

Cette séquence s'appuie sur les **dosages directs** (1^{ère}STL.C2D)

Objectifs :

- Définir l'équivalence lors d'un titrage.
- Choisir un indicateur coloré, le pH à l'équivalence étant connu.
- Déterminer le volume à l'équivalence en exploitant une courbe de titrage pH-métrique.
- Estimer une valeur approchée de pKa par analyse d'une courbe de titrage pH-métrique.
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage direct ; d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées.
- Utiliser un diagramme de distribution des espèces pour exploiter une courbe de titrage impliquant un polyacide ou une polybase.
- Proposer un protocole de titrage A/B en déterminant la prise d'essai.
- Réaliser un titrage par pH-métrie ou avec un indicateur coloré.

1. Titrages

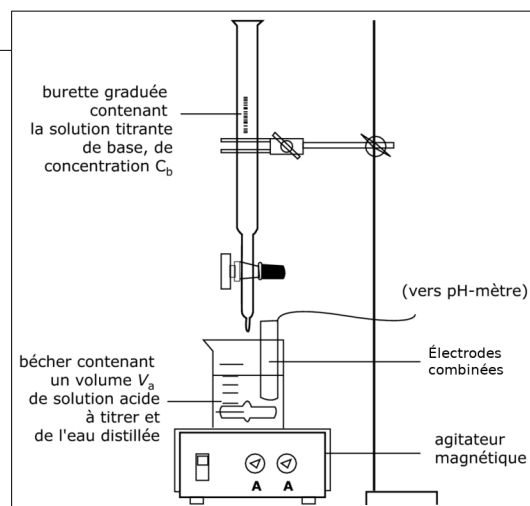
- Le dosage par titrage est une méthode destructive, qui fait intervenir des réactions chimiques qui consomment l'espèce à doser.

- ↳ Dans le cas d'un dosage colorimétrique, un changement de couleur permet de repérer l'équivalence.

- ↳ Un titrage suivi par pH-métrie, potentiométrie ou conductimétrie s'accompagne du tracé d'une grandeur caractéristique en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

- L'espèce à titrer réagit selon une réaction support qui doit être unique, quantitative et rapide.

- Une réaction est dite quantitative lorsque la constante d'équilibre est $K > 10^4$. L'équilibre est alors presque totalement déplacé du côté des produits. Il s'agit cependant toujours d'un équilibre : bien que non mesurables à l'échelle macroscopique, les réactifs existent toujours en solution. On notera ε dans le tableau d'avancement pour indiquer cette présence.

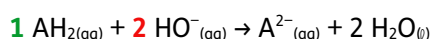


2. Exploitation d'un dosage par titrage acido-basique

On réalise le titrage suivi par pH métrie d'un diacide faible noté $AH_{2(aq)}$ par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$)

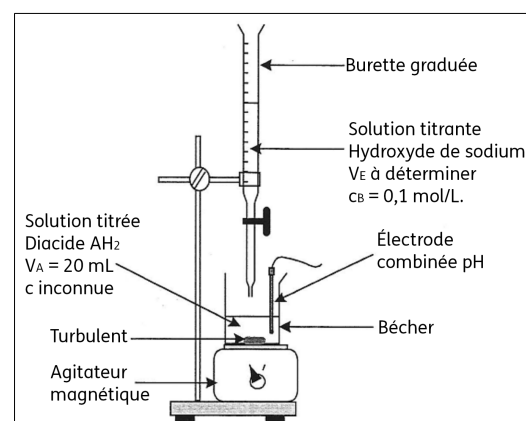
Espèce titrée : Acide faible $AH_{2(aq)}$	Espèce titrante : Base forte $HO^-_{(aq)}$
Prise d'essais : $V_A = 20 \text{ mL}$	À l'équivalence : V_E en mL
Concentration inconnue : c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.	Concentration : $c_B = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- La réaction support du titrage est :



- À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques : $\frac{n(AH_2)}{1} = \frac{n(OH^-)}{2}$.

