



Fiche : Acides bases

Table des matières

1	Introduction	1
2	Généralités autour de l'équilibre acido-basiques	2
2.1	Définitions et préliminaires	2
2.2	Le couple acide-base	2
2.3	Le pH d'une solution	3
3	Les réactions acido-basiques	4
3.1	Force des acides et prévision d'une réaction acido basique	4
3.2	Composition d'une solution à un pH donné	4
3.2.1	Prédominance et majorité	4
3.2.2	Diagramme de prédominance (DP)	5
3.2.3	Diagrammes de distribution	6
4	Méthode de la réaction prépondérante	6
4.1	Principe de la méthode	7
4.2	Mise en oeuvre de la méthode	7
4.3	Les différentes hypothèses (à venir)	7
5	Les solutions tampons	7
6	Titrages acido-basiques	9
6.1	Généralités sur les titrages	9
6.2	Retour sur les titrages acides-bases	10
6.2.1	Titrages acide fort base forte	10
6.2.2	Titrage d'un acide faible par une base forte	11
6.3	Indicateur coloré	12
7	Méthode de Gran	12
8	Conclusion	12

1 Introduction

Cette fiche a pour objectif de traiter les différents aspects d'un cours sur les acides et les bases. Attention, ce cours doit être mis au niveau L1 et pas PCSI ou autre. En effet, plusieurs aspects dont la méthode de la réaction prépondérante ne sont plus abordés. Les réactions acido-basiques commencent à être abordées en Terminale avec notamment les définitions d'un acide et d'une base.

Les équilibres acido-basiques sont fondamentaux en chimie parce qu'on les retrouve à tous les niveaux. En chimie organique ils interviennent très souvent pendant les réactions avec des buts différents. Les réactions acido-basiques sont également très importantes au sein du corps humain. Ainsi il n'est pas possible d'envisager la poursuite d'étude de chimie sans comprendre cela.

| **Source** – Fosset PCSI, Cours prépa BCPST

2 Généralités autour de l'équilibre acido-basiques

2.1 Définitions et préliminaires

On peut définir l'acidité comme elle a été définie par Bronsted en 1923.

| **Définition – Acide** : espèces capables de céder un ou plusieurs protons

| **Définition – Base** : espèces capables d'accepter un ou plusieurs protons

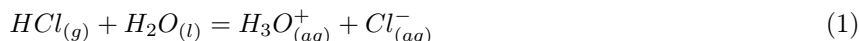
Encart – En plus de ces définitions, deux autres définitions d'un acide peuvent être données. C'est une autre définition donnée par Lewis.

| **Définition – Acide** : entité chimique dont un des atomes la constituant possède une lacune électronique, ou case quantique vide, ce qui la rend susceptible d'accepter un doublet d'électrons, et donc de créer une liaison covalente avec une base de Lewis (donneuse de doublet électronique provenant d'un doublet non liant)

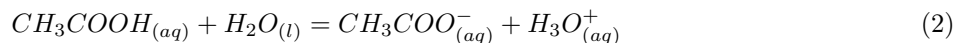
Dans ce cas-là, la réaction acido-basique est simplement une réaction de complexation. Ce sont deux manières différentes de voir les choses. Les deux permettent de faire diminuer le pH d'une solution.

Un acide est appelé **acide fort** lorsque la dissolution dans l'eau d'un composé fournit des protons de façon totale. Au contraire, lorsque cette dissolution s'accompagne d'un transfert limité de protons, il s'agit d'un **acide faible**. On définit de la même façon une **base forte** et **base faible**

| **Exemple** – Prenons le cas du chlorure d'hydrogène HCl :



Le HCl n'est plus présent à la fin, cette molécule n'existe pas en solution. A l'inverse, si on prend le cas de l'acide éthanöique :



A l'état final, on observe un équilibre entre les deux formes, c'est donc un acide faible.

A l'inverse, on peut prendre le cas de $C_2H_5O^-$ qui est une base forte et NH_3 qui est une base faible.

