

Cours de Chimie - Informatique

Titration acide/base

M.-F. Couvreur - Y. Mairesse
ISND - Anderlecht

17 avril 2013

Résumé

Simulation d'un titrage acide / base à l'aide d'un tableur. Réalisation du graphique de l'évolution du pH en fonction du volume de réactif introduit.

1 Titration d'un acide fort par une base forte

1.1 Données

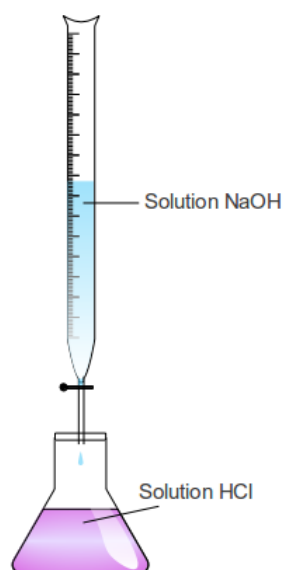


FIGURE 1 – Le matériel pour le titrage

Une burette graduée¹ contient une solution de NaOH de titre connu : 0,100M. Le volume suffisant de cette solution sera progressivement délivré dans un er-

1. image <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/44/Titrage.svg>

lenmeyer contenant 20 mL d'une solution 0,150M en HCl. Le but est d'obtenir la neutralisation de l'acide².

Expérimentalement, cette étape est marquée par le changement de couleur d'un indicateur coloré. Dans le cas du titrage d'un acide fort par une base forte, un bon indicateur pourrait être la phénolphtaléine (incolore en milieu acide, la phénolphthaléine prend une couleur rose intense en milieu basique) ou le Bleu de bromothymol (jaune en milieu acide et bleu en milieu basique).

On poursuit ensuite l'ajout de la solution NaOH jusqu'à 2x le volume nécessaire pour la neutralisation, afin de visualiser l'évolution du pH du milieu réactionnel.

L'objectif est de présenter une courbe de l'évolution du pH en fonction du volume total du mélange réactionnel, tout au long du titrage.

1.2 Rappels

Le pH d'une solution est défini comme une fonction de sa concentration en ions H_3O^+ .

Dans l'eau pure ou dans les solutions diluées,

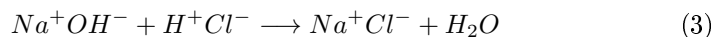
$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] \quad (1)$$

Le produit ionique de l'eau s'écrit :

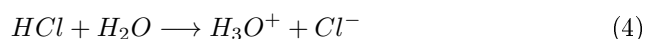
$$K_w = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \quad (2)$$

Dans l'eau *pure*, $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M. Par conséquence, $[OH^-] = 10^{-7}$ M également.

La réaction chimique entre NaOH et HCl peut être notée, en indiquant les ions qui interviennent :



Dans l'eau, l'acide HCl, comme tous les acides forts, est entièrement ionisé.



1.3 Calculs des quantités exprimées en mol

Dans une feuille de calculs du tableur, introduis les en-têtes des colonnes dans lesquelles figureront les calculs (voir la Figure 7). Dans les colonnes K, L

| | A | B | C | D | E | F | G | H |
|---|----------------------|------------------|--------------------|------------|-------------------|--------|-------|----|
| 1 | Vol NaOH ajouté (mL) | OH- ajouté (mol) | OH- accumulé (mol) | H3O+ (mol) | Volume total (mL) | C H3O+ | C OH- | pH |

FIGURE 2 – En-têtes des colonnes

et M, introduis les données (voir la Figure 3). Indique

1. le volume de la solution HCl
2. la concentration de la solution HCl
3. la concentration de la solution titrante NaOH

| K | L | M |
|---------|---------|---|
| Vol HCl | 20 mL | |
| C HCl | 0,150 M | |
| | | |
| C NaOH | 0,100 M | |
| | | |

FIGURE 3 – Les données du problème

La neutralisation de l'acide est obtenue quand le nombre de moles de base NaOH ajouté est égal au nombre de moles d'acide HCl. La réaction se fait 1 mol HCl pour 1 mol NaOH. Voir l'équation 3.

On peut déterminer la quantité de NaOH (en mol) qu'il faudra ajouter. À partir de là, calculer le volume de la solution NaOH à ajouter pour obtenir la neutralité.

Il est indispensable d'obtenir le résultat de ce calcul avant de poursuivre. Si nécessaire, utiliser une calculatrice.

Dans l'exemple pris ici, le nombre de moles H_3O^+ initial = 0.003 mol (voir le calcul dans le tableau 1).

| | | |
|---------|-----------------------------|---|
| 1000 mL | de solution HCl contiennent | 0.150 mol |
| 1 mL | de solution HCl contient | $\frac{0.150 \text{ mol}}{1000}$ |
| 20 mL | de solution HCl contient | $\frac{0.150 \text{ mol} \cdot 20}{1000} = 0.003 \text{ mol}$ |

TABLE 1 – Calcul du nombre de moles HCl dans la solution titrée

Le volume de solution NaOH à ajouter pour atteindre la neutralité est donc aisément calculable (voir le calcul dans le tableau 2).

| | | |
|----------------|---------------------|---|
| 0.100 mol NaOH | sont contenues dans | 1000 mL de solution NaOH |
| 1 mol NaOH | est contenue dans | $\frac{1000 \text{ mL}}{0.100}$ |
| 0.003 mol NaOH | sont contenues dans | $\frac{1000 \text{ mL} \cdot 0.003}{0.100} = 30 \text{ mL}$ |

TABLE 2 – Calcul du nombre de moles HCl dans la solution titrée

1.3.1 Première ligne

Pour faciliter l'écriture puis la lecture des formules, il serait bon de nommer certaines cellules.

Nous limiterons la taille de la zone nommée *VolAjout* à 50 lignes. Voir la Table 3 pour une convention qui sera utilisée dans ces notes.

