

# Chapitre 7

## Titrages pH-métriques

### RÉVISION ET RÉSUMÉ

**Indicateur coloré** Un indicateur coloré acido-basique est une espèce dont la couleur des formes acide  $HInd$  et basique  $Ind^-$  sont différentes.

**Zone de virage** Dans la zone de virage,  $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$ , les formes acides et basiques sont en concentrations proches et l'indicateur a sa teinte sensible, mélange des couleurs des teintes acide et basique.

**Choix d'un indicateur** À partir d'une courbe  $pH = f(V)$ , vous devez être capable de choisir un indicateur coloré adapté au dosage colorimétrique. Typiquement le saut de pH doit être dans la zone de virage de l'indicateur.

**Réaction de dosage** Totale, rapide, unique, équivalence facile à repérer.

**Repérage de l'équivalence** Le point E d'équivalence est un *point d'inflexion* de la courbe  $pH = f(V)$  : la concavité de la courbe change en ce point.

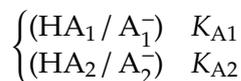
Le volume à l'équivalence s'obtient en repérant le maximum de la courbe dérivée :

$$\frac{dpH}{dV} = g(V)$$

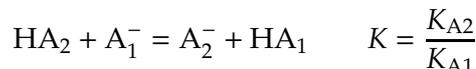
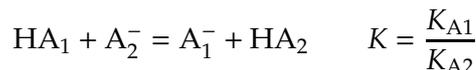
**pH à l'équivalence** Le pH à l'équivalence vaut :

- 7 pour un dosage acide fort-base forte ; le point d'équivalence s'obtient :
  - grâce à la valeur 7 du pH ;
  - grâce au maximum de la courbe dérivée ;
  - grâce à la méthode des tangentes.
- Supérieur à 7 pour un dosage acide faible-base forte ;
- Inférieur à 7 pour un dosage acide fort-base faible.

**Réactions acido-basique** Soit deux couples acido-basiques  $n^{\circ}1$  et  $n^{\circ}2$  :



On peut envisager comme réactions :



### MOTS CLÉS

Titrage	Suivi colorimétrique	pH à l'équivalence	Zone de virage
Réaction de dosage	Équivalence	Volume à l'équivalence	Méthode des tangentes
Suivi pH-métrique	Saut de pH	Indicateur coloré	Méthode de la dérivée

### QUESTIONS

**Q1** Donner une définition pour chacun des mots clefs ci-dessus.

**Q2** N°4 p. 168

### EXERCICES

*N'oubliez pas l'exercice résolu page 167*

#### Réactions acido-basiques

**7.1** N°11 p. 168 : Acide hypochloreux & ammoniac  
Prédominance

**7.2** N°12 p. 169 : Acide méthanoïque  
Indicateurs colorés

**7.3** N°16 p. 169 : Vert de malachite  
Titrages

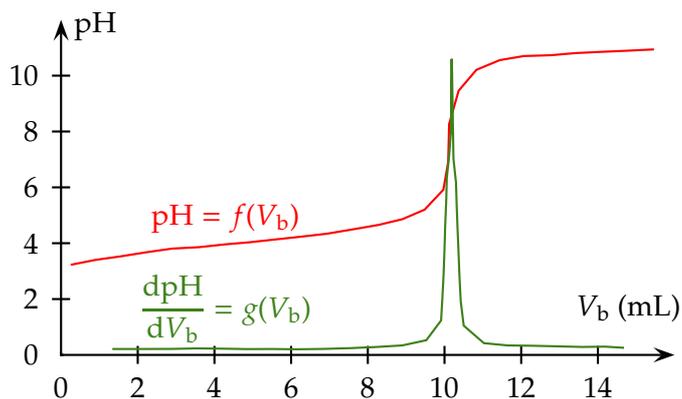
**7.4** N°17 p. 169 : Dosage d'un acide

#### 7.5 Titrage du Coca-Cola

On introduit dans un bécher un volume  $V_a = 20,0$  mL de Coca-Cola. On place sous agitation magnétique pendant une heure, afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissout. On se propose de doser l'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  de concentration  $c_a$  contenu dans cette boisson par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_b = 5,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Les valeurs indiquées par un pH-mètre ont permis de tracer la courbe de titrage et la courbe dérivée, re-

présentées sur la figure ci-après, où  $V_b$  est le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé. On suppose qu'une fois le dioxyde de carbone dissout éliminé, l'acide benzoïque est le seul acide présent dans le Coca-Cola.



