

Titrages acido-basiques

1 Principe

Le but d'un titrage est de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution. Dans le cas d'un titrage acido-basique, on cherche à déterminer la concentration d'un acide (ou d'une base) en solution.

Pour réaliser un titrage, on fait régir l'espèce à titrer avec une autre espèce. La réaction de titrage doit être **unique, totale et rapide**.

On utilise un montage comme celui représenté sur la figure 1. L'espèce à titrer est introduite dans le bêcher et on verse progressivement l'espèce titrante initialement dans la burette.

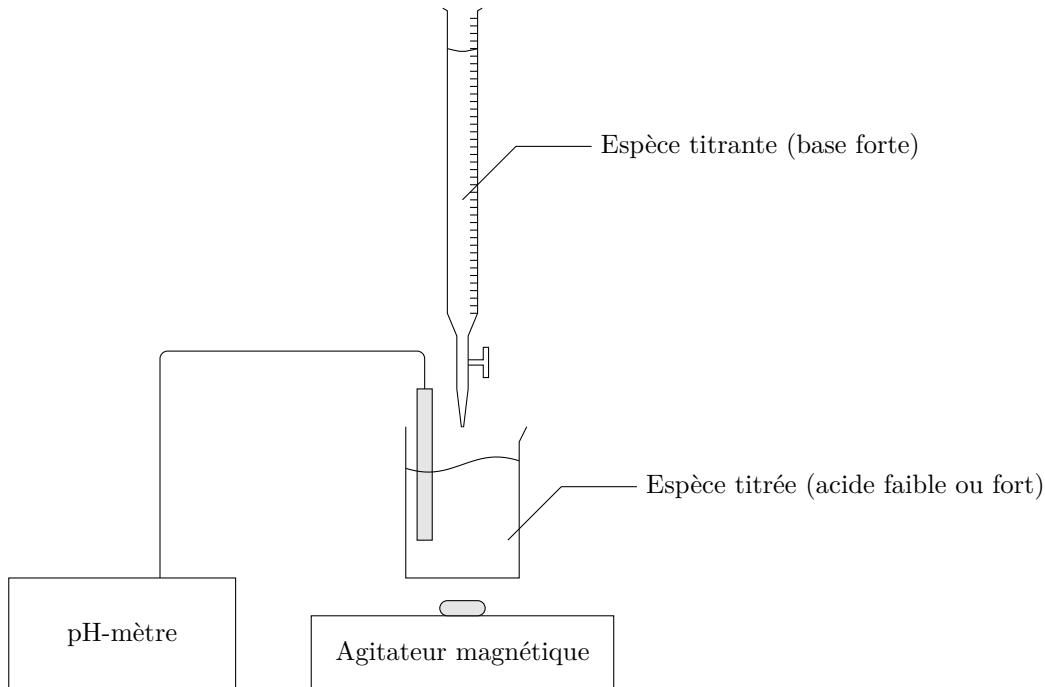


FIG. 1 : Montage expérimental pour un titrage acido-basique.

Définition

L'**équivalence** est définie comme le moment où l'espèce titrée et l'espèce titrante ont été introduites en proportions stoechiométriques.

On détermine alors la concentration c_1 de l'espèce titrée en connaissant la concentration c_2 de l'espèce titrante, le volume de l'espèce titrée et le volume versé à l'équivalence V_{eq} . Dans le cas du titrage d'une espèce X_1 par une espèce X_2 selon la réaction



on aura

$$\frac{n_1}{\alpha_1} = \frac{n_2}{\alpha_2} \quad \text{soit} \quad \frac{c_1 V_1}{\alpha_1} = \frac{c_2 V_{\text{eq}}}{\alpha_2} \quad (2)$$

où n_1 est la quantité de matière de l'espèce titrée, V_1 le volume de l'espèce titrée, n_2 la quantité de matière de l'espèce titrante à l'équivalence et V_{eq} le volume versé à l'équivalence.

2 Titrage acide-base

On s'intéresse au titrage d'un acide (faible ou fort) noté A par une base forte, qui se ramènera toujours à HO^- en solution aqueuse. On note B la base conjuguée de A. On note V_a le volume prélevé de A, et c_a sa concentration. On note c_b la concentration de la base.

La réaction de dosage est



Et, à l'équivalence, on a :

$$V_{\text{eq}} = \frac{c_a V_a}{c_b}. \quad (4)$$

2.1 Réaction totale

La constante d'équilibre de la réaction de dosage est $K = 10^{pK_e - pK_a}$, et sera très grande pour un acide faible de $pK_a \leq 7$. Vu les coefficients stoechiométriques de la réaction, celle-ci pourra être considérée comme totale.

2.2 Système équivalent

Pour procéder au dosage, on introduit d'abord l'acide dans l'eau, puis on introduit la base petit à petit. L'acide aura donc eu l'occasion de se dissocier au moins en partie avant l'introduction de la base.