1. Au départ, on n'a pas encore ajouté de solution NaOH. Le volume ajouté est donc 0 mL. À reporter dans la cellule A2.

2. La neutralisation sera encore nommée « équivalence » dans ces notes. Il y a bien « équivalence », égalité, entre le nombre de moles d'acide et le nombre de moles de base quand survient la neutralisation

| Cellules | Nom | Signification |
|----------|----------|--------------------------------|
| L1 | VolHCl | Volume HCl |
| L2 | CiHCl | Concentration initiale en HCl |
| A1:A50 | VolAjout | Volume de solution NaOH ajouté |

TABLE 3 – Noms de cellules pour la première ligne de calculs

- De même, le nombre de moles OH^- ajouté et le nombre de moles OH^- accumulé est toujours 0. Ce qui sera indiqué en *B2*.
- La quantité d'ions OH^- est forcément égale à 0 aussi. À reporter dans la cellule *C2*.
- Le nombre de moles H_3O^+ est égal au nombre de moles HCl (entièrement ionisé) de la solution à titrer. Le calcul de ce nombre de moles en *D2* est une simple règle de trois. Ne pas oublier d'utiliser les noms de cellules ou de plages.
- En *E2*, le volume total résultant de l'ajout de la solution titrante peut être calculé par une formule utilisant les noms définis jusqu'ici. Cette formule peut être recopiée dans l'ensemble de la colonne E.
- En *F2*, la concentration en H_3O^+ dépend du volume total et du nombre de moles H_3O^+ calculé avant.
- Laissons les colonnes *G* et *H* vides pour l'instant.

1.3.2 La deuxième ligne

- Nous aurons besoin de nommer³ de nouvelles cellules. Voir la Table 4.

| Cellules | Nom | Signification |
|----------|----------------|---|
| L4 | CNaOH | Concentration de la solution NaOH |
| L2 | H30plusInitial | Concentration initiale en H_3O^+ |
| E2 | VolInitial | Volume initial au moment où l'on commence le titrage |
| B1:B50 | OHmoinsAjoute | Nombre de moles OH^- ajoutées (et peut-être consommées) |

TABLE 4 – Noms de cellules pour la deuxième ligne de calculs

- En *A3*, indiquons l'ajout de 1 mL de solution NaOH.
- En *B3*, la quantité de NaOH (en mol) se calcule facilement.
- Le réactif NaOH est immédiatement consommé lors de la réaction avec HCl. Il ne s'accumule pas. En *C3*, on peut indiquer que cette quantité accumulée reste à 0 mol.
- En *D3*, on calcule la quantité de HCl restant : c'est la quantité initiale (en mol) - le nombre de moles NaOH ajoutées. Veiller à utiliser les noms de cellules et de plages.
- La colonne *E* est déjà remplie.

3. Le signe + ne peut pas être utilisé dans un nom de cellule. On notera donc le mot 'plus' en toutes lettres dans le nom de la cellule qui contient la concentration en H_3O^+

7. En *F3*, la concentration en H_3O^+ dépend du nombre de moles restant et du volume *TOTAL*.
8. Les colonnes *G* et *H* restent encore vides.

1.3.3 Lignes suivantes jusqu'à la neutralisation

À partir de la ligne 3, on peut avancer assez lentement jusqu'à approcher de la neutralisation. Le volume de solution de NaOH à ajouter pour arriver à la neutralisation a été calculé plus haut au paragraphe 16.

| A | |
|----|----------------------|
| 1 | Vol NaOH ajouté (mL) |
| 2 | 0 |
| 3 | 3 |
| 4 | 6 |
| 5 | 9 |
| 6 | 12 |
| 7 | 15 |
| 8 | 17 |
| 9 | 19 |
| 10 | 21 |
| 11 | 23 |
| 12 | 25 |
| 13 | 27 |
| 14 | 29 |
| 15 | 29,5 |
| 16 | 29,8 |
| 17 | 29,9 |
| 18 | 29,99 |
| 19 | 30 |

FIGURE 4 – Progression jusqu'à l'équivalence

Il peut être intéressant de progresser par pas de 2mL ou 3mL jusqu'à 1mL de l'équivalence. Les pas suivants seront plus petits jusqu'à devenir très petits. Voir l'illustration à la figure 4.

Les formules de l'ensemble de la ligne 3 peuvent être recopiées dans toutes les cellules jusqu'à la ligne correspondant à l'équivalence. Attention au fait que, dans la colonne C, il n'y a toujours pas d'accumulation de OH^- . La valeur reste 0.

1.3.4 Après la neutralisation

Il est, à nouveau, intéressant de progresser à très petits pas dans l'ajout de NaOH juste après le point de neutralisation.

1. Dans la colonne *B*, le nombre total de moles NaOH ajouté continue de progresser : la formule peut donc être reportée vers le bas.
2. Dans la colonne *C*, on va maintenant accumuler NaOH qui n'est plus consommé par l'acide. Il faut donc soustraire la quantité consommée (égale à ce qui se trouve dans la cellule nommée *H30plusInitial*) de la quantité totale NaOH ajoutée.
3. Dans la colonne *D*, la $C_{H^3O^+}$ est quasi nulle⁴. On peut approximer à 0 dans les cellules suivantes vers le bas.
4. La colonne *E* peut conserver la formule correspondant à la somme des volumes.

4. Elle n'est pas vraiment = 0, mais c'est une approximation assez correcte puisque tout l'acide fort HCl est maintenant épuisé.

5. Dans la colonne *F*, la formule supérieure peut être reportée. Mais la $C_{H_3O^+}$ est fixée à la valeur 0⁵.
6. Il y a maintenant un sens à calculer la C_{OH^-} dans la colonne *G*. Pour faire le calcul, il est intéressant de nommer la colonne *C* et la colonne *G*. Le calcul de la concentration en OH^- utilise la quantité d'ions OH^- (en mol) et le volume *TOTAL* du milieu réactionnel.

| Cellules | Nom | Signification |
|-----------------|------------|-----------------------------------|
| <i>C1 : C50</i> | molOHmoins | nombre de moles OH^- accumulées |
| <i>G1 : G50</i> | COHmoins | Concentration en ions OH^- |

TABLE 5 – Noms de cellules pour le calcul de la concentration en OH^-

1.4 Calcul du pH du milieu réactionnel

1.4.1 Avant la neutralisation

Avant la neutralisation, le calcul du pH tient compte uniquement de l'acide fort présent.

$$pH = -\log_{10}([H_3O^+]) \quad (5)$$

On écrit souvent plus simplement

$$pH = -\log([H_3O^+]) \quad (6)$$

Dans le tableur, la fonction pour calculer le logarithme en base 10 d'un nombre « n » s'écrit $=\log(n; 10)$ ou $\log(n)$ (la base « 10 » est prise par défaut).

On peut compléter la colonne *H* pour toutes les cellules avant la neutralisation.