2.2 Le couple acide-base

Toute réaction acido-basique est interprétée comme un transfert de proton H^+ entre un donneur de celui et un accepteur. Ainsi par action de l'eau sur un acide faible noté AH survient l'échange :



On écrit un couple acide-base comme suit : $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$. On définit la constante d'équilibre de cette réaction que l'on appelle **constante d'acidité** ou K_A :

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (4)$$

Et donc :

$$pK_A = -\log(K_A) \quad (5)$$

On peut définir les mêmes notions pour les réactions basiques :

$$K_B = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]} \quad (6)$$

et :

$$pK_B = -\log(K_B) \quad (7)$$

Certaines espèces présentent les deux propriétés, on les appelle **ampholyte**

Définition – Ampholyte : est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et pouvant jouer à la fois le rôle d'acide et de base.

Exemple – Par exemple, l'eau solvant a à la fois des propriétés acides (couple H_2O/HO^-) et des propriétés basiques (couple H_3O^+/H_2O). Le proton n'existe pas à l'état libre dans un solvant.

L'équilibre associé aux couples de l'eau porte un nom particulier : **l'autoprotolyse de l'eau**. La conductivité non nulle de l'eau pure permet de mettre en évidence la présence d'ions ; les ions du solvant. Leur origine réside dans le caractère amphotère du solvant. L'équation associée est :



La constante d'équilibre correspondante est le **produit ionique** de l'eau.

$$K_e(T) = \frac{[H_3O^+]_{(eq)}[HO^-]_{(eq)}}{c^0} \quad (9)$$

A 25C, on mesure $[H_3O^+]_{(eq)} = [HO^-]_{(eq)} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. D'où $K_e(25C) = 10^{-14}$. Dans le sens inverse la réaction est quasi totale.

On peut remarquer que les constantes K_A et K_B ne sont pas indépendantes :

$$K_A K_B = [H_3O^+][HO^-] = K_e = 10^{-14} \quad (10)$$

Ce qui donne par passage au logarithme :

$$pK_A + pK_B = pK_e = 14 \quad (11)$$

2.3 Le pH d'une solution

Encart – Ce qui est présenté ici c'est l'acidité dans une solution aqueuse. En milieu organique on ne peut pas définir comme ceci le pH. On ne peut pas prendre le pH avec du papier pH ou un pH-mètre. Dans certains solvants comme le DMSO, on peut définir l'autoprotolyse du solvant. Il faut qu'il puisse avoir un échange de protons.

On définit en solution le pH comme étant :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right) \quad (12)$$

Avec $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi on a également :

$$[H_3O^+] = c^0 \cdot 10^{-pH} \quad (13)$$

On définit de la même manière le pOH et son lien à la concentration en $[HO^-]$.

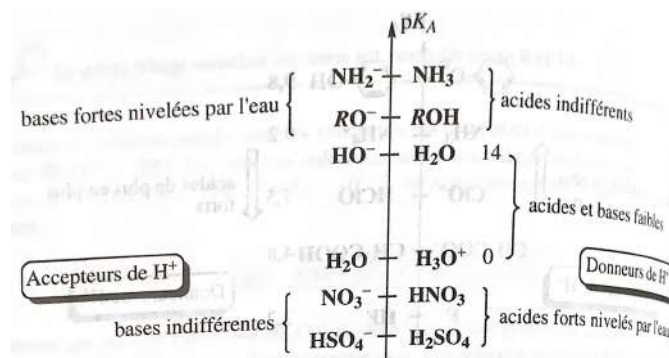


FIGURE 1 – Echelle des couples acido-basiques

3 Les réactions acido-basiques

3.1 Force des acides et prévision d'une réaction acido basique

On a déjà vu qu'il y avait des acides forts et faibles. On peut maintenant, après avoir introduit les pK_A les classer. On introduit une échelle des couples acido-basiques dans la Fig. 1.

Afin de juger du caractère favorable de la réaction, calculons la **constante d'équilibre** associée à l'échange de proton H^+ en notant qu'il est toujours possible d'exprimer la constante d'équilibre relative à un transfert de proton H^+ à partir des constantes d'acidité K_A des couples acido-basiques engagés. Pour une réaction mettant en jeu les couples : A_1H/A_1^- , A_2H/A_2^- . La réaction associée serait :



La constante d'équilibre associée est :

$$K_T^0 = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_1^-][A_2H]} \quad (15)$$

On multiplie tout par la concentration en acide.

$$K_T^0 = \frac{[A_1H]}{[A_1^-][H_3O^+]} \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]} = \frac{K_{A_2}}{K_{A_1}} = 10^{(pK_{A_1} - pK_{A_2})} \quad (16)$$

Deux cas de présentent à nous :

- $K_T^0 > 1$: la réaction dans le sens direct est quasi-totale ; on parle de réaction **quantitative**
- $K_T^0 < 1$: c'est la réaction dans le sens inverse qui est quasi-totale et quantitative.