On pourra cependant considérer pour les calculs qu'à chaque instant du dosage, l'acide, l'eau et la base ont été introduits simultanément et ainsi considérer que la totalité de l'acide introduit en solution réagit avec la base. Vu la constante d'équilibre de cette réaction, c'est clairement la réaction prépondérante du système. La réaction de dissociation de l'acide ayant une constante d'équilibre de 10^{-pK_a} et l'autoprotolyse de l'eau une constante d'équilibre de 10^{-14} .

On aura donc le tableau d'avancement suivant

	A	+	HO^-	\rightleftharpoons	B	+	H_2O
Init.	$n_1 = c_a V_a$		$n_2 = c_b V_b$		0		excès
$V_b \leq V_{\text{eq}}$	$c_a V_a - c_b V_b$		$\ll n_2$		$c_b V_b$		excès
$V_b \geq V_{\text{eq}}$	$\ll n_1$		$c_b V_b - c_a V_a$		$c_a V_a$		excès

3 Allure de la courbe de dosage

3.1 Acide fort

- Avant l'introduction de la base, la concentration en H_3O^+ est entièrement déterminée par celle de A et le pH de la solution est

$$pH_0 = -\log \left(\frac{c_a}{c^\circ} \right) \quad (5)$$

- $0 < V_b < V_{\text{eq}}$: La réaction entre l'acide fort et la base forte est totale et la quantité d'ions H_3O^+ en solution est $n_{H_3O^+} = c_a V_a - c_b V_b$. La quantité d'ions HO^- est totalement négligeable en comparaison. Le pH augmente doucement car la concentration en ions H_3O^+ reste du même ordre que c_a (pour que le pH varie de manière appréciable, il faudrait que la concentration en H_3O^+ soit diminuée d'un facteur 10 à 100 par rapport à sa concentration initiale, il faudrait donc que 90 % à 99 % de l'acide ait réagi avec la base ce qui nous amène déjà très près de l'équivalence)

- $V = V_{\text{eq}}$: À l'équivalence, on a introduit autant d'ions HO^- qu'il n'y avait de H_3O^+ en solution. La solution est équivalente à une solution dans laquelle on n'aurait introduit ni H_3O^+ , ni HO^- . Le pH est donc égal à 7. (eau pure)

- $V > V_{\text{eq}}$: Après l'équivalence, les ions HO^- s'accumulent en solution et il n'y a presque plus de H_3O^+ . La concentration en ions HO^- est $c_{HO^-} = \frac{c_b V_b - c_a V_a}{V_b + V_a}$. Et à la limite, lorsque $V_b \gg V_a$, on a $c_{HO^-} \approx c_b$. Le pH de la solution est donc

$$pH_\infty \approx pK_e + \log \left(\frac{c_b}{c^\circ} \right) \quad (6)$$

On voit donc que le passage de l'équivalence se traduit par un brusque saut de pH, d'autant plus grand que l'acide et la base sont concentrés.

3.2 Acide faible

Dans le cas du dosage d'un acide faible, les résultats sont légèrement différents car, avant l'introduction de la base, l'acide sera faiblement dissocié (si sa concentration n'est pas trop faible) et le pH sera différent du cas d'un acide fort.

- Avant l'introduction de la base, On peut montrer que le pH de la solution est

$$\text{pH}_0 = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \left(\frac{c_a}{c^o} \right) \right) \quad (7)$$

- $V_b < V_{\text{eq}}$: Avant l'équivalence, A et B sont présents en solution et on peut déterminer le pH de la solution en utilisant la relation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log ([B]/[A])$. En particulier on remarque qu'à la demi-équivalence ($V_b = \frac{1}{2}V_{\text{eq}}$), on a

$$\text{pH}_{1/2} = \text{p}K_a \quad (8)$$

Attention, ce résultat n'est valable que si l'acide est initialement faiblement dissocié, pour cela il doit être suffisamment concentré).

- $V_b = V_{\text{eq}}$: À l'équivalence, on a une solution de base faible de concentration $c_a V_a / (V_a + V_b)$ dont le pH vaut

$$\text{pH}_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log \left(\frac{c_a V_a}{(V_a + V_b) c^o} \right) \right) \quad (9)$$

- $V > V_{\text{eq}}$: Après l'équivalence, on se retrouve dans le cas du titrage d'un acide fort et le pH est déterminé par la concentration de la base forte.

On a donc encore un saut de pH à l'équivalence.

3.3 Représentation graphique

Sur le graphique ci-dessous, on représente l'allure de l'évolution du pH au cours du titrage d'un acide (faible ou fort) par une base forte. On remarque dans les deux cas le saut de pH à l'équivalence qui permet de repérer V_{eq} .