1.4.2 À la neutralisation

Au point d'équivalence, le milieu n'est ni acide, ni basique. Il n'y a plus d'acide et aucune base ne s'est encore accumulée. Le pH a donc la valeur 7 (soit $-\log(10^{-7})$), comme le pH de l'eau pure.

1.4.3 Après la neutralisation

Après la neutralisation, la base NaOH s'accumule dans le milieu. La C_{OH^-} augmente progressivement.

La réaction est très rapide et l'équilibre est atteint rapidement. On peut considérer que $[OH^-] = C_{OH^-}$ et que $[H_3O^+] = C_{H_3O^+}$.

La $C_{H_3O^+}$ est liée à la C_{OH^-} par le produit ionique de l'eau.

La formule⁶ pour le calcul du pH en milieu « base forte » est

$$pH = 14 + \log C_{OH^-} \quad (7)$$

Les cellules de la colonne *H*, après l'équivalence, peuvent être remplies à l'aide de cette formule.

5. Ce qui n'est toujours pas exactement correct ; mais nous corrigerons plus loin.

6. Justifiée au cours de chimie

1.4.4 Les concentrations H_3O^+ et OH^-

Nous avons indiqué que les valeurs de la concentration OH^- sont = 0 avant l'équivalence. Ce n'est pas tout à fait exact.

La C_{OH^-} est liée à $C_{H_3O^+}$ par le produit ionique de l'eau. On peut maintenant calculer les valeurs considérées comme = 0 précédemment.

Avant la neutralisation, on calcule la valeur de C_{OH^-} sur la base de $C_{H_3O^+}$

$$C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_{H_3O^+}} \quad (8)$$

Après la neutralisation, on calcule la valeur de $C_{H_3O^+}$ sur la base de la valeur de C_{OH^-}

$$C_{H_3O^+} = \frac{10^{-14}}{C_{OH^-}} \quad (9)$$

1.5 Graphique

Le tracé du graphique de l'évolution du pH en fonction du volume de solution NaOH ajoutée ne doit poser aucun problème. Choisir le type « Nuage de points XY » ; sélectionner les deux séries de données en maintenant une touche *Ctrl* appuyée.

Son allure est très caractéristique. Voir la figure 5.

1.6 Liste des plages nommées

Pour rappel, les noms des plages ne peuvent contenir les signes « + » ou de signe « - ».

| Nom | Signification | Plage |
|----------------|-----------------------------------|--------|
| CiHCl | Concentration initiale HCl | L2 |
| CNaOH | Concentration de la solution NaOH | L4 |
| COHmoins | Concentration en ions OH^- | G1:G50 |
| H30plusInitial | Nombre mol H_3O^+ initial | D2 |
| molH30plus | Nombre mol H_3O^+ | D1:D50 |
| VolAjout | Volume de solution NaOH ajouté | A1:A50 |
| OHmoinsAjoute | Nombre de mol OH^- ajoutées | B1:B50 |
| molOHmoins | Nombre de mol OH^- accumulées | C1:C50 |
| VolHCl | Volume de solution HCl à titrer | L1 |
| VolInitial | Volume de mélange avant titrage | L1 |
| VolumeTotal | Volume du mélange réactionnel | E1:E50 |