- Écrire l'équation de la réaction de titrage.
- Déterminer, à l'aide des courbes et des données du texte, la concentration initiale du Coca-Cola en acide benzoïque.
- Donner, en utilisant la courbe de titrage, la valeur du pH obtenu pour un volume  $V_b = 6,0$  mL.

- En déduire la concentration, puis la quantité de matière d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$  restant dans le bécher pour  $V_b = 6,0$  mL.
- Dresser le tableau d'évolution du système correspondant à  $V_b = 6,0$  mL.
- Utiliser les réponses aux deux questions précédentes pour calculer le taux d'avancement final de la réaction de titrage pour  $V_b = 6,0$  mL. La réaction de titrage peut-elle être considérée comme totale ?
- Proposer un indicateur coloré approprié pour mettre en évidence l'équivalence au cours du titrage. Justifier le choix.

Indicateurs colorés	Zones de virage
Rouge de méthyle	4,2 - 6,2
Rouge de chlorophénol	5,2 - 6,8
Rouge de crésol	7,2 - 8,8
Phénolphtaléine	8,2 - 10,0
Jaune d'alizarine	10,0 - 12,1

**7.6** N°19 p. 170 : Nettoyant et détachant

**7.7** N°21 p. 171 : Effet de la dilution

★★  
★

# Corrigé 7

## Titrages pH-métriques

### QUESTIONS

Q1

**Titrage** Détermination d'une quantité de matière par réalisation d'une réaction totale entre le réactif titrant, de quantité connue, et le réactif titré. On parle aussi de dosage.

**Suivi pH-métrique** Mesure du pH au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant, et tracé de la courbe  $\text{pH} = f(V)$ . Méthode de suivi valable uniquement pour les réactions de dosages acido-basiques.

**Suivi colorimétrique** Dosage avec repérage de l'équivalence par un indicateur coloré. Parmi tous les indicateurs colorés existants, on s'est focalisé sur le cas des indicateurs colorés acido-basiques.

**Méthode des tangentes** Méthode de repérage du point d'équivalence E sur une courbe  $\text{pH} = f(V)$ . Tout d'abord, on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH. Puis on trace la droite parallèle aux deux tangentes, à égale distance de ces dernières. Le point E est à l'intersection de cette droite et de la courbe  $\text{pH} = f(V)$ . En toute rigueur, cette méthode n'est valable que pour un dosage acide fort-base forte.

**Méthode de la dérivée** Méthode la plus générale pour trouver le volume à l'équivalence, qui cor-

respond au maximum de la courbe :

$$\frac{d\text{pH}}{dV} = g(V)$$

Q2 N° 4 p. 168

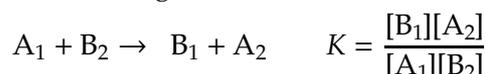
Les couples acides-bases considérés sont notés :

$$(A_1 / B_1) \quad \text{et} \quad (A_2 / B_2)$$

Cette notation n'est pas très heureuse, car elle ne fait pas apparaître les protons échangés. Typique de votre livre. Pour chacun des deux couples, on peut écrire une constante d'acidité  $K_A$  :

$$K_{A_1} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]} \quad \text{et} \quad K_{A_2} = \frac{[B_2][H_3O^+]}{[A_2]}$$

La réaction de dosage est :



Il est facile d'exprimer la constante d'équilibre de cette équation en fonction des constantes d'acidité des deux couples :

