
Préparation aux Olympiades Internationales de Chimie 2023-2024

Réactions acido-basiques

Marie Lucas marie.lucas1@ens-lyon.fr

Table des matières

1	Equilibres acido-basiques	1
1.1	Vocabulaire	1
1.2	Cas particulier de l'eau	1
1.3	Définition du pH	2
1.4	Mesure de pH	2
2	Force d'un acide ou d'une base	3
2.1	Réaction avec l'eau	3
2.2	Mesure des forces relatives	4
2.3	Échelle d'acidité	5
3	Réactions acido-basiques	6
3.1	Diagrammes de prédominance	6
3.2	Prévision du sens d'échange des protons	6
4	Détermination de l'état final d'équilibre	7
4.1	Méthode analytique	7
4.2	Méthode de la réaction prépondérante (RP)	8
5	Titrages acido-basiques	9
5.1	Généralités	9
5.2	Suivi d'un titrage	10
5.2.1	Suivi pH-métrique	11
5.2.2	Suivi colorimétrique	11
5.2.3	Suivi conductimétrique	12
5.3	Titration de polyacides ou de mélange d'acide	13

Introduction

Ce cours fait partie de la préparation aux olympiades internationales de la chimie 2023-2024 dispensée au Lycée du Parc. Il est inspiré des précédents cours de Lilian Guillemenet de l'ENS de Lyon et de Vincent Dardun de l'université Lyon 1. Les livres de Bruno Fosset (Chimie PCSI tout-en-un chez Dunod), de Marc Blétry (Chimie des solutions chez De Boeck supérieur) et de Anne-Sophie Bernard (Techniques expérimentales en Chimie chez Dunod) ont également servi de support pour ce cours.

1 Equilibres acido-basiques

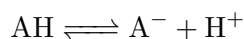
1.1 Vocabulaire

Dans le cadre de ce cours, on s'intéresse à la notion d'acide de Brönsted :

- Un **acide** est une espèce pouvant **céder** un (ou des) **proton(s)** H^+ .
- Une **base** est une espèce pouvant **capter** un (ou des) **proton(s)** H^+ .

Remarque : Il existe une autre définition d'acido-basité, celle de Lewis, qui s'intéresse aux espèces acceptrices et donneuses de doublets. On ne considèrera pas cette définition dans le cadre de ce cours.

Ces deux définitions sont complémentaires : pour tout acide AH, il existe une base A^- associée et réciproquement. On dit que AH et A^- sont **conjugués**. Les deux espèces forment un couple acide/base noté AH/A^- et sont liés par l'équilibre :

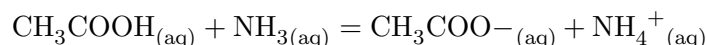


Un **ampholyte** ou **espèce amphotère** est une espèce qui est l'acide d'un couple acide/base et la base d'un autre couple. Par exemple, l'ion HCO_3^- est l'acide du couple HCO_3^-/HCO_3^{2-} et la base du couple H_2CO_3/HCO_3^- .

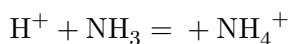
Si une espèce peut céder plusieurs protons, on l'appelle **polyacide**. De même, si elle peut capter plusieurs protons, c'est une **polybase**.

Toute réaction acido-basique est interprétée comme un **transfert de proton** H^+ entre le donneur d'un couple et l'accepteur d'un autre couple.

Prenons par exemple la réaction entre l'acide éthanóïque et l'ammoniaque (solution aqueuse de l'ammoniac NH_3) :



Cette réaction correspond à la somme des demi-équations :



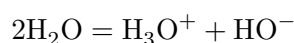
On a deux couples impliqués : le couple CH_3COOH/CH_3COO^- et le couple NH_4^+/NH_3 . Le transfert de protons a lieu entre le donneur du couple acide éthanóïque/éthanóate et l'accepteur du couple ammonium/ammoniac.

Un équilibre acido-basique est spontané dans le sens de la consommation de l'acide le plus fort avec la base la plus forte du milieu.

1.2 Cas particulier de l'eau

L'eau est un ampholyte : elle est l'acide du couple H_2O/HO^- et la base du couple H_3O^+/H_2O (l'ion H^+ n'existe pas en solution aqueuse).

Une solution aqueuse est alors toujours le siège d'un équilibre chimique appelé **équilibre d'autoprotolyse** de l'eau :



La constante d'équilibre de cet équilibre est $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ à 25°C. On a omis dans cette expression c° et pris l'activité de l'eau égale à 1 car elle est le solvant.

La constante d'équilibre K_e est appelée **produit ionique** de l'eau. On utilise aussi son cologarithme décimal $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ pour éviter l'utilisation de puissances.

Une conséquence de cet équilibre est la conductivité non nulle de l'eau pure. Une faible concentration d'ions oxonium et hydroxyde est présente en solution, ce qui donne une conductivité de $\sigma = 5.5 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ (toujours à 25°C).

Ce fait a été identifié par Kohlrausch qui a découvert que l'eau même purifiée précautionneusement conduisait toujours l'électricité.

1.3 Définition du pH

Pour mesurer l'acidité d'une solution aqueuse, on évalue la quantité de protons présents en solution sous forme d'ions oxoniums. Leur concentration peut beaucoup varier en solution aqueuse. On utilise alors une échelle logarithmique, le **pH**, proposé par Sorensen en 1909.

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log\left(\gamma \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$$

Avec γ le coefficient d'activité de H_3O^+ . Il tend vers 1 pour une solution diluée.

