Exemples d’exploitation pédagogique des titrages acidobasiques

Appli : https://sites.google.com/view/pcollette/apps-sciences/titrage-acidobasique

---

Table des matières

1. Un acide fort titré par une base forte....1

1A. Affichage d'une seule courbe de neutralisation....1
1B. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation....1

2. Un acide faible titré par une base forte....2

2A. Affichage d'une seule courbe de neutralisation....2
2B. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation....3

3. Un acide polyprotique titré par une base forte....3

3A. Affichage d'une seule courbe de neutralisation....3
3B. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation....4

4. Une base forte titrée par un acide fort....5

4A. Affichage d'une seule courbe de neutralisation....5
4B. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation....5

5. Une base faible titrée par un acide fort....6

5A. Affichage d'une seule courbe de neutralisation....6
5B. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation....7

6. Réponses aux questions....8

Un acide fort titré par une base forte....8
Un acide faible titré par une base forte....9
Un acide polyprotique titré par une base forte....10
Une base forte titrée par un acide fort....11
Une base faible titrée par un acide fort....12

1. Un acide fort titré par une base forte

1a. Affichage d'une seule courbe de neutralisation

Entrer les données suivantes :

Agent titré : HCl
C /mol.L^{-1} = 1[1]
Nombre de pK = 1
pKa = -7

Agent titrant : base forte
C /mol.L^{-1} = 1

Exploitation du graphique :

Question 1 : Que vaut le *pH* au départ ? Confirmer à l'aide des formules simplifiées de calcul du *pH*.

Question 2 : Pourquoi le *pH* augmente-t-il lentement lorsqu'on ajoute progressivement une base forte à la solution de départ?

Question 3 : Quel est le *pH* à l'équivalence ? Confirmer à l'aide des formules simplifiées.

Question 4 : Vers quelle valeur tend le *pH* à la fin du dosage? Confirmer à l'aide des formules simplifiées.

1b. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation

Entrer les données suivantes :

On entrera successivement les mêmes valeurs 1, 0.1, 0.01, 1e-03 ... pour les concentrations en agents titré et titrant. On affichera les courbes sur le même graphique.

Agent titré: HCl
C /mol.L^{-1} = 1 , 0.1 , 0.01 et 1e-03
Nombre de pK = 1
pKa = -7

Agent titrant: base forte
C /mol.L^{-1} = 1 , 0.1 , 0.01 et 1e-03

[1] En divisant *C* par son unité (mol.L^{-1}), on obtient un nombre sans dimension (nombre pur).

Exploitation des courbes :

Question 5 : Compléter le tableau en utilisant ces courbes.
Peut-on confirmer les valeurs du *pH* avec les formules simplifiées de calcul du *pH* des acides forts et bases fortes ?
Quelle information peut-on tirer du *pH* équivalent ?

C_a	***pH* initial =**	***pH* équivalent =**	C_b	***pH* final tend vers**
1			1	
0.1			0.1	
0.01			0.01	
1e-03			1e-03	

---

2. Un acide faible titré par une base forte

2a. Affichage d'une seule courbe de neutralisation [2]

Entrer les données suivantes :

Agent titré : CH_3-COOH
C /mol.L^{-1} = 1
Nombre de pK = 1
pKa = 4.75 (pKa de Hac, acide acétique)

Agent titrant: base forte
C /mol.L^{-1} = 1

Exploitation du graphique :

Question 6 : Quelle est la valeur du *pH* initial ? Confirmer cette valeur à l'aide des formules simplifiées de calcul du *pH* ?

Question 7 : Quelle est la valeur du *pH* à la demi-équivalence ?
Confirmer cette valeur à l'aide des formules simplifiées de calcul du *pH* ?

Question 8 : Quelle est la valeur du *pH* à l'équivalence ? Est-il <7, =7 ou >7, Justifier? Confirmer le *pH* à l'aide des formules simplifiées ?

[2] Le terme de « neutralisation » est souvent utilisé, pourtant on devrait plutôt parler de « salification » car seuls les sels d'acide et de base forte, ou d'acide et de base de ''même force'' sont neutres en solution aqueuse.