Remarque — Il peut être intéressant d'exhiber un exemple où c'est favorisé thermodynamiquement mais que la réaction est très lente. Le caractère favorisé ou non de la réaction ne donne aucune information sur la faisabilité de la réaction.

Encart — Règle du gamma : une règle permettant de prévoir la faisabilité d'une réaction. On repère les réactifs présents à l'instant initial. Si on peut tracer un gamma dans le bon sens, K sera supérieur à 1, sinon K sera inférieure à 1.

3.2 Composition d'une solution à un pH donné

3.2.1 Prédominance et majorité

On dit que :

- **A** *prédomine* sur **B** lorsque $[A] > [B]$
- **A** est *majoritaire* lorsque $[A] \gg [B]$. Suivant le degré de précision souhaité, on peut fixer arbitrairement ce rapport à 10, 100 ou plus. Pour nos calculs de pH, un rapport de 10 est suffisant. On a donc $[A] > 10[B]$

3.2.2 Diagramme de prédominance (DP)

Ions de l'eau

Une solution est qualifiée de granchement acide quand les ions oxoniums sont **majoritaire** devant les ions hydroxyde :

$$h \geq 10\omega \quad (17)$$

Or, $\omega = \frac{K_e}{h}$ d'où :

$$h^2 \geq 10 K_e \quad (18)$$

Il vient :

$$2pH \leq pK_e - 1 \quad (19)$$

Soit :

$$pH \leq 6.5 \quad (20)$$

On peut faire pareil pour une solution basique.

Définition – Diagramme de prédominance : c'est un axe *horizontal* gradué en pH permettant de représenter les domaines de prédominance et de majorité des différentes espèces acido-basiques. Il permet de prévoir qualitativement la composition d'une solution à pH donné et de vérifier la cohérence des calculs de pH (voir Fig.2)

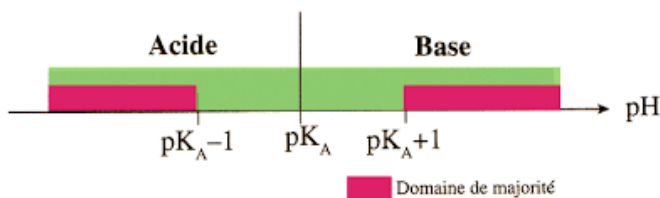


FIGURE 2 – Diagramme de prédominance d'un acide et d'une base

Monoacide et monobase

De la formule du K_A :

$$K_A = \frac{[A^-]_{(eq)}[H_3O^+]_{(eq)}}{[AH]_{(eq)}} \quad (21)$$

En passant au logarithme on tire :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{(eq)}}{[AH]_{(eq)}}\right)$$

Cette relation est également appelée formule de **Hendersen**. Elle permet de trouver les domaines de prédominance et de majorité.

- AH prédominant $\leftrightarrow$ logarithme positif $\leftrightarrow pH < pK_a$
- A^- prédominant $\leftrightarrow$ logarithme négatif $\leftrightarrow pH > pK_a$
- AH majoritaire $\leftrightarrow$ logarithme $\leq -1 \leftrightarrow pH < pK_a - 1$
- A^- majoritaire $\leftrightarrow$ logarithme $\geq +1 \leftrightarrow pH > pK_a + 1$

polyacide et polybase

On applique les mêmes raisonnements avec les constantes d'acidité successives.

Remarque –

- pour que le domaine de majorité de l'ampholyte existe, il faut que $\Delta pK > 2$
- une solution n'est stable que si les espèces prédominantes de cette solution ont un domaine de prédominance commun. Si les domaines sont disjoints, la solution est le siège d'une réaction acido-basique.

3.2.3 Diagrammes de distribution

Le coefficient de distribution de l'espèce A_i , souvent noté α_i est défini comme le rapport de la concentration de cette espèce à la concentration totale C_0 en espèces dissoutes.

$$\alpha_i = \frac{[A_i]}{C_0} \quad (22)$$

On le ramène au pourcentage de l'espèce A_i dans la solution à pH donné. Le diagramme de distribution est une représentation graphique des α_i en fonction du pH.