On peut alors y écrire

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$$

On n'oublie pas d'inclure la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ car elle garanti l'absence de dimension de l'argument du logarithme.

Le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14 pour les concentrations usuelles.

Une solution est dite **neutre** si $\text{pH} = 7$, c'est le cas de l'eau pure. Une solution aqueuse est dite **acide** si son pH est **inférieur** à 7 et **basique** si son pH est **supérieur** à 7.

On peut aussi définir le pOH d'une solution comme le cologarithme de l'activité des ions hydroxydes :

$$\text{pOH} = -\log(a(\text{HO}^-))$$

Les concentrations en ions oxonium et hydroxyde ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par le produit ionique de l'eau.

On a alors :

$$K_e = a(\text{HO}^-) \times a(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14}$$

Donc :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14$$

1.4 Mesure de pH

Le pH est mesuré expérimentalement à l'aide de **deux électrodes** qui plongent dans la même solution. Cette technique associe une électrode de référence à une électrode spécifique aux protons.

Électrode spécifique : l'électrode de verre Une électrode de verre (en figure 1) est composée d'un bulbe de verre qui plonge dans la solution dont on veut connaître le pH. A l'intérieur du bulbe se trouve une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue et fixée et dans laquelle plonge un fil d'argent recouvert d'un précipité de chlorure d'argent, constituant une électrode de référence interne $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}$ permettant de mesurer le potentiel de la solution à l'intérieur du bulbe.

Cette électrode est appelée spécifique car la fine paroi de verre du bulbe est sensible à la concentration d'une espèce particulière : les ions oxoniums.



FIGURE 1 – Electrode de verre pour la mesure du pH

Électrode de référence Elle est reliée à l'autre borne du pH-mètre et est souvent une électrode au calomel saturée (électrode saturée en chlorure de potassium KCl dans lequel est placé du mercure Hg en contact avec du calomel ou chlorure mercureux Hg_2Cl_2).

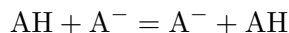
Appareil de mesure : pH-mètre Le pH-mètre n'est autre qu'un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes. On relie la différence de potentiel ΔE au pH par une relation affine :

$$\Delta E = a + b\text{pH}$$

a et b sont des grandeurs déterminées par **étalonnage** de l'appareil avec des solutions de pH connus.

Ces solutions d'étalonnage sont un exemple de **solutions tampons**, des solutions dont le pH varie peu par un ajout modéré de base ou d'acide ou par faible dilution. De manière plus générale, les solutions tampons sont utilisées pour fixer le pH d'une solution dans des études biologiques, ou pour conserver un pH fixe malgré les réactions qui pourraient se produire dans le milieu.

Elles sont souvent préparées en mélangeant un acide et sa base conjuguée de manière équimolaire. L'équilibre observé est alors :



Si on calcule le pH de la solution, on obtient :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{a(\text{A}^-)}{a(\text{AH})} \right)$$

Si $[\text{AH}] \simeq [\text{A}^-]$, alors le pH ne dépend pas des quantités d'acide et de base.

2 Force d'un acide ou d'une base

Les acides et les bases ne sont tous pas égaux : certains sont plus forts que d'autres. On choisit de les classer par rapport à l'eau prise comme référence.

2.1 Réaction avec l'eau

Certains acides réagissent avec l'eau de manière quantitative : ils transfèrent tous leurs protons. A la fin de la réaction il y a alors autant d'ions oxonium que d'acide introduit. Ces acides sont appelés **acides forts**. La base conjuguée d'un tel acide est dite **base indifférente**.

L'ion oxonium est alors l'espèce la plus acide qui puisse exister dans l'eau. En solution aqueuse, tous les acides forts ont le même comportement.

De manière identique, une **base forte** capte des protons de façon totale. Elle forme alors autant d'ions oxoniums que de quantité de base introduite. Son acide conjugué est un **acide indifférent**.

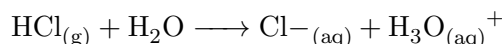
L'ion hydroxyde est alors la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. Toutes les bases fortes ont le même comportement en solution aqueuse.

Au contraire, si un acide transfère un nombre limité de protons, il est appelé **acide faible**. A l'équilibre, il y a encore une partie de l'acide non dissocié en solution. Sa base conjuguée est aussi faible : à l'équilibre, une partie de la base non dissociée est aussi présente.

Dans le cas d'un couple acide faible/base faible, l'état final est un **équilibre chimique**.

2.2 Mesure des forces relatives

Cas d'un acide fort : Il sera alors totalement dissocié dans l'eau. Prenons l'exemple de la dissociation d'acide chlorhydrique dans 1L d'eau :



On a :

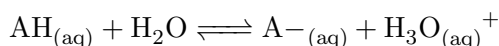
Temps (s)	HCl (mol)	Cl^- (mol)	H_3O^+ (mol)
Etat initial	0,01	0	0
Etat final	0	0,01	0,01

Si l'on utilisait dans les mêmes conditions (quantité d'acide et volume d'eau) un autre acide fort, comme l'acide nitrique HNO_3 ou l'acide sulfurique H_2SO_4 , on obtiendrait la même quantité d'ion oxonium H_3O^+ . On retrouve alors qu'il est impossible de différencier au niveau de leurs forces respectives deux acides forts.

C'est dû à l'effet **nivelant** de l'eau : l'acide le plus fort existant dans l'eau est l'ion oxonium.

On remarque que l'acide sulfurique est un diacide. Seule sa première acidité est forte dans l'eau.