2b. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation

Entrer les données suivantes :

On entrera successivement les mêmes valeurs 1, 0.1, 0.01, 1e-03 ... pour les concentrations en agents titré et titrant. On affichera les courbes sur le même graphique.

Agent titré : CH_3-COOH
C /mol.L^{-1} = 1 , 0.1 , 0.01 et 1e-03
Nombre de pK = 1
pKa = 4.75

Agent titrant: base forte
C /mol.L^{-1} = 1 , 0.1 , 0.01 et 1e-03.

Exploitation des courbes :

Question 9 : Pourquoi avant l'équivalence, les courbes se superposent-elles ?

Question 10 : Pourquoi à l'équivalence, le *pH* est-il de plus en plus basique lorsque la concentration initiale en acide faible augmente ?

---

3. Un acide polyprotique titré par une base forte

3a. Affichage d'une seule courbe de neutralisation

Entrer les données suivantes :

Agent titré : H_3PO_4
C /mol.L-1 = 1
Nombre de pK = 3
pKa1 = 2.2
pKa2 = 7.2
pKa3 =12.3

Agent titrant: base forte
C /mol.L-1 = 1

Exploitation du graphique :

Question 11 : Combien de sauts de *pH* observe-t-on ? Justifier ce nombre grâce aux *pKa* proposés.

Question 12 : Quelles sont les équations moléculaires et ioniques correspondant à chaque saut ? (On utilisera NaOH comme base).

Question 13 : Quel est le *pH* de chaque saut ? Confirmer sa valeur à l'aide des formules simplifiées de calcul du *pH*.

3b. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation

Entrer les données suivantes :

On entrera successivement pour les concentrations des agents titré et titrant les valeurs : 1, 0.1 et 0.01 mol.L^{-1}. On affichera les courbes sur le même graphique.

Agent titré : H_3PO_4
C /mol.L^{-1} = 1, 0.1 et 0.01
Nombre de pK = 3
pKa1 = 2.1
pKa2 =7.2
pKa3 =12.3

Agent titrant: base forte
C /mol.L^{-1} = 1, 0.1 et 0.01

Exploitation du graphique :

Question 14 : D'après les courbes obtenues, doit-on considérer H_3PO_4 comme un acide fort, moyennement fort ou faible ? Justifier (deux critères).

Question 15 : Que vaut le *pH* pour un rapport des volumes égal à 1,5 ? Pourquoi dans cette zone toutes les courbes sont-elles confondues ? Justifier.

4. Une base forte titrée par un acide fort

4a. Affichage d'une seule courbe de neutralisation

Entrer les données suivantes :

Agent titré : NaOH
C /mol.L^{-1} = 1
Nombre de pK = 1
pKa = 15.74 (pKa de OH^-)

Agent titrant : acide fort
C /mol.L^{-1} = 1

Exploitation du graphique :

Question 16 : Que vaut le *pH* au départ ? Confirmer à l'aide des formules simplifiées de calcul du *pH*.

Question 17 : Pourquoi le *pH* diminue-t-il lentement lorsqu'on ajoute progressivement un acide fort à la solution de départ?

Question 18 : Quel est le *pH* après addition d' un volume d'agent titrant égal à 10 mL ? Confirmer à l'aide des formules simplifiées.

Question 19 : Vers quelle valeur tend le *pH* à la fin du dosage ? Confirmer à l'aide des formules simplifiées.

4b. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation

Entrer les données suivantes :

On entrera successivement les mêmes valeurs 1, 0.1, 0.01, 1e-03 ... pour les concentrations en agents titré et titrant. On affichera les courbes sur le même graphique.

Agent titré : NaOH
C /mol.L^{-1} = 1 , 0.1 , 0.01 et 1e-03
Nombre de pK = 1
pKa = 15.74 (pKa de OH^{--})

Agent titrant: acide fort
C /mol.L^{-1} = 1 , 0.1 , 0.01 et 1e-03

Exploitation des courbes :

Question 20 : Compléter le tableau en utilisant ces courbes.
Peut-on confirmer les valeurs du *pH* avec les formules simplifiées de calcul du *pH* des acides forts et bases fortes ?
Quelle information peut-on tirer du *pH* équivalent ?