- Avec les notations adoptées, la quantité d'ions hydroxyde introduits à l'équivalence est : $n(OH^-) = C_B \times V_E$.



D'après la relation à l'équivalence, il vient : $\frac{n(\text{AH}_2)}{1} = \frac{c_B \times V_E}{2}$.

La quantité d'acide dans l'échantillon est : $n(\text{AH}_2) = \frac{1}{2} \times c_B \times V_E$

↳ Si par ailleurs, on note pour le diacide : $n(\text{AH}_2) = c \times V_A$, il vient : $c \times V_A = \frac{1}{2} \times c_B \times V_E$.

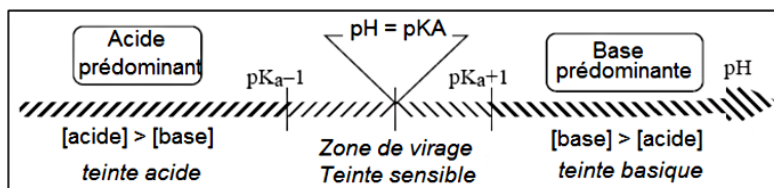
La concentration en acide AH₂ de l'acide dans la solution vaut donc : $c = \frac{1}{2} \times c_B \times \frac{V_E}{V_A}$.

AN : Avec $V_E = 9,6 \text{ mL}$, on trouve : $c = \frac{1}{2} \times 0,1 \times \frac{9,6}{20} = 24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Indicateurs colorés acido-basiques

- Lorsque le dosage n'est suivi par aucune mesure et que la réaction de dosage ne met en jeu aucune espèce colorée susceptible de fournir des informations, l'ajout d'un indicateur coloré permet de repérer l'équivalence.
- Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont la forme acide et la forme basique ont deux teintes différentes.

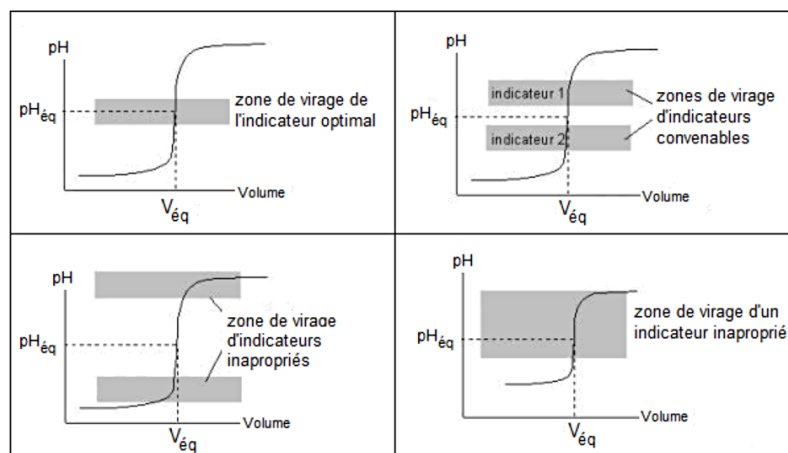
Les concentrations de la forme acide de l'indicateur (noté IndH) et de sa forme basique (Ind⁻) varient au cours du titrage avec l'ajout de la solution titrante et la variation du pH. L'espèce majoritaire, et donc la couleur de la solution, changent au cours du dosage.



- Quelques indicateurs colorés

Indicateur coloré acido-basique	IndH (forme acide)	Zone de virage	Ind ⁻ (forme basique)	pKa IndH/Ind ⁻
Hélianthine	[couleur]	3,1 – 4,4	[couleur]	3,7
Vert de bromocrésol	[couleur]	3,8 – 5,4	[couleur]	4,7
Rouge de méthyl	[couleur]	4,4 – 6,2	[couleur]	5,2
Bleu de bromothymol	[couleur]	5,8 – 7,6	[couleur]	7,0
Phénolphtaléine	[couleur]	8,1 – 9,8	[couleur]	9,4

- Pour pouvoir utiliser un indicateur coloré, il faut que :
 - ↳ le saut de pH soit important.
 - ↳ la zone de virage de l'indicateur contienne la valeur du pH du mélange à l'équivalence.