Exemple – Prenons le cas de l'acide éthanóïque AcOH en solution dans l'eau. En appliquant la conservation de la matière.

$$C_0 = [AcOH] + [AcO^-] \quad (23)$$

On a donc :

$$\alpha_1 = \frac{[AcOH]}{C_0} \quad (24)$$

$$\alpha_2 = \frac{[AcO^-]}{C_0} \quad (25)$$

Avec :

$$\sum \alpha_i = 1 \quad (26)$$

On réécrit C_0 :

$$C_0 = [AcOH]\left(1 + \frac{[AcO^-]}{[AcOH]}\right) = [AcOH]\left(1 + \frac{K_A}{h}\right) = [AcO^-]\left(1 + \frac{h}{K_A}\right) \quad (27)$$

D'où les coefficients de distribution en fonction de h :

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{h}} \quad (28)$$

et :

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 + \frac{h}{K_A}} \quad (29)$$

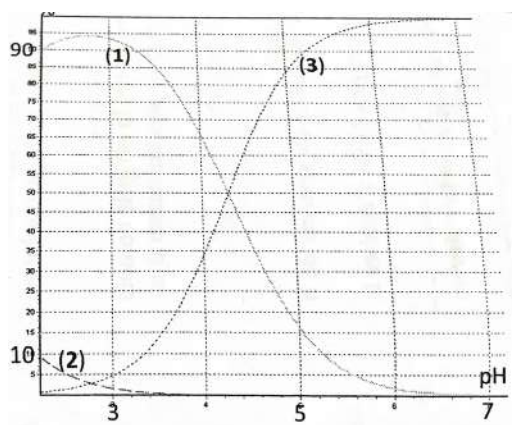


FIGURE 3 – Diagramme de distribution

A l'intersection (voir Fig. 3 on est à $\text{pH} = \text{pK}_A$. Il est très simple de faire des modélisations python sur cela.

4 Méthode de la réaction prépondérante

L'objectif derrière cette méthode est de réussir de calculer le pH d'une solution comprenant plusieurs espèces acido-basiques à l'équilibre. Il faut donc trouver des équations permettant de trouver les inconnues et remonter

au pH. Les équations découlent de la conservation de la matière, de l'électroneutralité ou encore des constantes thermodynamiques. On peut résoudre en utilisant soit des méthodes numériques, soit en simplifiant le problème avec la méthode de la RP.

4.1 Principe de la méthode

Cette méthode utilise le chemin fictif où l'acide le plus fort présent dans la solution réagit d'abord avec la base la plus forte présente.

On classe dans cette méthodes 3 types de réactions :

- La **RPQ** (réaction prépondérante quantitative) avec $K > 1$ qui permet d'accéder au système équivalent et à la RPP.
- La **RPP** (réaction prépondérante principale) avec $K \leq 1$ qui donne accès au pH, aux concentrations.
- La **RPS** (réaction prépondérante secondaire) avec $K < 1$ qui correspond aux autres réactions qui ne sont pas RPP mais qui engagent des espèces communes à la RPP. Elle donne accès aux concentrations des espèces ultraminoritaires. On les négligera souvent

4.2 Mise en oeuvre de la méthode

Pour réaliser cette méthode on suit une série d'étape :

1. On *identifie* les espèces acides et basiques présentes dans le milieu et on les place sur une échelle de pK_A .
2. On *identifie* l'acide le plus fort et la base la plus forte parmi les espèces recensées.
3. On écrit la réaction de l'acide le plus fort présent avec la base la plus forte présente et on calcule K .
 - $K > 1$: la réaction est la **RPQ** que l'on suppose totale. On obtient un nouveau système où le réactif limitant de la **RPQ** est entièrement consommé.
 - On cherche la nouvelle RP jusqu'à ne plus avoir de RPQ.
 - $K \leq 1$: il s'agit de la RPP. Les autres sont la RPS.
4. On *néglige* alors la ou les RPS en supposant que la RPP fixe seule les concentrations à l'équilibre.
5. On exploite le **tableau d'avancement volumique** de la RPP, en utilisant éventuellement des hypothèses et on déduit le pH
6. **On vérifie les hypothèses.**

Remarque — On négligera toujours la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Cette hypothèse sera vérifiée si le pH trouvé ne se situe pas entre 6.5 et 7.5. Il faut vérifier que la réaction ne modifie pas la composition du système prévue par la RPP.

La Fig. 4 reprend le chemin pour arriver à déterminer le pH d'une solution.