C_b	***pH* initial =**	***pH* équivalent =**	C_a	***pH* final tend vers**
1			1	
0.1			0.1	
0.01			0.01	
1e-03			1e-03	

---

5. Une base faible titrée par un acide fort

5a. Affichage d'une seule courbe de neutralisation

Entrer les données suivantes :

Agent titré : NH_3 (aq)
C /mol.L^{-1} = 1
Nombre de pK = 1
pKa = 9.2 (pKa de l'ammoniaque)

Agent titrant: acide fort
C /mol.L^{-1} = 1

Exploitation du graphique :

Question 21 : Quelle est la valeur du *pH* initial ? Confirmer cette valeur à l'aide des formules simplifiées de calcul du *pH* ?

Question 22 : Quelle est la valeur du *pH* à la demi-équivalence ?
Confirmer cette valeur à l'aide des formules simplifiées de calcul du *pH* ?

Question 23 : Quelle est la valeur du *pH* à l'équivalence ? Est-il <7, =7 ou >7, justifier? Confirmer le *pH* à l'aide des formules simplifiées ?

5b. Affichage de plusieurs courbes de neutralisation

Entrer les données suivantes :

On entrera successivement les mêmes valeurs 1, 0.1, 0.01, 1e-03 ... pour les concentrations en agents titré et titrant. On affichera les courbes sur le même graphique.

Agent titré : NH_3 (aq)
C /mol.L^{-1} = 1 , 0.1 , 0.01 et 1e-03
Nombre de pK = 1
pKa = 9.2

Agent titrant: acide fort
C /mol.L^{-1} = 1 , 0.1 , 0.01 et 1e-03.

Exploitation des courbes :

Question 24 : Pourquoi avant l'équivalence, les courbes se superposent-elles ?

Question 25 : Pourquoi à l'équivalence, le *pH* est-il de plus en plus acide lorsque la concentration initiale en base faible augmente ?

6. Réponses aux questions

Un acide fort titré par une base forte

L'indicateur conseillé est le bleu de bromothymol (6.0 - 7.6)

Réponse 1 : Le *pH* vaut 0. Nous sommes en présence d'un acide fort. En remplaçant dans la formule simplifiée des acides forts, $pH = - \log_{10} C_a$, C_a par 1 mol.L^{-1}, on obtient $pH = - \log_{10} 1 = 0$.

Réponse 2 : Il y a deux raisons qui justifient cette lente augmentation de *pH* :

1- la base neutralise progressivement l'acide, donc la concentration en acide diminue.

2- le volume total de solution augmente suite à l'ajout de base, donc il y a un effet de dilution.

Moins d'acide dans un plus grand volume se traduit inévitablement par une diminution de la concentration en acide, donc par un *pH* supérieur.

Réponse 3 : Le *pH* vaut 7.
10 mL d'acide fort 1mol.L^{-1} sont exactement neutralisés par 10 mL de base forte 1 mol.L^{-1}. Le terme du titrage est alors atteint, c'est l'équivalence (ou le point équivalent).
Dans la solution résultante, il n'y a qu'un sel neutre et de l'eau. La solution est donc neutre, le *pH* = 7.
Par la suite tout excès de base fera basculer rapidement le *pH* vers des valeurs supérieures à 7.

Réponse 4 : Le *pH* tend vers 14. Après l'équivalence, la solution contient un sel, une base forte et de l'eau. C'est bien sûr la base qui fixe alors le *pH* car elle libère une "grande" quantité d'ions OH^-. Pour un volume de 10 mL d'acide fort 1 mol.L^{-1} et un volume de base de 20 mL 1 mol.L^{-1},

$$le\ pH = 14 + \log_{10} \frac{(20-10) \times 1}{(20+10)} = 13{,}52$$

Pour des volumes supérieurs de base forte, le numérateur du log se rapproche de plus en plus du dénominateur; le rapport → 1, le log → 0, donc *pH* → 14.

Réponse 5 :

C_a	***pH* initial =**	***pH* équivalent =**	C_b	***pH* final tend vers**
1	0	7	1	14
0.1	1	7	0.1	13
0.01	2	7	0.01	12
1e-03	3	7	1e-03	11

Les *pH* de départ et de fin confirment les formules simplifiées du calcul du *pH* des solutions d'acide fort ($pH = - \log_{10} C_a$) et de base forte ($pH = 14 + \log_{10} C_b$).