Cas d'un acide faible : Il sera alors partiellement dissocié dans l'eau. C'est le cas de l'acide carbonique H_2CO_3 , de la seconde acidité de l'acide sulfurique H_2SO_4 , des acides organiques (acide acétique CH_3COOH , acide formique HCOOH ...), etc. Notons ces acides AH et leurs bases conjuguées A^- . La dissociation de AH dans l'eau donne :



On a :

Temps (s)	AH (mol)	A^- (mol)	H_3O^+ (mol)
Etat initial	n_0	0	0
Etat final	$n_0 - \xi$	ξ	ξ

En phase homogène, on note $x = \xi/V$ l'avancement volumique de la réaction avec V le volume de la solution et ξ l'avancement de la réaction. On a également $C_0 = n_0/V$.

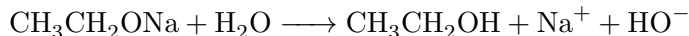
La constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide sur l'eau est notée K_A et est appelée **constante d'acidité** du couple AH/A^- . En milieu dilué, on peut assimiler les activités aux concentrations, on a alors :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \times c^\circ} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

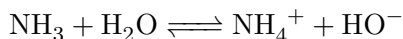
De la même manière que pour le K_e , on définit le cologarithme $\text{p}K_A = -\log K_A$ qui permet de s'affranchir des puissances.

Où α est le taux de dissociation, rapport entre le nombre de moles dissociées et le nombre de moles initial, soit $\alpha = \xi/n_0 = x/C_0$. Ainsi, plus K_A est élevé, plus x tendra vers C_0 , donc plus α tendra vers 1 et plus la dissociation de l'acide est élevée. De manière symétrique, plus un acide est dilué, plus le taux de dissociation α sera proche de 1 donc plus il sera dissocié. C'est la **loi de dilution d'Ostwald**.

Cas d'une base forte : Elle est alors totalement dissociée dans l'eau. Il n'existe pas de base plus forte que HO^- dans l'eau. On ne peut pas comparer les forces des bases fortes dans l'eau : c'est encore une conséquence de l'effet nivelant de l'eau solvant. Parmi les bases fortes, on peut citer l'hydroxyde de sodium NaOH , dont la solution aqueuse est communément appelée soude, l'hydroxyde de sodium KOH , dont la solution aqueuse est appelée potasse et l'éthanolate de sodium $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$.



Cas d'une base faible : Elle sera alors partiellement dissociée dans l'eau. C'est le cas de l'ammoniaque par exemple :

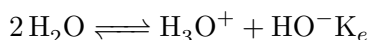
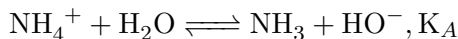


En prenant B une base faible et BH^+ son acide conjugué, on peut définir de manière symétrique au K_A , la constante de basicité K_B du couple BH^+/B . En solution diluée, elle est définie par :

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}] \times c^\circ}$$

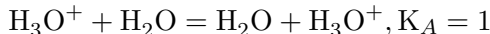
Et le cologarithme associé $\text{p}K_B = -\log K_B$

Cependant, il est plus courant de parler de constante d'acidité que de constante de basicité. On écrit alors :



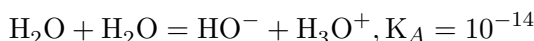
Par combinaison linéaire des équations, on a $K_B = \frac{K_e}{K_A}$ ou $\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_e$

L'effet nivelant de l'eau implique que l'on ne peut mesurer que des $\text{p}K_a$ compris entre celui du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et celui du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$. Calculons-les :



Donc $\text{p}K_A$ oxonium/eau est égal à 0.

La constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ correspond à l'équilibre :



Donc le $\text{p}K_A$ associé est de 14.

Finalement, on ne peut mesurer dans l'eau la force d'un couple acide/base que si son $\text{p}K_A$ est dans l'intervalle $[0, 14]$.

2.3 Échelle d'acidité

On cherche alors à classer les forces des acides ou des bases qui existent dans l'eau.

On définit la force d'un acide par sa facilité à céder un proton. Ainsi, plus l'équilibre de dissociation de l'acide est déplacé dans le sens direct, plus il est fort. Le cas extrême correspond à l'acide fort qui cède quantitativement son proton.

Inversement, une base est d'autant plus forte qu'elle accepte facilement un proton. L'équilibre de protonation de la base est d'autant plus déplacé dans le sens direct qu'elle est forte. Le cas extrême correspond à la base forte qui est quantitativement protonée.

On mesure quantitativement la force d'un acide (resp. d'une base) par la valeur de la constante d'acidité. Plus le $\text{p}K_A$ d'un couple est faible, plus le K_A est élevé, plus l'acide correspondant est fort et la base conjuguée est faible. Plus le $\text{p}K_A$ d'un couple est élevé, plus le $\text{p}K_B$ est faible donc plus la base est forte et l'acide conjugué est faible.

Le $\text{p}K_A$ et le $\text{p}K_B$ étant relié, on peut les utiliser de manière interchangeable. On a choisi arbitrairement de raisonner en terme de $\text{p}K_A$ et on place alors les couples à comparer sur une échelle d'acidité (en figure 2). Les bases y sont placées arbitrairement à gauche de l'axe et les acides à droite.

	pKa à 25 °C	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	15,9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
HO^-	14	H_2O
CO_3^{2-}	10,3	HCO_3^-
NH_3	9,2	NH_4^+
HCO_3^-	6,35	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
HCOO^-	3,7	HCOOH
H_2O	0	H_3O^+
NO_3^-	-1,8	HNO_3
Cl^-	-6,3	HCl

FIGURE 2 – Echelle d'acidité de couples usuels (source : site d'Alain Testanière)

3 Réactions acido-basiques

3.1 Diagrammes de prédominance

Un diagramme de prédominance est une méthode graphique pour déterminer quelle espèce d'un couple acide/base est majoritairement présente en solution en fonction du pH. Si on passe au cologarithme l'expression de la constante d'acidité d'un couple AH/A^- , on a :

$$-\log K_A = \text{pK}_A - \log \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ} = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Donc

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad (1)$$

Si on se place à $\text{pH} > \text{pK}_A$, on a alors $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$. L'espèce basique est majoritaire.