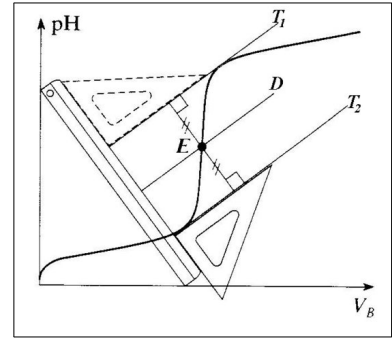


4. Exploitation de la courbe de titrage

4.1. Volume équivalent

- On peut trouver le volume équivalent par la méthode des tangentes :

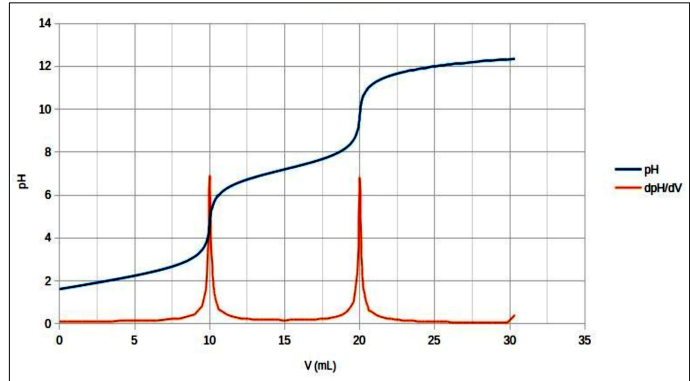
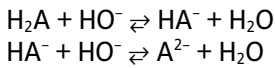
- ↳ Une première tangente à la courbe est tracée.
- ↳ On trace une seconde tangente à la courbe, parallèle à la précédente.
- ↳ La droite parallèle aux deux tangentes et équidistante de ces dernières intercepte la courbe en un point E dont l'abscisse est le volume équivalent V_E .



4.2. Courbe dérivée

- Le (ou les) volume(s) équivalent(s) peut (peuvent) également être trouvé(s) en repérant les maxima de la courbe dérivée, tracée grâce à une application.

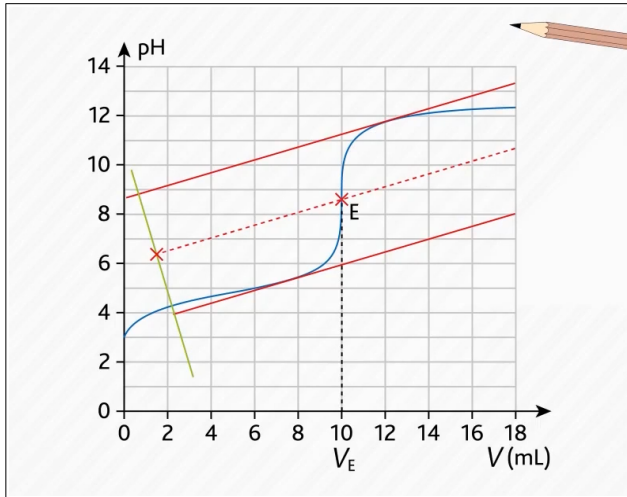
- ↳ Ici dans le cas du dosage d'un diacide par une base forte :