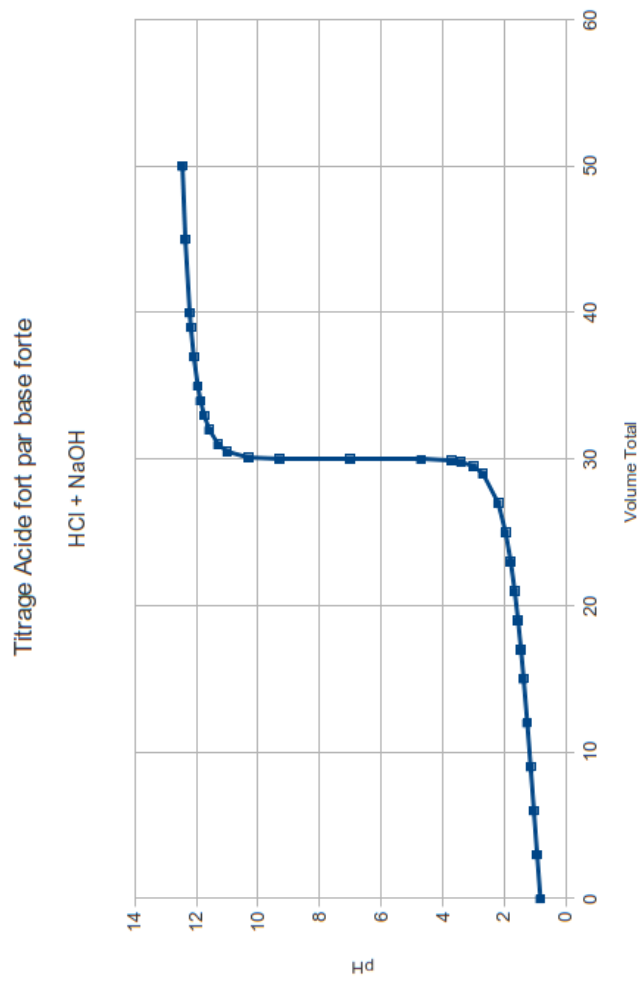


FIGURE 5 – Courbe de titrage d'un acide fort par une base forte

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M |
|----|----------------------|------------------|--------------------|------------|-------------------|-------------|-----------|-------------|---|---|------------------|---|------------------|
| | Vol NaOH ajouté (mL) | OH- ajouté (mol) | OH- accumulé (mol) | H3O+ (mol) | Volume total (mL) | C. H3O+ | C. OH- | pH | | | Vol HCl C HCl | | 20 mL 0,150 M |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0,15 | 6,67E-014 | 0,823908741 | | | | | |
| 2 | 3 | 0,0003 | 0 | 0,0027000 | 23 | 0,117391304 | 8,52E-014 | 0,930364072 | | | | | |
| 3 | 6 | 0,0006 | 0 | 0,0024000 | 26 | 0,092307692 | 1,08E-013 | 1,034762106 | | | | | |
| 4 | 9 | 0,0009 | 0 | 0,0021000 | 29 | 0,072413793 | 1,38E-013 | 1,140178703 | | | | | |
| 5 | 12 | 0,0012 | 0 | 0,0018000 | 32 | 0,05625 | 1,78E-013 | 1,249877473 | | | | | |
| 6 | 15 | 0,0015 | 0 | 0,0015000 | 35 | 0,042857143 | 2,33E-013 | 1,367976785 | | | | | |
| 7 | 17 | 0,0017 | 0 | 0,0013000 | 37 | 0,035135135 | 2,85E-013 | 1,454258372 | | | | | |
| 8 | 19 | 0,0019 | 0 | 0,0011000 | 39 | 0,028205128 | 3,55E-013 | 1,549671922 | | | | | |
| 9 | 21 | 0,0021 | 0 | 0,0009000 | 41 | 0,02195122 | 4,96E-013 | 1,658541347 | | | | | |
| 10 | 23 | 0,0023 | 0 | 0,0007000 | 43 | 0,01627907 | 6,14E-013 | 1,788370416 | | | | | |
| 11 | 25 | 0,0025 | 0 | 0,0005000 | 45 | 0,011111111 | 9,00E-013 | 1,954242509 | | | | | |
| 12 | 27 | 0,0027 | 0 | 0,0003000 | 47 | 0,006382979 | 1,57E-012 | 2,194976603 | | | | | |
| 13 | 29 | 0,0029 | 0 | 0,0001000 | 49 | 0,002040816 | 4,90E-012 | 2,69019608 | | | | | |
| 14 | 29,5 | 0,00295 | 0 | 0,0000500 | 49,5 | 0,001010101 | 9,90E-012 | 2,995635195 | | | | | |
| 15 | 29,8 | 0,00298 | 0 | 0,0000200 | 49,8 | 0,000401606 | 2,49E-011 | 3,396199347 | | | | | |
| 16 | 29,9 | 0,00299 | 0 | 0,0000100 | 49,9 | 0,000200401 | 4,99E-011 | 3,698100546 | | | | | |
| 17 | 29,99 | 0,002999 | 0 | 0,0000010 | 49,99 | 0,000020004 | 5,00E-010 | 4,698883137 | | | | | |
| 18 | 30 | 0,003 | 0 | 0,0000000 | 50 | 0 | 0,00E+000 | 7 | | | | | |
| 19 | 30,01 | 0,003001 | 0,000001 | 6,07E-016 | 50,01 | 1,2137E-014 | 2,00E-005 | 9,300943145 | | | | | |
| 20 | 30,1 | 0,00301 | 0,00001 | 5,38E-016 | 50,1 | 1,0748E-014 | 2,00E-004 | 10,30016227 | | | | | |
| 21 | 30,5 | 0,00305 | 0,00005 | 4,88E-016 | 50,5 | 9,6641E-015 | 9,90E-004 | 10,99567863 | | | | | |
| 22 | 31 | 0,0031 | 0,0001 | 4,47E-016 | 51 | 8,7708E-015 | 1,96E-003 | 11,29242982 | | | | | |
| 23 | 32 | 0,0032 | 0,0002 | 4,16E-016 | 52 | 8,0008E-015 | 3,85E-003 | 11,58502665 | | | | | |
| 24 | 33 | 0,0033 | 0,0003 | 3,87E-016 | 53 | 7,3101E-015 | 5,66E-003 | 11,75284539 | | | | | |
| 25 | 34 | 0,0034 | 0,0004 | 3,71E-016 | 54 | 6,8764E-015 | 7,41E-003 | 11,86966623 | | | | | |
| 26 | 35 | 0,0035 | 0,0005 | 3,55E-016 | 55 | 6,4530E-015 | 9,09E-003 | 11,95860731 | | | | | |
| 27 | 37 | 0,0037 | 0,0007 | 3,44E-016 | 57 | 6,0294E-015 | 1,23E-002 | 12,08922318 | | | | | |
| 28 | 39 | 0,0039 | 0,0009 | 3,30E-016 | 59 | 5,5917E-015 | 1,53E-002 | 12,1833905 | | | | | |
| 29 | 40 | 0,004 | 0,001 | 3,07E-016 | 60 | 5,1171E-015 | 1,67E-002 | 12,22184875 | | | | | |
| 30 | 45 | 0,0045 | 0,0015 | 2,96E-016 | 65 | 4,5559E-015 | 2,31E-002 | 12,3631779 | | | | | |
| 31 | 50 | 0,005 | 0,002 | 2,60E-016 | 70 | 3,7172E-015 | 2,86E-002 | 12,45593196 | | | | | |
| 32 | | | | | | | | | | | | | |
| 33 | | | | | | | | | | | | | |
| 34 | | | | | | | | | | | | | |

FIGURE 6 – Calculs pour la courbe de titrage

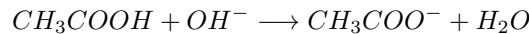
2 Titrage d'un acide faible par une base forte

2.1 Principe de la manipulation

Un récipient contient 20 mL d'une solution de titre 0,135M en CH_3COOH (l'acide acétique, un acide faible). À l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement une solution de $NaOH$ (une base forte) de titre 0,225M.

Nous allons calculer la valeur du pH du mélange réactionnel tout au long de la réaction jusqu'au-delà de l'équivalence.

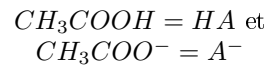
La réaction se fait mole pour mole selon l'équation



2.2 Théorie du pH

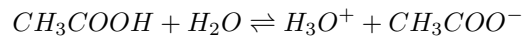
2.2.1 Convention

Dans la suite de ces pages, nous utiliserons généralement les conventions suivantes :

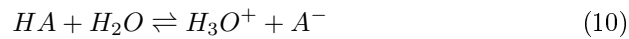


2.2.2 pH d'une solution d'acide faible

Le pH d'une solution d'acide faible comme CH_3COOH se calcule d'après la constante d'équilibre de la réaction avec l'eau.



que nous écrirons donc



La constante d'acidité s'exprime sous la forme

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (11)$$

que nous écrirons

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (12)$$

On peut introduire deux simplifications dans cette équation.

1. Dans une solution pure d'un acide faible, $[H_3O^+] = [A^-]$ puisque ces deux espèces sont formées simultanément, dans la réaction 10.
2. Puisqu'il s'agit d'un acide faible, on peut considérer que $[HA] \approx C_{HA}$: très peu de l'acide faible introduit est ionisé.