Si on se place à $\text{pH} < \text{pK}_A$, on a alors $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$. L'espèce acide est majoritaire.

On peut résumer ces résultats par un diagramme de prédominance tracé en fonction du pH (figure 3).

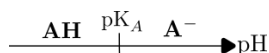


FIGURE 3 – Diagramme de prédominance

Afin d'être plus précis, on définit une espèce **prédominante** si sa concentration est au moins 10 fois supérieure à celle des autres espèces, jugées alors négligeables.

L'espèce acide AH est alors prédominante si $[\text{AH}] > 10 [\text{A}^-]$. Cette condition de concentration injectée dans l'équation 1 conduit à la condition de pH suivante :

$$\text{pH} \leq \text{pK}_A - 1$$

On a de manière symétrique la base prédominante dès que $\text{pH} \geq \text{pK}_A + 1$.

Dans l'intervalle $[\text{pK}_A - 1, \text{pK}_A + 1]$, on ne peut pas négliger une des deux formes acido-basique car elles coexistent.

3.2 Prédiction du sens d'échange des protons

Dans une réaction acido-basique, on a transfert de protons H^+ . Ce transfert a lieu de l'acide le plus fort (le plus donneur de protons) vers la base la plus forte (la plus acceptrice de protons).

Envisageons la réaction d'une base A_1^- avec un acide A_2H dont les couples sont placés sur l'échelle d'acidité suivante.

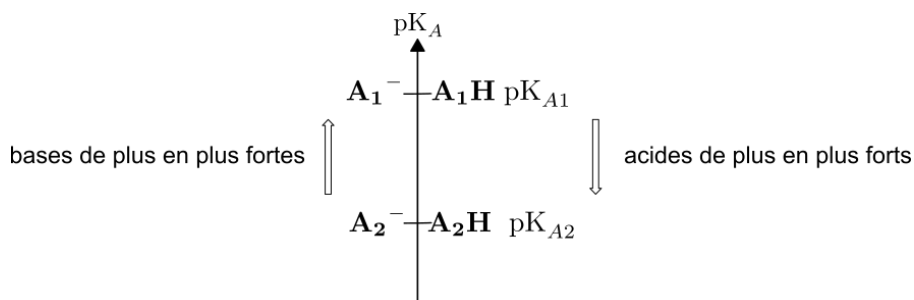
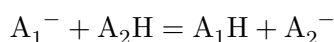


FIGURE 4 – Classement des couples

La réaction obtenue est :

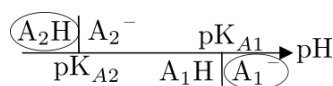


Pour juger quantitativement du caractère favorable de la réaction, on calcule la constante d'équilibre associée :

$$K_T^\circ = \frac{[\text{A}_1\text{H}][\text{A}_2^-]}{[\text{A}_1^-][\text{A}_2\text{H}]} = \frac{[\text{A}_1\text{H}]}{[\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}_2\text{H}]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{\text{pK}_{A1} - \text{pK}_{A2}}$$

Dans le cas présenté en figure 4 où $\text{pK}_{A1} > \text{pK}_{A2}$, si l'état initial est un mélange équimolaire de la base A_1^- avec l'acide A_2H , on a $K_T > 1$ donc l'échange est en faveur des produits.

On aurait pu arriver à cette conclusion à l'aide de la superposition des diagrammes de prédominance des deux couples, présenté en figure 5.


 FIGURE 5 – Diagramme de prédominance des couples $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$

Il n'est pas possible de trouver un domaine de pH où les espèces mises en présence, entourées, sont majoritaires. Leurs domaines de prédominance sont dits **disjoints**. Il est en revanche possible de trouver un domaine de pH où les produits sont majoritaire. On a alors une réaction spontanée qui produit les espèces qui peuvent coexister sur un domaine conjoint.

4 Détermination de l'état final d'équilibre

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse en partant des conditions initiales peut être délicat.

4.1 Méthode analytique

La première méthode la plus directe pour calculer les concentrations des espèces après une réaction acide-base consiste à écrire les équations liant les concentrations à l'équilibre :

- la constante d'équilibre de chaque équilibre chimique.
- la conservation de la charge : une solution électriquement neutre doit le rester, ce qui conduit à l'égalité des charges positives et négatives.
- la conservation de la matière qui donne la conservation de chaque espèce sous toutes ses formes acido basiques

On forme alors un système d'équation qui devient rapidement complexe à résoudre à la main et réservé aux logiciels de simulation informatique.

4.2 Méthode de la réaction prépondérante (RP)

Toutes les réactions ayant lieu n'ont pas le même impact sur les concentrations. La méthode de la réaction prépondérante se base alors sur les réactions de constante d'équilibre élevée dites prépondérantes. Le but de la méthode est de se ramener à un système simple de même état final que le système complexe étudié.