4.3 Les différentes hypothèses (à venir)

5 Les solutions tampons

Certaines solutions présentent des propriétés particulières par rapport aux réactions acide-bases. On peut remarquer que dans certains cas, on remarque que l'ajout d'acide ou de base dans une solution modifie peu le pH. On parle alors de solution tampon.

Définition — **Solution tampon** : solution dont le pH varie peu par dilution modérée et par ajout modéré d'acide ou de base (mêmes forts). Si la solution ne présente qu'une seule des deux propriétés, solution appelée pseudo-tampon

Ce sont souvent des solutions composés d'un mélange d'un acide et d'une base conjuguée. On peut définir le pouvoir tampon d'une telle solution. Ces mélanges peuvent être utilisés dans différents cas :

- synthèse organique
- étalonnage pH-mètre
- étude cinétique
- électrophorèse

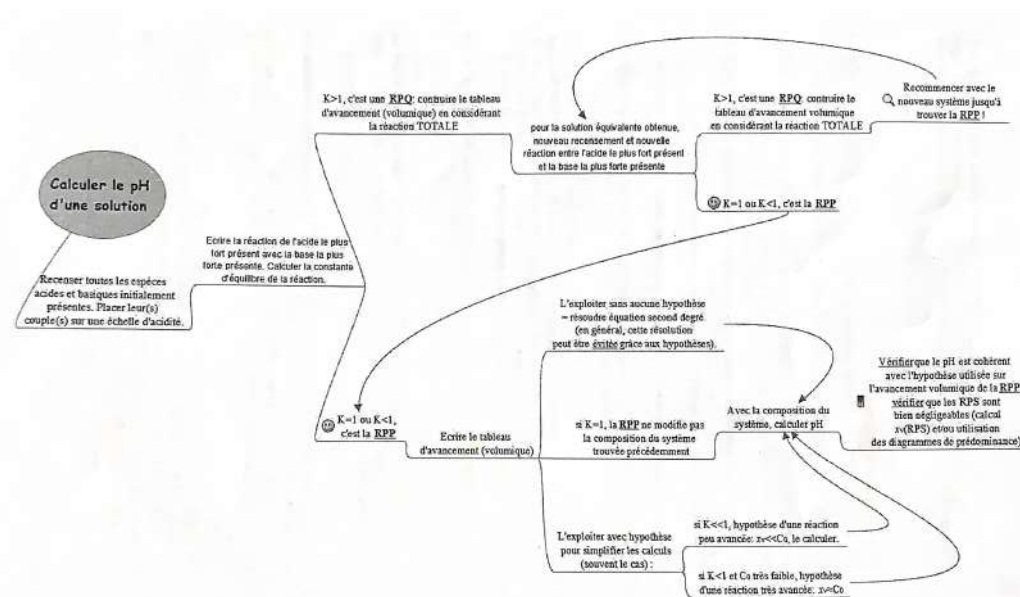


FIGURE 4 – Organigramme de détermination du pH

— liquides biologiques

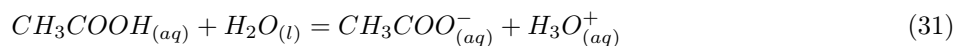
Encart –**Pouvoir tampon d'une solution :**

On définit le pouvoir tampon d'une solution. Il permet d'évaluer la force d'un tampon. Le pouvoir tampon c'est une solution est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base. Le pouvoir tampon c'est donc la capacité d'un composé à résister à une perturbation. C'est très important dans les milieux biologiques. Le pH sanguin est maintenu entre 7,35 et 7,45 par le couple H_2CO_3/CO_3^{2-} .

$$\beta = \left| \frac{dc}{dpH} \right| \quad (30)$$

Avec dpH la variation du pH de la solution après ajout d'une concentration dc d'acide fort ou de base forte. **On assimile ici concentration et activité.**

Démonstration :



La constante d'équilibre a pour concentration :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

Soit c la concentration totale en acide éthanoïque :

$$c = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

on peut donc réexprimer K_a en fonction de c :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{(c - [CH_3COO^-])c^0} \Rightarrow [CH_3COO^-][H_3O^+] = K_a(c - [CH_3COO^-])c^0$$

On en déduit l'expression de la concentration de la base conjuguée :

$$[CH_3COO^-] = \frac{K_a \times c}{K_a \cdot c^0 + [H_3O^+]}$$

De plus, la relation traduisant l'électroneutralité de la relation s'écrit :