Il vient que

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA}}$$

$$\begin{aligned}
[H_3O^+]^2 &= K_a \cdot C_{HA} \\
[H_3O^+] &= (K_a \cdot C_{HA})^{\frac{1}{2}} \\
-\log([H_3O^+]) &= -\frac{1}{2} \log(K_a \cdot C_{HA}) \\
-\log([H_3O^+]) &= -\frac{1}{2} (\log K_a + \log C_{HA}) \\
pH &= \frac{1}{2} (pK_a - \log C_{HA}) \tag{13}
\end{aligned}$$

2.2.3 pH à l'équivalence

Au point d'équivalence, le pH se calcule selon la formule qui sera éventuellement démontrée au cours de chimie.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_{A^-} \tag{14}$$

2.2.4 pH au-delà de l'équivalence

Au-delà de l'équivalence, on considère que le pH est entièrement gouverné par la base forte OH^- qui s'accumule dans le milieu. L'influence de la base conjuguée A^- de l'acide faible HA est négligeable.

$$pH = 14 + \log(C_{OH^-}) \tag{15}$$

2.3 Détermination du point d'équivalence

Puisque la réaction se fait mole à mole, l'équivalence est atteinte lorsque le nombre de moles OH^- ajoutées est égale au nombre de moles CH_3COOH présentes au départ.

On peut utiliser la relation simple $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$ et

$$V_B = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = \frac{0,135M/L \cdot 0,020L}{0,225M/L} = 0,012L = 12mL \tag{16}$$

2.4 Les zones remarquables de la courbe de titrage

Pour réaliser les calculs, il faut distinguer plusieurs zones dans la courbe de titrage. Se référer au diagramme de la figure 7.

2.4.1 Le pH de la solution initiale d'acide faible CH_3COOH

Le pH d'une solution d'acide faible se calcule selon la formule 13.

Dans le cadre de l'exemple choisi ici, le pH calculé est donc

$$pH = \frac{1}{2} (4,75 - \log(0,135)) = 2,81$$

Durant l'ajout des premières fractions de la base forte, on peut considérer que le pH est entièrement dirigé par l'acide présent ; c'est l'espèce très majoritaire.

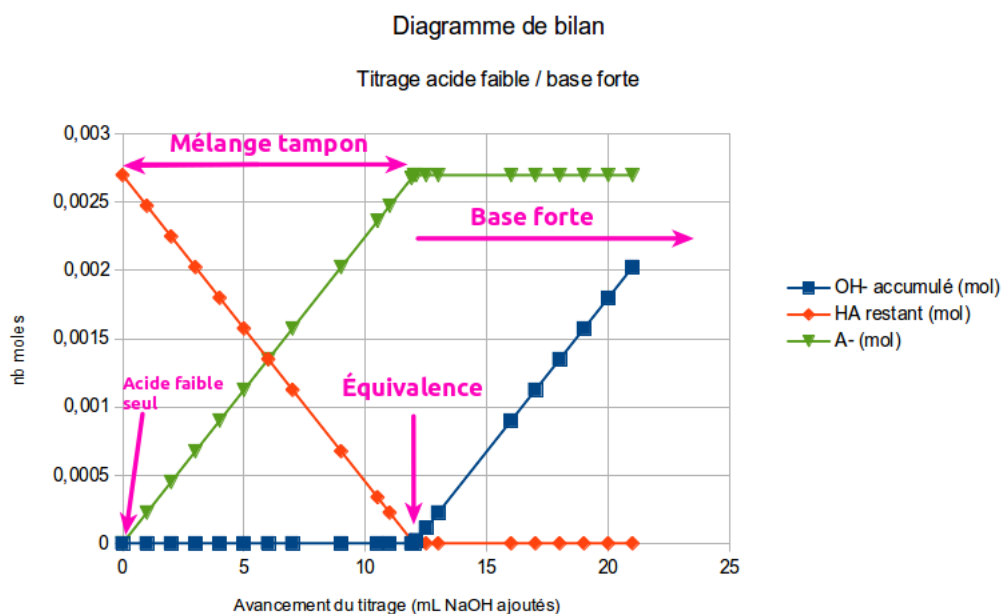


FIGURE 7 – Diagramme de bilan Acide faible / Base forte

2.4.2 Le pH à la moitié de l'équivalence

On démontre, au cours de chimie, que le pH à la moitié de l'équivalence est égal au pK_a de l'acide faible engagé.

2.4.3 Le pH de la zone du tampon en général

Les concentrations des espèces dans le mélange réactionnel sont gouvernées par la constante d'acidité de l'acide faible (voir l'équation 12).

Si l'on connaît le pK_a , la $[A^-]$ et la $[HA]$, on peut calculer $[H_3O^+]$.

De l'équation 12, on tire

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [HA]}{[A^-]}$$

$$-\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{K_a \cdot [HA]}{[A^-]} \right)$$

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{[HA]}{[A^-]} \right)$$

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) \quad (17)$$

2.4.4 Le pH à l'équivalence

On démontrera éventuellement, au cours de chimie, que le pH à l'équivalence peut se calculer selon la formule 14 à la page 11.

2.4.5 Le pH au-delà de l'équivalence

Le pH est entièrement gouverné par la base forte qui s'accumule.

Le pH d'une solution de base forte se calcule par la formule connue

$$pH = 14 + \log[OH^-] \quad (18)$$

2.5 Traitement informatique

2.5.1 En-têtes des colonnes

Dans la feuille de calculs, nous allons prévoir un certain nombre de colonnes comme illustré à la figure 8.

1. Colonne A : volume de solution titrante NaOH ajouté
2. Colonne B : nombre de moles OH^- ajoutées
3. Colonne C : nombre de moles OH^- accumulées
4. Colonne D : volume total du mélange réactionnel
5. Colonne E : quantité d'acide faible restant suite à la réaction
6. Colonne F : concentration en acide faible restant
7. Colonne G : quantité d'ions A^- formés
8. Colonne H : concentration en ions A^-
9. Colonne I : concentration en ions OH^-
10. Colonne J : quotient $[A^-]/[HA]$

2.5.2 Données

Nous placerons les données dans les colonnes N, O et P, comme illustré dans la figure 9

2.5.3 Donner des noms aux plages de cellules

Pour faciliter l'écriture et la lecture des formules, il est intéressant de nommer des plages de cellules. Nous prendrons la convention indiquée dans le tableau 6

Nous n'aurons sans doute pas besoin de 50 lignes...