La **réaction prépondérante** est la réaction qui modifie de manière la plus significative l'état du système. C'est la réaction avec l'avancement volumique ($x = \frac{\xi}{V}$) le plus grand. En pratique, c'est souvent la réaction engageant le meilleur acide et la meilleure base introduite initialement, donc de plus grand K .

Parmi les réaction prépondérantes, on distingue les **réactions prépondérantes quantitatives** (RPQ) pour lesquelles la constante d'équilibre $K_T^\circ > 1$ et les réaction prépondérantes pour lesquelles $K_T^\circ \leq 1$ qui sont alors qualifiées d'**équilibres de contrôle** (EC).

On appelle **solution équivalente** au système initial toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle. Il s'agit de systèmes fictifs plus simples servant d'étapes de raisonnement.

Pour mettre en oeuvre la méthode, il faut :

1. Faire le bilan des espèces acido-basique introduites et placer les couples correspondants sur une échelle d'acidité en entourant les espèces introduites. Ne pas oublier les couples de l'eau car étant le solvant, elle est présente en grande quantité.
2. Proposer la première **réaction prépondérante** entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. Si c'est une réaction prépondérante quantitative, on fait l'hypothèse qu'elle est totale : elle aboutit à la disparition complète du réactif limitant. Un nouveau système chimique apparaît : c'est une **solution équivalente** au système initial.
3. Prendre cette solution équivalente comme nouveau système initial. Chercher une nouvelle **réaction prépondérante quantitative**, ce qui aboutit à une nouvelle solution équivalente.
4. Répéter l'étape 3 jusqu'à épuisement des réactions prépondérantes quantitatives. On aboutit alors à une réaction prépondérante non quantitative, donc un **équilibre de contrôle**.
5. Réaliser un bilan de matière sur la dernière réaction pour déterminer l'état final d'équilibre du système.

Prenons l'exemple de la réaction de l'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration initiale $C_{0,1} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ et de l'ammonique NH_3 de concentration initiale $C_{0,2} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Déterminons la composition de l'état final du système en sachant que $\text{p}K_{A2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $\text{p}K_{A1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

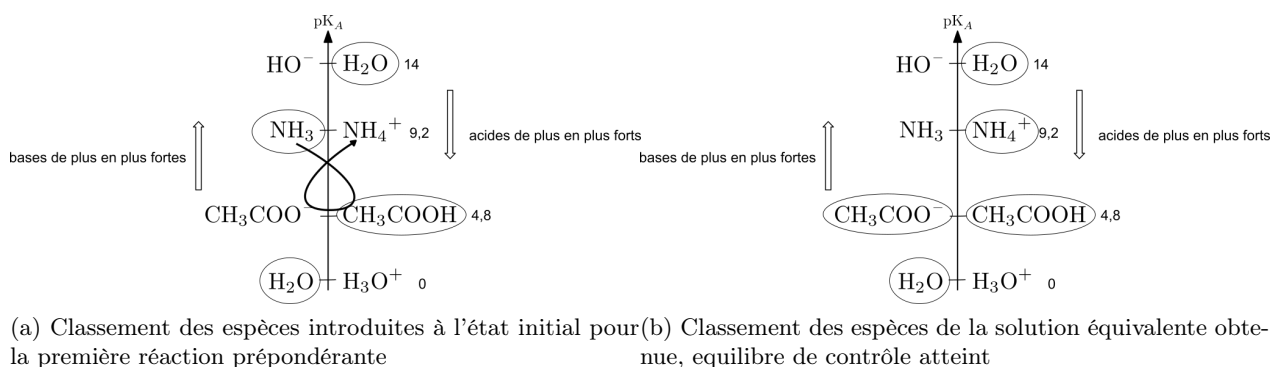
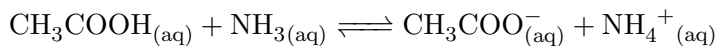


FIGURE 6 – Classement des espèces

- On place les couples engagés sur l'échelle d'acidité et on entoure les espèces présentes (Figure 6 a). La base la plus forte en présence est l'ammoniaque NH_3 et l'acide le plus fort est l'acide

éthanoïque CH_3COOH . On envisage alors une réaction prépondérante entre ces deux espèces (on applique alors ce que l'on appelle la "règle du gamma")



La valeur numérique de la constante associée est :

$$K_T^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{4,4}$$

Donc $K_T^\circ > 10^4 \gg 1$, c'est une réaction prépondérante quantitative.

On aurait pu deviner le sens de déplacement de l'équilibre par le tracé du diagramme de prédominance des deux couples en figure 7 : l'ammoniaque NH_3 et l'acide éthanoïque CH_3COOH ne possèdent pas de domaine de pH de prédominance joint.

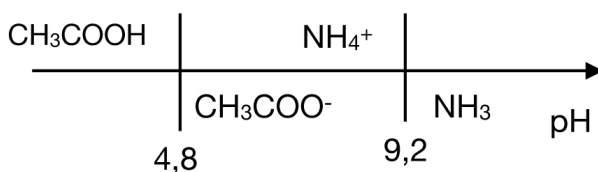
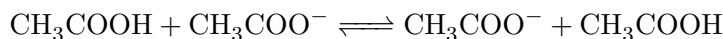


FIGURE 7 – Diagramme de prédominance des couples de l'ammoniaque NH_3 et de l'acide éthanoïque CH_3COOH

- La prise en compte de cette réaction totale conduit à la disparition complète de l'ammoniaque, réactif limitant. La solution équivalente obtenue contient l'ion ammonium NH_4^+ , l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'ion éthanoate CH_3COO^- . Le bilan d'espèce est proposé en figure 6 b. Le système est pris comme nouveau système initial, il n'y a plus de réaction prépondérante quantitative, l'équilibre de contrôle choisi est celui de plus forte constante d'équilibre engageant l'acide le plus fort et la base la plus forte en présence :



de constante d'équilibre $K_{A1} = 10^{-4,8} \ll 1$. Cet équilibre ne modifie pas les concentrations en présence, les concentrations à l'état final de la solution sont $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

5 Titrages acido-basiques

5.1 Généralités

Un **titrage** est une méthode de dosage destructive : elle permet de mesurer la quantité de matière de l'espèce à doser en la consommant. Pour cela, on doit utiliser une **réaction support** du titrage **unique**, **totale** et **rapide**.