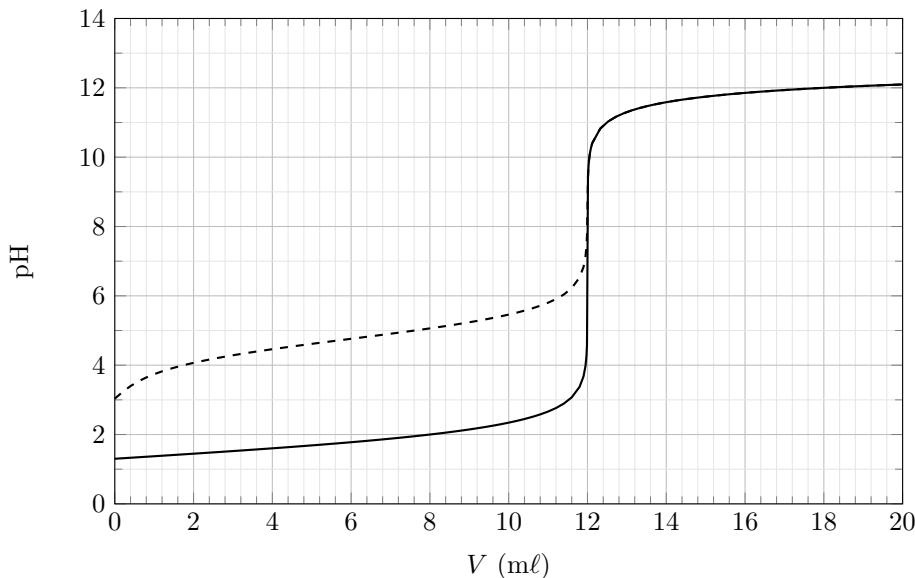


FIG. 2 : Évolution du pH de la solution au cours du titrage d'un acide fort (trait plein) et d'un acide faible (pointillés) par une base forte. On remarque que dans les deux cas l'équivalence se traduit par un saut de pH marqué, que les comportements sont très similaires après l'équivalence mais qu'ils diffèrent fortement avant l'équivalence. Les concentrations des deux acides et de la base sont identiques pour les deux titrages.

3.4 Cas d'un polyacide, ou d'un mélange d'acides

Lorsque l'on titre un polyacide (ou de manière équivalente un mélange d'acides), il peut se présenter deux cas de figure.

- Si les $\text{p}K_a$ des acides titrés sont suffisamment différents (en général une différence d'au moins 2 unités), alors les titrages sont successifs et on observe plusieurs sauts de pH. On peut alors repérer plusieurs équivalences et déterminer les concentrations des différents acides.

- Si les pK_a des acides sont trop proches, les réactions de titrage seront simultanées et on ne verra qu'un seul saut de pH. On ne peut alors déterminer que la concentration totale en acide sans pouvoir distinguer les différents acides titrés.

On montre sur la figure ci-dessous deux exemples de titrages de mélanges d'acides avec des pK_a très différents dans un cas, et assez proches dans l'autre.

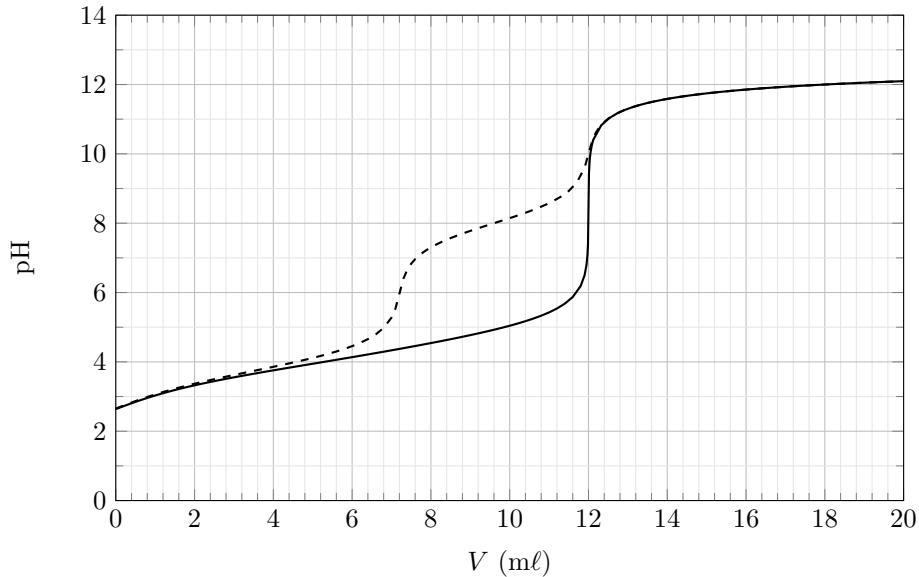


FIG. 3 : Évolution du pH de la solution au cours du titrage d'un mélange de deux acides faibles dont les pK_a sont proches (trait plein) et éloignés (pointillés) par une base forte. Lorsque les pK_a des deux acides sont proches, il n'y a qu'un seul saut de pH et on titre les deux acides simultanément. Lorsque les pK_a sont suffisamment éloignés, on repère les deux sauts de pH ce qui permet de déterminer la concentration des deux acides.