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
|---|-------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|------------------------|----------------|----------|-----------------|-------|-----------|
| 1 | Vol NaOH ajouté (mL) | OH- ajouté (mol) | OH- accumulé (mol) | Volume total (mL) | HA restant (mol) | CHA (mol/L) | A- (mol) | C_A- (mol/L) | C_OH- | [A-]/[HA] |

FIGURE 8 – En-têtes des colonnes pour le titrage de l'acide faible par une base forte

| N | O | P |
|-------------|---------|-----|
| Vol HA | 20 mL | |
| C HA | 0,135 M | |
| C NaOH | 0,225 M | |
| pKa | 4,75 | |
| Qte Init HA | | mol |
| Equivalence | | mL |

FIGURE 9 – Les données

| Noms des plages | Plages | Signification |
|-----------------|--------|---|
| VolInitialAcide | O1 | Volume de la solution d'acide à titrer |
| CInitAcide | O2 | Concentration initiale en acide |
| CNaOH | O4 | Concentration de la solution de NaOH titrante |
| pKa | O6 | pK de l'acide |
| HAInit | O8 | Quantité d'acide à titrer |
| | | |
| VolAjout | A1:A49 | Volume de solution titrante ajoutée (en mL) |
| OHmoinsAjoute | B1:B49 | Quantité d' OH^- ajoutée (en mol) |
| OHmoinsAccumule | C1:C49 | Quantité d' OH^- accumulée (en mol) |
| VolTotal | D1:D49 | Volume total du mélange réactionnel (en mL) |
| HArestant | E1:E49 | Quantité d'acide restant (en mol) |
| CHA | F1:F50 | Concentration en acide HA (en mol/L) |
| Amoins | G1:G49 | Quantité de base conjuguée A^- (en mol) |
| CAmoins | H1:H49 | Concentration de la base conjuguée (en mol/L) |
| COHmoins | I1:I50 | Concentration en ions OH^- |

TABLE 6 – Cellules nommées pour le titrage acide faible / base forte

2.5.4 Calcul des données

Certaines valeurs importantes peuvent être facilement calculées dans la zone des données.

1. La quantité initiale d'acide à titrer. Dans la cellule *O8*, la formule à introduire est

$$= VolInitialAcide * CInitAcide / 1000$$
2. Le point d'équivalence peut être calculé dans la cellule *O9* selon la formule 16. La formule à introduire est donc

$$= VolInitialAcide * CInitAcide / CNaOH$$

2.5.5 Colonne A : Les volumes de titrant $NaOH$ ajoutés

Dans la colonne *A*, nous indiquons les volumes de solution titrante ajoutés. Il est intéressant de progresser régulièrement jusqu'à proximité de l'équivalence (mL par mL, par exemple), puis très progressivement autour de celle-ci (par 0,5mL ou même 0,1mL).

2.5.6 Colonne B : Les quantités de OH^- ajoutées

Dans la colonne B, nous calculons les quantités de OH^- ajoutées, correspondant aux volumes de titrant NaOH versé.

La formule à introduire est $= VolAjout * CNaOH/1000$

2.5.7 Colonne C : Les quantités de OH^- accumulées

Jusqu'à l'équivalence, la quantité de OH^- accumulée reste = 0.

Après l'équivalence, OH^- commence à s'accumuler. La formule à utiliser, à partir de ce point est $= OHmoinsAjoute - HAIinit$.

2.5.8 Colonne D : Le volume total

À tout moment, le volume total du mélange réactionnel est la somme du volume initial (en solution d'acide) et du volume de titrant ajouté. La formule à utiliser est $= OHmoinsAjoute - HAIinit$.

2.5.9 Colonne E : Les quantités de HA restantes

Jusqu'à l'équivalence, la quantité d'acide résiduel est calculée par la différence entre la quantité d'acide initiale et la quantité de base ajoutée. La formule est $= OHmoinsAjoute - HAIinit$.

À partir de l'équivalence, la quantité de HA restant est = 0.

2.5.10 Colonne F : Les concentrations en HA

La concentration en HA est toujours le quotient entre la quantité de HA et le volume total du mélange réactionnel. La formule à utiliser est $= HArestant/VolTotal$.

2.5.11 Colonne G : Les quantités d'ions A^-

Jusqu'à l'équivalence, la quantité d'ions A^- est égale à la quantité d' OH^- introduits : chaque ion OH^- produit un ion A^- . La formule, jusqu'à l'équivalence est $= OHmoinsAjoute$.

À partir de l'équivalence, la quantité de A^- reste constante et est égale à $= HAIinit$ (tout l'acide a été transformé en ions A^-).

2.5.12 Colonne H : Les concentrations en ions A^-

La concentration en ions A^- se calcule simplement par le quotient entre la quantité d'ions A^- et le volume total du milieu réactionnel. La formule est partout $= Amoins * 1000/VolTotal$

2.5.13 Colonne I : Les concentrations en ions OH^-

La concentration en ions OH^- reste = 0 jusqu'à l'équivalence⁷.

À partir de l'équivalence, la concentration en OH^- dépend de la quantité de OH^- accumulée et du volume total du milieu. Soit $= OHmoinsAccumule/VolTotal * 1000$.

⁷. Ceci est une approximation assez correcte; cette concentration régie par le produit ionique de l'eau est extrêmement faible

2.5.14 Colonne J : Le rapport $[A^-]/[HA]$

Le quotient $[A^-]/[HA]$ est utile pour calculer la valeur du pH en milieu tampon (voir la formule 17. Le calcul a du sens tant que l'équivalence n'est pas atteinte. Au-delà, on considère que la quantité de HA résiduel⁸ = 0. Le calcul ne peut donc plus être réalisé (et il n'a plus d'intérêt) à partir de ce point.

La formule à utiliser est donc $= CAmoins/CHA$ jusqu'à l'équivalence.

2.5.15 Colonne L : Le pH

Le mode de calcul de la valeur du pH dépend de la zone dans laquelle on l'évalue.