Il existe plusieurs méthodes de titrages selon les caractéristiques de la réaction consommant l'espèce à doser :

- On parle de **titrage direct** si la réaction est totale, unique et rapide. Elle est alors appelée **réaction de titrage**. par exemple $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$
- Si la réaction est totale, unique mais lente, on ne peut pas l'utiliser comme réaction support du titrage et on doit l'associer à une autre réaction qui elle, sera rapide :

- En ajoutant un autre réactif en excès qui réagit avec l'espèce à titrer. Le produit de cette réaction est alors titré. Il s'agit alors d'un **titrage indirect**. Par exemple, titrer les ions hypochlorite de l'eau de Javel par les ions thiosulfate est lent. On fait alors réagir l'eau de Javel avec des ions iodure en excès, puis on titre le diiode formé par le thiosulfate.
- En ajoutant un autre réactif en excès connu qui réagit avec l'espèce à titrer. On titre ensuite l'excès de réactif introduit. C'est un **titrage en retour**. Par exemple, on fait réagir un excès d'ions permanganate avec l'éthanol pour le titrer. On titre l'excès d'ions permanganate par des ions fer (II)

Dans toutes ces méthodes de titrage, on recherche l'**équivalence du titrage** : le moment où tous les réactifs ont été introduits en proportion stoechiométriques. Pour ça, on mesure le **volume équivalent** de solution titrante introduite pour atteindre l'équivalence.

Le dispositif expérimental du titrage est présenté en figure 8.

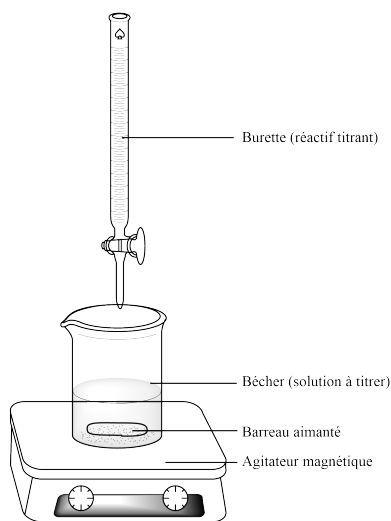


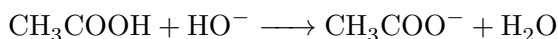
FIGURE 8 – Dispositif expérimental du titrage

5.2 Suivi d'un titrage

Pour déterminer le point équivalent du titrage, on doit être en mesure de suivre les espèces dans le milieu. Dans le cas des titrages acido-basiques, on peut réaliser un suivi **pH-métrique**, **conductimétrique** et/ou **colorimétrique**.

L'équivalence est un point théorique, les méthodes de suivi permettent de mesurer un point réel : le **point de fin de titrage**, indiqué par la modification brusque d'une propriété physico-chimique de la solution. On fait l'hypothèse que le point de fin de titrage et le point d'équivalence sont confondus.

Etudions le dosage d'un volume V_A d'acide éthanóique CH_3COOH de concentration C_A inconnue par l'hydroxyde de sodium NaOH de concentration C_B . L'équation support du titrage est :



, de constante d'équilibre $K_T^\circ = 1.6 \times 10^9$.

On peut écrire les quantités de matières au cours du temps avec le tableau de matière :

Espèces	CH_3COOH	HO^-	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}$	CH_3COO^-
Etat initial	$C_A V_A$	0	Solvant	0
Avant équivalence	$C_A V_A - C_B V_B$	0	Solvant	$C_B V_B$
A l'équivalence	0	0	Solvant	$C_{B,eq} V_{B,eq}$
Après équivalence	0	$C_B V_B - C_A V_A$	Solvant	$C_B V_{B,eq}$

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques donc $C_A V_A = C_B V_{B,eq}$. A partir de la connaissance de $V_{B,eq}$ on peut alors remonter à la concentration initiale en acide.

5.2.1 Suivi pH-métrique

Lorsque l'on suit le pH de la solution au cours du titrage on obtient la courbe de la figure 9.

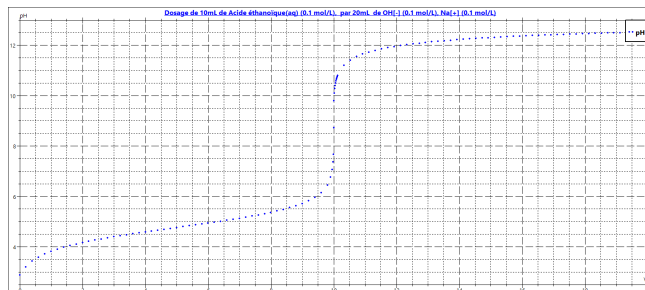
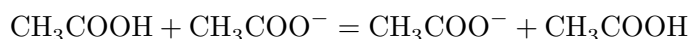


FIGURE 9 – Modélisation du suivi pH-métrique du titrage de l'acide éthanoïque par la soude

Avant l'équivalence : On a un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée donc le pH et les concentrations sont déterminées par l'équilibre de contrôle.



