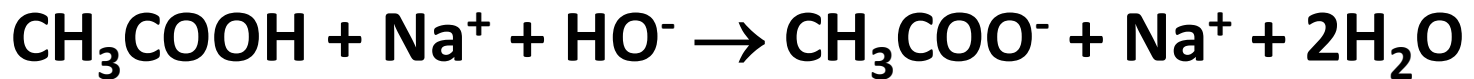


IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

2. Dosage d'un acide faible par une base forte

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{C}_0\text{V}_0)/\text{NaOH}(\text{CV})$

a- Équation du dosage et détermination de la courbe $\sigma = f(v)$



| Qté de matière | CH_3COO^- | Na^+ | OH^- |
|----------------|---------------------------|---------------|------------------------------------|
| Avant éq | CV | CV | ~ 0 |
| Après éq | C_0V_0 | CV | $\text{CV} - \text{C}_0\text{V}_0$ |

- **Après l'équivalence** : CH_3COOH a totalement réagi, on forme le sel CH_3COONa et on ajoute du Na^+ et OH^- en excès

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda^\circ_{\text{HO}^-} \cdot [\text{HO}^-] \\ &= \lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \frac{\text{C}_0\text{V}_0}{\text{V}_0 + \text{V}} + \lambda^\circ_{\text{Na}^+} \cdot \frac{\text{CV}}{\text{V}_0 + \text{V}} + \lambda^\circ_{\text{HO}^-} \cdot \frac{\text{CV} - \text{C}_0\text{V}_0}{\text{V}_0 + \text{V}}\end{aligned}$$

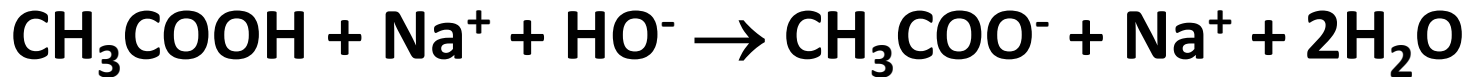


IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

2. Dosage d'un acide faible par une base forte

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{C}_0\text{V}_0)/\text{NaOH}(\text{CV})$

a- Équation du dosage et détermination de la courbe $\sigma = f(v)$



| Qté de matière | CH_3COO^- | Na^+ | OH^- |
|----------------|---------------------------|---------------|------------------------------------|
| Avant éq | CV | CV | ~ 0 |
| Après éq | C_0V_0 | CV | $\text{CV} - \text{C}_0\text{V}_0$ |

- **Après l'équivalence** : CH_3COOH a totalement réagi, on forme le sel CH_3COONa et on ajoute du Na^+ et OH^- en excès
- Si $v \ll V_0$ (dilution négligeable)

$$\sigma = (\lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda^\circ_{\text{HO}^-}) \cdot \text{C}_0 + (\lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \lambda^\circ_{\text{HO}^-}) \cdot \frac{\text{CV}}{V_0}$$

σ est une fonction affine croissante de v

La pente augmente vite car $\lambda^\circ_{\text{OH}^-} \gg \lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$

IV- Titrage acido-basique avec suivi CONDUCTIMETRIQUE

2. Dosage d'un acide faible par une base forte

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{C}_0\text{V}_0)/\text{NaOH}(\text{CV})$

b- Allure de la courbe $\sigma = f(v)$