1. Dans le milieu acide faible pur, avant le titrage. La formule à utiliser est $= (pKa - LOG(CInitAcide))/2$ (voir la formule 13).
2. Dans le milieu tamponné, la formule à utiliser est $= pKa + LOG(J3)$.
3. À l'équivalence, il ne subsiste que les ions A^- , base conjuguée de l'acide HA . Le calcul est alors $= 7 + pKa/2 + LOG(CInitAcide)/2$.
4. Au-delà de l'équivalence, le pH est déterminé par la quantité d' OH^- en excès. La formule est $= 14 + LOG(COHmoins)$

2.6 Diagrammes**2.6.1 Diagramme de bilan**

Lorsque les valeurs des quantités des différentes espèces sont connues, il est facile d'établir un diagramme de bilan tout au long de la réaction. Il faut établir un diagramme des différentes espèces en fonction du volume de solution $NaOH$ ajoutée. Le diagramme à obtenir est du type de la figure 7.

2.6.2 Évolution du pH

Le diagramme de l'évolution du pH tout au long du titrage est du type de la figure 10.

2.7 Tableau des valeurs calculées

Un exemple de tableau des valeurs calculées tout au long de cette application peut être consulté à la figure 11.

⁸. Toujours en première approximation. Lorsque la valeur du pH sera calculée, on pourra évaluer la valeur de la quantité de HA . Dans notre exemple, on calculera que $[HA] < 10^{-5} mol/L$

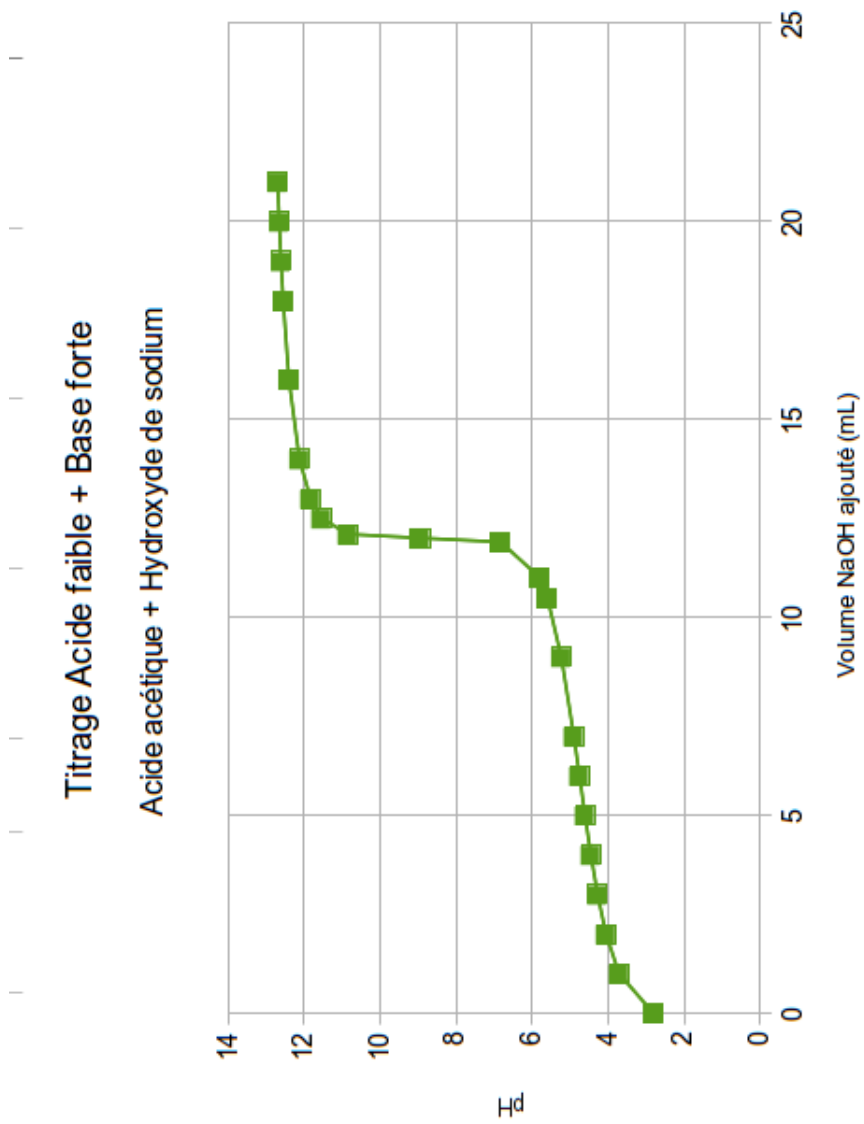


FIGURE 10 – Courbe de l'évolution du pH lors du titrage d'un acide faible par une base forte