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

Pour que la réaction de dosage soit totale, il faut que :

$$K \gg 1 \quad \Rightarrow \quad K_{A_1} \gg K_{A_2}$$

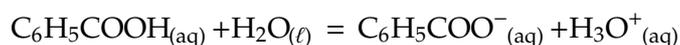
### EXERCICES

7.1 N°11 p. 168 : Acide hypochloreux & ammoniac

7.2 N°12 p. 169 : Acide méthanoïque

7.3 N°16 p. 169 : Vert de malachite

1. Réaction de dissociation de l'acide benzoïque :



de constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$
$$\Rightarrow \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Concernant la concentration en ions oxonium, on peut l'exprimer :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \Leftrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{K_A}{10^{-\text{pH}}}$$

On peut en rester là, ou continuer en exprimant la constante d'acidité :

$$\text{p}K_A = -\log K_A \quad \Leftrightarrow \quad K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$$

Application numérique :

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = 10^{2,85 - 4,19} = 4,57 \cdot 10^{-2}$$

Dans ce genre de questions, il est important de ne pas partir d'une formule toute faite, et de bien tout redémontrer avec comme seule et unique formule de base  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

2. Nous sommes ici dans le domaine de prédominance de la forme basique de l'indicateur, puisque :

$$pK_{A_i} + 1 = 2,3 \quad \text{et} \quad \text{pH} = 2,85 > 2,3$$

Donc la solution va prendre une teinte bleu-vert.

3. Cette fois, on va procéder par analogie avec la première question, et écrire directement :

$$\Rightarrow \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A_i}}$$

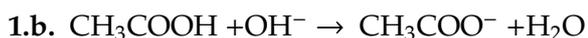
Application numérique :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{2,85 - 1,3} = 35$$

#### 7.4 N°17 p. 169 : Dosage d'un acide

1. 1.a. Dans la solution d'acide éthanoïque, les espèces prédominantes sont l'eau, l'acide éthanoïque et les ions oxonium. Les ions éthanoate et hydroxyde sont minoritaires.

Dans la solution d'hydroxyde de sodium, les espèces majoritaires sont l'eau, les ions sodium et les ions hydroxyde. L'ion oxonium est minoritaire.



- 1.c. Équivalence : les réactions ont été introduits en proportions stœchiométriques.

- 1.d. On choisira la phénolphtaléine, car cet indicateur possède la zone de virage la mieux adaptée, entre 8 et 10, le pH à l'équivalence étant supérieur à 7.

2. À l'équivalence, au vu des coefficients stœchiométriques de l'équation de dosage :

$$n_a = n_b \quad \Rightarrow \quad c_a V_a = c_b V_{bE}$$

$$\Rightarrow c_a = c_b \frac{V_{bE}}{V_a}$$

$$\Rightarrow c_a = 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{18,4}{20} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Quantité de matière contenue dans  $V = 750 \text{ mL}$  de solution d'acide éthanoïque :

$$n = c_a V = 9,2 \cdot 10^{-3} \times 750 \cdot 10^{-3} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

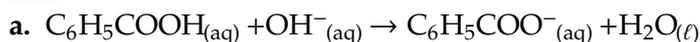
Masse molaire de l'acide éthanoïque :

$$M = 2 \times 12 + 2 \times 16 + 4 \times 1 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

Masse d'acide éthanoïque :

$$n = \frac{m}{M} \quad \Leftrightarrow \quad m = nM = 6,9 \cdot 10^{-3} \times 60 = 0,41 \text{ g}$$

#### 7.5 Titrage du Coca-Cola



- b. À l'équivalence, on note un volume équivalent, repéré par le maximum de la courbe dérivée :  $V_{bE} = 10,2 \text{ mL}$ .