On peut d'ailleurs montrer que le domaine d'application de ces formules n'est pas illimité :
Si on fixe par exemple la concentration initiale en acide à 1e-08 mol.L^{-1}, le *pH* initial vaut 7 (et non 8) car c'est l'eau qui fixe le *pH*.
la limite supérieure ne peut être montrée, d'une part parce que, très concentré, un acide fort ne peut plus être considéré comme complètement ionisé et d'autre part parce que la concentration en ions H_3O^+ et OH^- ne peut dépasser 3 mol.L^{-1} en solution aqueuse, -0.5 <*pH* <14,5.
On peut également confirmer qu'une solution de sel d'acide fort et de base forte est toujours neutre quelle que soit sa concentration.

Un acide faible titré par une base forte

L'indicateur conseillé est la phénolphtaléine (8.0 - 10.0)

Réponse 6 : Le *pH* initial vaut 2.4 soit approximativement ½ *pKa*.
Nous sommes en présence d'un **acide faible**, en remplaçant dans la formule simplifiée des acides faibles, *pH* = ½ *pKa* - ½ $\log_{10}$ *C*a, *C*a par 1 mol.L^{-1},
on obtient *pH* = ½ *pKa* = 2.375.

Réponse 7 : Le *pH* à mi-équivalence vaut 4.767 soit approximativement *pKa*.
A mi-équivalence, OH^- a salifié la moitié de l'acide Hac. la solution contient alors le même nombre de moles de Hac et de ac^-.

Exemple pour 10 mL de titré et 5 mL de titrant :

	OH^-	+	Hac	→	H_2O	+	ac^-
départ :	5 .10^{-3} mol		10^{-2} mol		/		0
équilibre :	0 mol		5 .10^{-3} mol		/		5 .10^{-3}mol

Nous sommes donc en présence d'un **tampon**, en remplaçant dans la formule simplifiée des tampons, *pH* = *pKa* -$\log_{10}$ *C*a/*C*b, *C*a /*C*b par 1,
on obtient *pH* = *pKa* = 4.75.

Réponse 8 : Le *pH* à l'équivalence vaut 9.23. Tout l'acide a été salifié par OH^-.
Sont présents alors en solution, ac^- et H_2O. Or ac^- est une **base faible**, le *pH* de ses solutions raisonnablement diluées est donc >7.

Exemple pour 10 mL de titré et 10 mL de titrant :

	OH^-	+	Hac	→	H_2O	+	ac^-
départ :	10^{-2} mol		10^{-2} mol		/		0
équilibre :	0 mol		0 mol		/		10^{-2} mol

ac^- est une base faible diluée dans 20 mL de solution aqueuse.
En remplaçant dans la formule simplifiée des bases faibles ,
pH = 7 + ½ *pKa* + ½ $\log_{10}$ *C*b, *C*b par sa valeur,
on obtient *pH* = 7 + ½ 4,75 + ½ $\log_{10}$ 10^{-2} / 20 .10^{-3} = 9.22

Réponse 9 : Après l'addition de quantités variables de OH^- , la solution contient un couple acide faible - base faible, c'est donc un tampon. Or le *pH* d'un tampon ne dépend que du rapport *C*a/*C*b : $pH = pKa - \log_{10} Ca/Cb$.

Réponse 10 : Le *pH* à l'équivalence varie car la solution contient alors une base faible dont la concentration influence directement le *pH* :
$pH = 7 + ½\ pKa + ½ \log_{10} Cb$.

Un acide polyprotique titré par une base forte

Les indicateurs conseillés sont : 1er saut : le vert de bromocrésol (3.8 - 5.4)
2ème saut : la thymolphtaléine (9.3 - 10.5)

Réponse 11 : On observe 2 sauts de *pH*. Le troisième étant invisible car pKa_3 (12.3) est trop proche du *pKa* de la base forte (15.74).