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O | P |
|----|----------------------|-----------------|--------------------|-------------------|------------------|-------------|----------|------------------------|------------------|-----------|---|-------|---|-------------|------------|---|
| 1 | Vol NaOH ajouté (mL) | OH- ajouté (md) | OH- accumulé (mol) | Volume total (mL) | HA restant (mol) | CHA (mol/L) | A- (mol) | C _{A-} (md/L) | C _{OH-} | [A-]/[HA] | | pH | | Vol HA C HA | 20 mL | |
| 2 | 0,0 | 0,00000 | 0,000000 | 20,0 | 0,00270 | 0,000135 | 0,00000 | 0,000 | 0 | 0,000 | | 2,81 | | | 0,135M | |
| 3 | 1,0 | 0,00023 | 0,000000 | 21,0 | 0,00248 | 0,000118 | 0,00023 | 0,011 | 0 | 0,091 | | 3,71 | | | | |
| 4 | 2,0 | 0,00045 | 0,000000 | 22,0 | 0,00225 | 0,000102 | 0,00045 | 0,020 | 0 | 0,200 | | 4,05 | | C NaOH | 0,225M | |
| 5 | 3,0 | 0,00068 | 0,000000 | 23,0 | 0,00203 | 0,000088 | 0,00068 | 0,029 | 0 | 0,333 | | 4,27 | | | | |
| 6 | 4,0 | 0,00090 | 0,000000 | 24,0 | 0,00180 | 0,000075 | 0,00090 | 0,038 | 0 | 0,500 | | 4,45 | | pKa | 4,75 | |
| 7 | 5,0 | 0,00113 | 0,000000 | 25,0 | 0,00158 | 0,000063 | 0,00113 | 0,045 | 0 | 0,714 | | 4,60 | | | | |
| 8 | 6,0 | 0,00135 | 0,000000 | 26,0 | 0,00135 | 0,000052 | 0,00135 | 0,052 | 0 | 1,000 | | 4,75 | | Qte Init HA | 0,0027 mol | |
| 9 | 7,0 | 0,00158 | 0,000000 | 27,0 | 0,00113 | 0,000042 | 0,00158 | 0,058 | 0 | 1,400 | | 4,90 | | Equivalence | 12 mL | |
| 10 | 9,0 | 0,00203 | 0,000000 | 29,0 | 0,00068 | 0,000023 | 0,00203 | 0,070 | 0 | 3,000 | | 5,23 | | | | |
| 11 | 10,5 | 0,00236 | 0,000000 | 30,5 | 0,00034 | 0,000011 | 0,00236 | 0,077 | 0 | 7,000 | | 5,60 | | | | |
| 12 | 11,0 | 0,00248 | 0,000000 | 31,0 | 0,00023 | 0,000007 | 0,00248 | 0,080 | 0 | 11,000 | | 5,79 | | | | |
| 13 | 11,9 | 0,00268 | 0,000000 | 31,9 | 0,00002 | 0,000001 | 0,00268 | 0,084 | 0 | 119,000 | | 6,83 | | | | |
| 14 | 12,0 | 0,00270 | 0,000000 | 32,0 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,084 | 0 | - | | 8,94 | | | | |
| 15 | 12,1 | 0,00272 | 0,000023 | 32,1 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,084 | 0,0007 | - | | 10,85 | | | | |
| 16 | 12,5 | 0,00281 | 0,000113 | 32,5 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,083 | 0,0035 | - | | 11,54 | | | | |
| 17 | 13,0 | 0,00293 | 0,000225 | 33,0 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,082 | 0,0068 | - | | 11,83 | | | | |
| 18 | 14,0 | 0,00315 | 0,000450 | 34,0 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,079 | 0,0132 | - | | 12,12 | | | | |
| 19 | 16,0 | 0,00360 | 0,000900 | 36,0 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,075 | 0,025 | - | | 12,40 | | | | |
| 20 | 18,0 | 0,00405 | 0,001350 | 38,0 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,071 | 0,0355 | - | | 12,55 | | | | |
| 21 | 19,0 | 0,00428 | 0,001575 | 39,0 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,069 | 0,0404 | - | | 12,61 | | | | |
| 22 | 20,0 | 0,00450 | 0,001800 | 40,0 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,068 | 0,045 | - | | 12,65 | | | | |
| 23 | 21,0 | 0,00473 | 0,002025 | 41,0 | 0,00000 | 0,000000 | 0,00270 | 0,066 | 0,0494 | - | | 12,69 | | | | |

FIGURE 11 – Tableau des valeurs calculées pour le titrage d'un acide faible par une base forte

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Titration d'un acide fort par une base forte | 1 |
| 1.1 | Données | 1 |
| 1.2 | Rappels | 2 |
| 1.3 | Calculs des quantités exprimées en mol | 2 |
| 1.3.1 | Première ligne | 3 |
| 1.3.2 | La deuxième ligne | 4 |
| 1.3.3 | Lignes suivantes jusqu'à la neutralisation | 5 |
| 1.3.4 | Après la neutralisation | 5 |
| 1.4 | Calcul du pH du milieu réactionnel | 6 |
| 1.4.1 | Avant la neutralisation | 6 |
| 1.4.2 | À la neutralisation | 6 |
| 1.4.3 | Après la neutralisation | 6 |
| 1.4.4 | Les concentrations H_3O^+ et OH^- | 7 |
| 1.5 | Graphique | 7 |
| 1.6 | Liste des plages nommées | 7 |
| 2 | Titration d'un acide faible par une base forte | 10 |
| 2.1 | Principe de la manipulation | 10 |
| 2.2 | Théorie du pH | 10 |
| 2.2.1 | Convention | 10 |
| 2.2.2 | pH d'une solution d'acide faible | 10 |
| 2.2.3 | pH à l'équivalence | 11 |
| 2.2.4 | pH au-delà de l'équivalence | 11 |
| 2.3 | Détermination du point d'équivalence | 11 |
| 2.4 | Les zones remarquables de la courbe de titration | 11 |
| 2.4.1 | Le pH de la solution initiale d'acide faible CH_3COOH | 11 |
| 2.4.2 | Le pH à la moitié de l'équivalence | 12 |
| 2.4.3 | Le pH de la zone du tampon en général | 12 |
| 2.4.4 | Le pH à l'équivalence | 13 |
| 2.4.5 | Le pH au-delà de l'équivalence | 13 |
| 2.5 | Traitement informatique | 13 |
| 2.5.1 | En-têtes des colonnes | 13 |
| 2.5.2 | Données | 13 |
| 2.5.3 | Donner des noms aux plages de cellules | 13 |
| 2.5.4 | Calcul des données | 14 |
| 2.5.5 | Colonne A : Les volumes de titrant $NaOH$ ajoutés | 14 |
| 2.5.6 | Colonne B : Les quantités de OH^- ajoutées | 15 |
| 2.5.7 | Colonne C : Les quantités de OH^- accumulées | 15 |
| 2.5.8 | Colonne D : Le volume total | 15 |
| 2.5.9 | Colonne E : Les quantités de HA restantes | 15 |
| 2.5.10 | Colonne F : Les concentrations en HA | 15 |
| 2.5.11 | Colonne G : Les quantités d'ions A^- | 15 |
| 2.5.12 | Colonne H : Les concentrations en ions A^- | 15 |
| 2.5.13 | Colonne I : Les concentrations en ions OH^- | 15 |
| 2.5.14 | Colonne J : Le rapport $[A^-]/[HA]$ | 16 |
| 2.5.15 | Colonne L : Le pH | 16 |
| 2.6 | Diagrammes | 16 |
| 2.6.1 | Diagramme de bilan | 16 |

| | |
|---|----|
| 2.6.2 Évolution du pH | 16 |
| 2.7 Tableau des valeurs calculées | 16 |



Vous êtes libre de :

- partager — reproduire, distribuer et communiquer l'œuvre
- remixer — adapter l'œuvre
- d'utiliser cette œuvre à des fins commerciales

Selon les conditions suivantes :

- Attribution — Vous devez attribuer l'œuvre de la manière indiquée par l'auteur de l'œuvre ou le titulaire des droits (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'ils vous approuvent, vous ou votre utilisation de l'œuvre).
- Partage dans les Mêmes Conditions — Si vous modifiez, transformez ou adaptez cette œuvre, vous n'avez le droit de distribuer votre création que sous une licence identique ou similaire à celle-ci.