On remarque qu'à la demi-équivalence, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ donc $\text{pH} = \text{pK}_A$ de l'acide éthanoïque. La demi-équivalence est repérée par un point d'inflexion.

A l'équivalence : le pH est celui d'une solution d'acétate de concentration $c_0 = C_B V_{B,eq} / (V_A + V_{B,eq})$. Le pH est alors basique (>7).

Après l'équivalence : le pH est imposé par le réactif basique que l'on rajoute dans le milieu. Il vaut $\text{pH} = \text{pK}_e + \log((C_B V_B - C_A V_A) / (V_A + V_B))$

Le titrage peut-être suivi par pHmétrie (cf figure 4 : un saut de pH permet alors de distinguer l'équivalence et de remonter à la valeur du pH à l'équivalence et du volume équivalent).

La position du volume équivalent est déterminé sur la courbe à partir de deux méthodes.

La première est l'utilisation de la courbe dérivée. En effet, on constate une inflexion de la courbe de titrage qui correspond à un maximum sur la courbe dérivée. Il faut en revanche avoir assez de points autour du volume équivalent pour obtenir cette donnée avec précision, ce qui n'est pas toujours facile vu l'augmentation brutale du pH dans cette zone.

La deuxième est la méthode dite des tangentes. Si cette méthode plus simple, qui s'appuie sur la détermination des tangentes à la courbe avant et après saut de pH puis de tracer un parallèle à équidistance des deux premières, paraît séduisante, cette méthode est d'une part entachée d'erreur car dépendante de l'expérimentateur, mais aussi uniquement valable pour une courbe symétrique donc avec des stoechiométrie 1 :1, si la dilution est négligeable et si les concentrations de titrant et titré sont égales ! C'est pourquoi, elle permet d'avoir une idée du point d'équivalence mais doit être complétée.

5.2.2 Suivi colorimétrique

Ce saut de pH peut être mis en évidence grâce à un **indicateur coloré**. Il s'agit d'une espèce chimique qui existe sous une ou plusieurs formes acido-basiques de couleurs différentes. La zone de pH où deux de ses formes cohabitent est appelée **zone de virage**. D'après la discussion sur les domaines de prédominances précédente, on définit la zone de virage comme l'intervalle $[\text{pK}_A - 1; \text{pK}_A + 1]$. En dehors

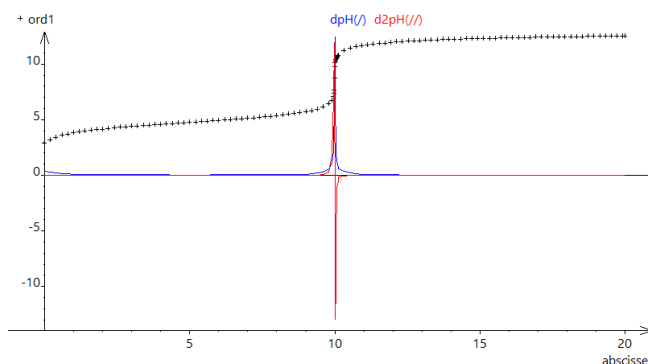


FIGURE 10 – Modélisation de la dérivée première (bleue) et de la dérivée seconde (rouge) du suivi pH-métrique du titrage de l'acide éthanoïque par la soude

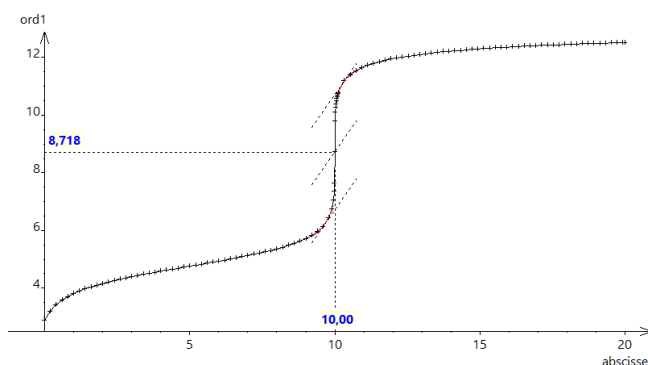


FIGURE 11 – Méthode des tangentes sur le suivi pH-métrique du titrage de l'acide éthanoïque par la soude

de la zone de virage, une des formes acido-basiques prédomine et on a alors une couleur définie dans la solution.

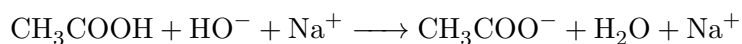
On choisit alors un indicateur coloré dont la zone de virage correspond au pH d'équivalence. Du fait de l'étendue de la zone de virage, la méthode colorimétrique n'est adaptée qu'à des titrages dont le saut de pH est plus grand que 2 unités. L'indicateur ne doit pas avoir d'incidence sur le pH de la solution dans laquelle il est introduit, on en utilise alors la plus petite quantité possible pour voir une coloration.