D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation de dosage, à l'équivalence :

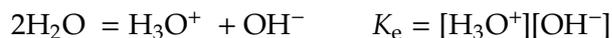
$$n_a = n_b \quad \Rightarrow \quad c_a V_a = c_b V_{bE}$$

$$\Rightarrow c_a = c_b \frac{V_{bE}}{V_a}$$

$$\Rightarrow c_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{10,2}{20} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- c.  $\text{pH} \approx 4,0$

- d. On nous donne le pH, on peut facilement trouver la concentration en ions hydroxyde demandée. Pour cela, on écrit la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$$

Application numérique :

$$[\text{OH}^-] = 10^{4 - 14} = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le volume total de la solution est  $V = V_a + V_b = 26 \text{ mL}$ . D'où la quantité de matière d'ions hydroxyde :

$$n(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-]V = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

- e. Quantité de matière initiale en acide benzoïque :

$$n_a = c_a V_a = 2,6 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3} = 0,52 \text{ mmol}$$

Quantité de matière initiale en soude :

$$n_b = c_b V_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 6,0 \cdot 10^{-3} = 0,30 \text{ mmol}$$

Tableau d'évolution, en millimoles :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$+$	$\text{OH}^-$	$=$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	
EI	0,52		0,30		0			Excès
EF	0,22		$2,6 \cdot 10^{-9}$		0,30			Excès

- f. L'avancement maximum et l'avancement final valent :

$$x_{\text{max}} = 0,30 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad x_f = 0,30 - 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mmol}$$

Autant dire que la réaction de dosage peut être considérée comme totale :  $\tau = 1$ .

- g. Le rouge de crésol est idéal, sa zone de virage se situant intégralement dans le saut de pH.

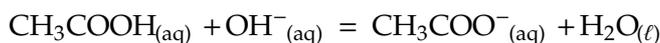
#### 7.6 N°19 p. 170 : Nettoyant et détachant

**7.7** N°21 p. 171 : Effet de la dilution

1. Pour chaque courbe, il faut tracer appliquer la méthode des tangentes. Les résultats obtenus pour les coordonnées de chaque point d'équivalence E sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Courbes	1	2	3	4	5	6
$V_{BE}$ (mL)	20	20	20	20	20	19,8
pH	9,0	8,7	8,2	7,9	7,6	7,1

2. Afin de repérer l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré, il faut que le saut de pH soit suffisamment élevé, typiquement deux unités de pH au minimum. Les courbes 5 et 6 ne permettent pas d'utiliser une telle méthode.
3. Équation de la réaction de dosage :



D'après les coefficients stœchiométriques, à l'équivalence :

$$n_A = n_{BE} \Rightarrow c_A V_A = c_B V_{BE}$$

$$\Rightarrow V_{BE} = \frac{c_A}{c_B} V_A = 20,0 \text{ mL}$$

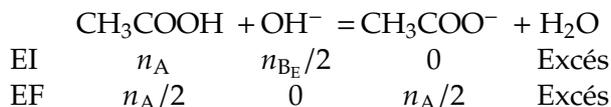
On n'exprime pas la fraction  $c_A/c_B$  car, d'après le tableau de l'énoncé regroupant les valeurs, ces deux concentrations sont égales, quelque soit le mélange considéré.

La différence avec les 19,8 mL pour la solution 6 vient de l'importance de l'autoprotolyse de l'eau, réaction qui ne peut plus être négligée lorsque la dilution augmente.

4. Lorsque le volume d'hydroxyde de sodium versé vaut exactement la moitié de sa valeur à l'équivalence :

$$V_B = \frac{V_{BE}}{2}$$

la quantité d'acide éthanóïque ayant été consommé est exactement égale à la moitié de la quantité totale :



C'est ce que l'on appelle la *demi-équivalence*. On voit alors dans le tableau d'avancement que les quantités d'acide éthanóïque et d'ions éthanóate sont exactement égales. Ces deux espèces ont donc même concentration :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

On peut démontrer facilement qu'une telle égalité implique que le pH de la solution égale le  $pK_A$  du couple en solution :

$$\text{pH} = \text{p}K_A$$

La réponse à la question posée est alors la suivante : une détermination du  $pK_A$  du couple acide éthanóïque/ion éthanóate est possible en lisant le pH à la demi-équivalence  $V_{BE}/2$ . On trouve :

$$\text{p}K_A \approx 4,8$$

En pratique il ne faut pas utiliser les courbes 5 et 6, faussées par l'effet de la dilution l'autoprotolyse de l'eau n'étant plus négligeable.

★ ★  
★