Réponse 12 : 1er saut : éq. mol. : $NaOH\ (aq) + H_3PO_4(aq) \rightarrow NaH_2PO_4(aq) + H_2O$
éq. ion. : $OH^-(aq) + H^+\ (aq) \rightarrow H_2O$
H_3PO_4 est un acide relativement fort.

2e saut : éq. mol. : $NaOH(aq) + NaH_2PO_4(aq) \rightarrow Na_2HPO_4\ (aq) + H_2O$
éq.ion. : $OH^-\ (aq) + H_2PO_4^-\ \ (aq) \rightarrow HPO_4^{2-}\ (aq) + H_2O$
NaH_2PO_4 est un acide faible (ampholyte).

(3esaut) : éq. mol. : $NaOH(aq) + Na_2HPO_4(aq) \rightarrow Na_3PO_4(aq) + H_2O$
éq.ion. : $OH^-(aq) + HPO_4^{2-}\ (aq) \rightarrow PO_4^{3-}(aq) + H_2O$
Na_2HPO_4 est un acide vraiment très faible (ampholyte).

Réponse 13 : 1ersaut : $pH = 4.677$.
Le $H_2PO_4^-$ est un ampholyte (peut jouer le rôle d 'acide ou de base)
donc $pH = ½\ pKa_1 + ½\ pKa_2 = 0.5 \times 2.1 + 0.5 \times 7.2 = 4.65$.

2e saut : $pH = 9{,}767$.
Le HPO_4^{2-} est un ampholyte, donc $pH = 0.5 \times 7.2 + 0.5 \times 12.3 = 9.75$.

3e saut : Il n'y a pas de saut visible. On obtient l'ion orthophosphate en solution. Comme PO_4^{3-} est une base pas trop faible :
$pH = 7 + ½\ pKa + ½ \log Cb$.

Exemple pour 10 mL de H_3PO_4 et 30 mL de NaOH :

$pH = 7 + 6.15 + ½ \log 0.25 = 12.85$.

Réponse 14 : H_3PO_4 (aq) est un acide moyennement fort car, avant le premier saut de *pH*, il n'y a pas d'effet tampon qui intervient (comme ce serait le cas pour un acide faible). Par contre le *pH* initial est toujours supérieur à celui prévu pour un acide fort de même concentration.

Réponse 15 : Toutes les courbes sont confondues car dans cette zone du graphique, un effet tampon ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) s'exprime. Rappel : le *pH* d'un tampon ne dépend que du rapport *C*a/*C*b : $pH = pKa - \log_{10} Ca/Cb$.

Une base forte titrée par un acide fort

L'indicateur conseillé est le bleu de bromothymol (6.0 - 7.6)

Réponse 16 : Le *pH* vaut 14. Nous sommes en présence d'une base forte, en remplaçant dans la formule simplifiée des acides forts, $pH = 14 + \log_{10} Cb$, *C*b par 1 mol.L^{-1}, on obtient $pH = 14 + \log_{10} 1 = 14$.

Réponse 17 : Il y a deux raisons qui justifient cette lente diminution :

1- l'acide neutralise progressivement la base, donc la concentration en base diminue.

2- le volume total de solution augmente suite à l'ajout de solution acide, donc il y a un effet de dilution.

Moins de base dans un plus grand volume se traduit inévitablement par une diminution de la concentration en base, donc par un *pH* inférieur.

Réponse 18 : Le *pH* vaut 7. 10 mL de base forte 1mol.L^{-1} sont exactement neutralisés par 10 mL de acide fort 1 mol.L^{-1}. Le terme du titrage est alors atteint, c'est l'équivalence (ou le point équivalent).
Dans la solution résultante, il n'y a qu'un sel neutre et de l'eau. La solution est donc neutre, le $pH = 7$.
Par la suite tout excès d'acide fera basculer rapidement le *pH* vers des valeurs inférieures à 7.

Réponse 19 : Le *pH* tend vers 0. Après l'équivalence, la solution contient un sel, un acide fort et de l'eau. C'est bien sûr l' acide qui fixe alors le *pH* car il libère une "grande" quantité d'ions H_3O^+. Pour un volume de 10 mL de base forte 1 mol.L^{-1} et un volume d'acide de 20 mL 1 mol.L^{-1},

$$\text{le } pH = -\log_{10} \frac{(20-10) \times 1}{(20+10) \times 1} = 0.48$$

Pour des volumes supérieurs d'acide fort, le numérateur du log se rapproche de plus en plus du dénominateur; le rapport → 1, le log → 0, donc *pH* → 0.