Voici quelques exemples d'indicateurs colorés :

Indicateur de pH	pKA associé	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
Phénolphtaléine	9.4	8.4-10	Incolore	Rose vif
Rouge de phénol	8	6.6-8.4	Jaune	Rouge
Bleu de bromothymol	7.0	6.0-7.6	Jaune	Bleu
Rouge de méthyle	5.0	4.2-6.2	Rouge	Jaune
Vert de bromocrésol	4.9	3.8-5.4	Jaune	Bleu
Héliantine	3.7	3.1-4.4	Rouge	Jaune

5.2.3 Suivi conductimétrique

L'avancement de la réaction acido-basique modifie les concentrations d'espèces chargées donc de la conductivité de la réaction. Réécrivons la réaction support du titrage en n'oubliant pas les contre-ions ! On a ici les ions Na^+ spectateurs apportés par la soude.



On peut écrire les quantités de matières au cours du temps avec le tableau de matière :

Espèces	CH ₃ COOH	Na ⁺	HO ⁻	→ H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	Na ⁺
Etat initial	C _A V _A	0	0	Solvant	0	0
Avant équivalence	C _A V _A - C _B V _B	C _B V _B	0	Solvant	C _B V _B	C _B V _B
A l'équivalence	0	C _B V _{B,eq}	0	Solvant	C _{B,eq} V _{B,eq}	C _B V _{B,eq}
Après équivalence	0	C _B V _B	C _B V _B - C _A V _A	Solvant	C _B V _{B,eq}	C _B V _B

Avant l'équivalence : la conductivité de la solution est due à la formation des anions éthanoate en plus de de l'apport d'ions sodium (formule non démontrée) :

$$\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ) \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

Après l'équivalence : la soude est ajoutée sans réagir, il y a donc ajout à la fois d'ions sodium et d'ions hydroxyde aux ions déjà formés ou ajoutés jusqu'à l'équivalence :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^\circ \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

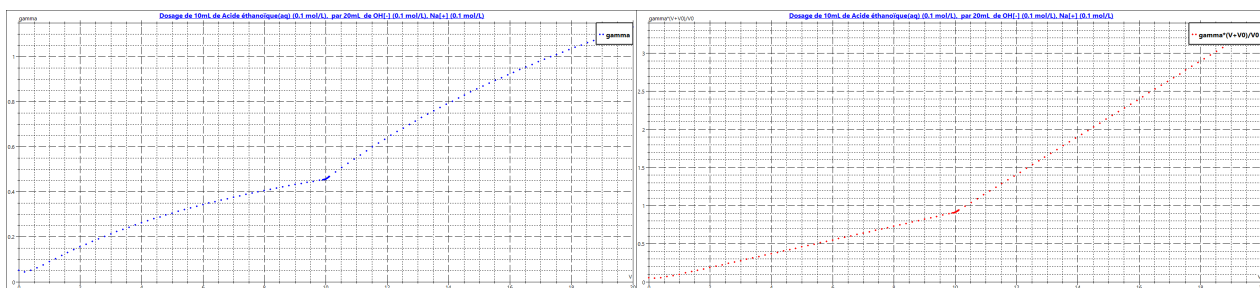
La conductivité ionique molaire limite des ions hydroxyde est très supérieures aux autres ions en solutions et semblable à celle des ions oxoniums du fait de leur déplacement particulier en solution.

L'évolution de la conductivité change donc de régime à l'équivalence (cf figure 12 (a)). On aimerait modéliser chacun des régimes avec des droites, afin de pouvoir réaliser des régressions linéaires et repérer l'équivalence à la rupture de pente.

On corrige alors la dilution en traçant la conductivité corrigée

$$\sigma_{\text{corr}} = \sigma \frac{V_A + V_B}{V_A}$$

en figure 12 (b).



(a) Tracé de la conductivité non corrigée en fonction du volume de solution titrante ajoutée

(b) Tracé de la conductivité corrigée en fonction du volume de solution titrante ajoutée

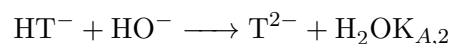
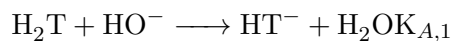
FIGURE 12 – Suivi conductimétrique

5.3 Titrage de polyacides ou de mélange d'acide

Lors que l'on doit doser un mélange d'acides ou de bases (ou bien lors d'un titrage d'un polyacide ou polybase) il est important de savoir si les espèces peuvent être traitées séparément ou si on doit prendre en compte le mélange. Les titrages des espèces sont alors [successifs](#) ou [simultanés](#).

Dans le premier cas, on observera un saut de pH par espèce titrée dans le milieu, alors que dans le deuxième, il n'y aura qu'un saut de pH correspondant à la titration de plusieurs espèces acido-basiques en même temps. Nous cherchons alors un critère pour discriminer ces deux cas.

Prenons l'exemple de l'acide tartrique que l'on notera H₂T, titré par de la soude. Les deux équations supports sont a priori :



On dit que deux titrages sont successifs si la deuxième réaction de titrage n'est pas avancée à plus de 1% alors que la première a été réalisée à 99%. La traduction mathématique de ces conditions est :

$$[\text{H}_2\text{T}] \simeq \frac{1}{100}[\text{TH}^-] \text{ et } [\text{T}^{2-}] < \frac{1}{100}[\text{TH}^-]$$

Ce qui donne sur $K_{A,1}/K_{A,2}$ la condition suivante :

$$\frac{K_{A,1}}{K_{A,2}} = \frac{[\text{TH}^-][\text{TH}^-]}{[\text{H}_2\text{T}][\text{T}^{2-}]} > 10^4$$

On retiendra qu'il faut une différence de pKa supérieure à 4 pour avoir un titrage successif où chaque espèce est titrée séparément des autres. Dans le cas contraire, plusieurs espèces réagissent en même temps. Il faudra alors adapter l'équation support du titrage.