4.3. Estimation du pKa du couple A/B

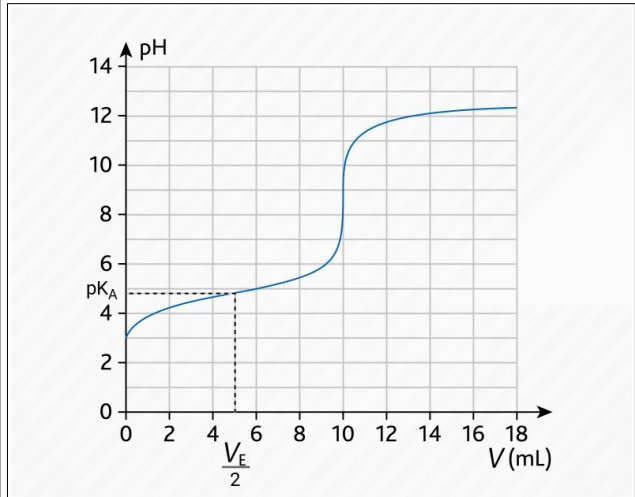
- On peut déterminer le pK_A d'un acide faible à partir de la courbe de dosage pH-métrique de cet acide par une base forte.

On trouve tout d'abord le volume équivalent V_E (cf. paragraphes précédents) puis, on calcule le volume de la « demi-équivalence » $V_E/2$.



Ici, comme $V_E = 10 \text{ mL}$, $V_E/2 = 5 \text{ mL}$.

On intercepte la courbe pour ce volume. Enfin on repère la valeur du pH à la demi-équivalence. Il s'agit du pK_A . Ici, $\text{pK}_A = 4,75$.

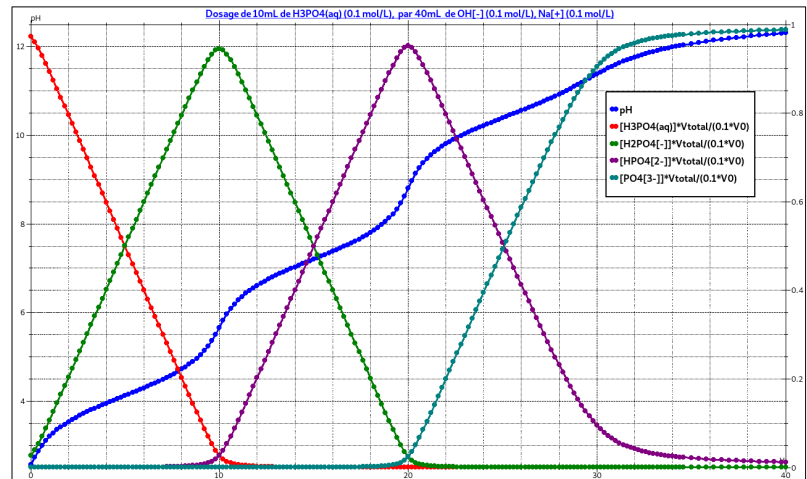
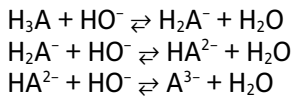


Lors du dosage d'un acide faible par une base forte, le pH à la « demi-équivalence » correspond à la valeur du pK_A .

4.4. Superposition du diagramme de distribution et de la courbe de dosage

- La superposition du diagramme de distribution des espèces avec la courbe de titrage permet de recouper les informations et de retrouver les valeurs des pK_a d'un triacide (ci-contre)

↳ Dosage d'un triacide par une base forte :



5. Dosages indirects et « En retour »

- Il n'est pas toujours possible de titrer directement une espèce chimique selon : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$
- On ajoute alors un excès de B qui consomme A intégralement et produit un mélange contenant B restant et C formés.
- On peut alors doser directement, à l'aide d'un autre réactif titrant :
 - ↳ Dosage indirect : la quantité de C formée, pour retrouver la quantité de A.
 - ↳ Dosage en retour : la quantité de B restant, qui permet de retrouver la quantité de A. Dans ce deuxième cas, il est nécessaire de connaître précisément la quantité de B ajoutée en excès, ce qui n'est pas indispensable dans le premier cas.