Réponse 20 :

C_b	***pH* initial =**	***pH* équivalent =**	C_a	***pH* final tend vers**
1	14	7	1	0
0.1	13	7	0.1	1
0.01	12	7	0.01	2
1e-03	11	7	1e-03	3

Les *pH* de départ et de fin confirment les formules simplifiées du calcul du *pH* des solutions de base forte ($pH = 14 + \log_{10} C_b$)
et d'acide fort ($pH = -\log_{10} C_a$).

On peut d'ailleurs montrer que le domaine d'application de ces formules n'est pas illimité :
Si on fixe par exemple la concentration initiale en base à 1e-08 mol.L^{-1}, le *pH* initial vaut 7 (et non 6) car c'est l'eau qui fixe le *pH*.
la limite supérieure ne peut être montrée, d'une part parce que, très concentrée, une base forte ne peut plus être considérée comme complètement ionisée et d'autre part parce que la concentration en ions H_3O^+ et OH^- ne peut dépasser 3 mol.L^{-1} en solution aqueuse, -0.5 <*pH* <14,5.

On peut également confirmer qu'une solution de sel d'acide fort et de base forte est toujours neutre quelle que soit sa concentration.

Une base faible titrée par un acide fort

L'indicateur conseillé est le vert de bromocrésol (3.8 - 5.4)

Réponse 21 : Le *pH* initial vaut 11.6.
Nous sommes en présence d'une **base faible**, en remplaçant dans la formule simplifiée des bases faibles, $pH = 7 + \frac{1}{2} pKa + \frac{1}{2} \log_{10} Cb$, *C*b par 1 mol.$L^{-1}$,
on obtient $pH = 7 + \frac{1}{2} pKa = 11.6$

Réponse 22 : Le *pH* à mi-équivalence vaut 9.2 soit le pKa de la base.
A mi-équivalence, $H^+(aq)$ a neutralisé la moitié de l'ammoniaque. la solution contient alors autant de NH_4^+ que de NH_3.

Exemple pour 10 mL de titré et 5 mL de titrant :

	H_3O^+	+	NH_3	→	H_2O	+	NH_4^+
départ :	$5 .10^{-3}$ mol		10^{-2} mol		/		0
équilibre :	0 mol		$5 .10^{-3}$ mol		/		$5 .10^{-3}$mol

Nous sommes donc en présence d'un **tampon**, en remplaçant dans la formule simplifiée des tampons, $pH = pKa - \log_{10} Ca/Cb$, *C*a /*C*b par 1,
on obtient $pH = pKa = 9.2$.

Réponse 23 : Le *pH* à l'équivalence vaut 4.8. Toute la base a été neutralisée. Sont présents alors en solution, NH_4^+ et H_2O. Or NH_4^+ est un **acide faible**, le *pH* de ses solutions raisonnablement diluées est donc <7.

Exemple pour 10 mL de titré et 10 mL de titrant :

	H_3O^+	+	NH_3	→	H_2O	+	NH_4^+
départ :	10^{-2} mol		10^{-2} mol		/		0
équilibre :	0 mol		0 mol		/		10^{-2} mol

NH_4^+ un acide faible dilué dans 20 mL de solution aqueuse.
En remplaçant dans la formule simplifiée des acides faibles,
$pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log_{10} Ca$, *C*a par sa valeur,
on obtient $pH = \frac{1}{2}\ 9.2 - \frac{1}{2} \log_{10} 10^{-2} / 20 .10^{-3} = 4.75$

Réponse 24 : Après l'addition de quantités variables de H^+ (aq) , la solution contient un couple acide faible - base faible, c'est donc un tampon. Or le *pH* d'un tampon ne dépend que du rapport *C*a/*C*b : $pH = pKa - \log_{10} Ca/Cb$.

Réponse 25 : Le *pH* à l'équivalence varie car la solution contient alors un acide faible dont la concentration influence directement le pH :
$pH = ½\ pKa - ½ \log_{10} Ca$.