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [Cl^-]$$

Soit,

$$[Cl^-] = [H_3O^+] + [Na^+] - [OH^-] - [CH_3COO^-]$$

En utilisant les définitions du produit ionique de l'eau et du pH, la relation ci-dessus se réécrit :

$$[Cl^-] = [Na^+] + c^0 \cdot 10^{-pH} - \frac{K_e c^0}{10^{-pH}} - \frac{K_a c}{K_a \cdot 10^{-pH}}$$

En remarquant que la concentration en acide ajouté est égale à la concentration en chlorure, on en déduit que :

$$\beta = \left| \frac{dc}{dpH} \right| = - \left(\frac{d[Cl^-]}{dpH} \right)$$

En écrivant l'expression de la concentration en chlorure par rapport au pH, on obtient l'expression du pouvoir tampon :

$$\beta = \ln(10) c^0 (10^{-pH} + \frac{K_e}{10^{-pH}} + \frac{K_a c}{c^0} \frac{10^{-pH}}{K_a + 10^{-pH}})$$

En dérivant cette expression par rapport au pH, on trouve que β est maximum pour $pH = pK_a$.

Expérimentalement, on peut déterminer le pouvoir tampon à partir de la pente à l'origine (notée a) des droites $pH = f(V_{acide/baseajoute})$.

$$\beta = \frac{c_{acide/baseajoute(e)}}{V_{total} \times |a|}$$

(32)

Encart –

Acides aminés

Les acides aminés sont des ampholytes : il présente à la fois une fonction acide-carboxylique et ammine (la chaîne latérale peut également avoir des propriétés acido-basiques). Dans une solution tampon avec un pH fixé, l'acide aminé se trouvera sous sa forme prédominante à ce pH. On peut définir un pH pour lequel la charge globale de la protéine est nulle. On appelle ce point le point **isoélectrique** pI ou pH_i . On a dans le cas où l'acide aminé ne possède pas de chaîne latérale incluant un groupement avec des propriétés A/B :

$$pH_i = \frac{1}{2}(pK_{A_1} + pK_{A_2}) \quad (33)$$

Formule que l'on peut trouver en TD.

6 Titrages acido-basiques

6.1 Généralités sur les titrages

Définition – Un **titrage** est une opération qui permet de déterminer la quantité de matière d'un composé (noté A_1) dans une solution donnée à partir de la mesure de la quantité de réaction (noté A_2) qui réagit avec lui de façon : **rapide, total, unique**. Le bilan de la réaction est :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu'_1 B_1 + \nu'_2 B_2 \quad (34)$$

À l'occasion d'un **titrage direct** c'est directement le réactif qui est titré et on détermine directement la concentration de l'espèce. La solution contenant A_1 est appelée solution titrée, celle contenant A_2 la solution titrante.

L'objectif de l'expérimentateur est le repérage expérimental de **l'équivalence du titrage** : il s'agit du moment où les deux espèces A_1 et A_2 sont introduites dans les proportions stoechiométriques de la réaction de titrage. On peut réaliser ce type de titrage lorsque l'on dispose d'un moyen simple pour repérer l'équivalence. Ce qui correspond à la réaction :

$$\frac{n(A_1)_0}{\nu_1} = \frac{n(A_2)_0}{\nu_2} \quad (35)$$

Remarque — Attention, il ne faut pas confondre point le point équivalent et le point de fin titrage. Ils peuvent être dans certains cas confondus mais ce n'est pas tout le temps le cas. En effet le point équivalent correspond à la définition que nous avons énoncé précédemment, or ce que nous pouvons observer c'est le point de fin de titrage qui se caractérise par un changement d'une des propriétés physique du milieu. Par exemple quand l'indicateur coloré change de couleur on peut être proche mais pas exactement à l'équivalence. En soit ce n'est pas grave mais il faut le savoir.

Encart — Vocabulaire :

Il existe d'autres types de titrage et notamment les titrages indirects :

- Titration retour : Un réactif R est ajouté en excès pour transformer quantitativement A en un produit A'. Le produit A' formé est titré ce qui permet de remonter à la quantité de A.
- Titration par différence : Un réactif R est ajouté en excès pour transformer quantitativement A en un produit A'. L'excès de R est titré ce qui permet de remonter à la quantité de A.

Il existe de nombreuses façons de déterminer le volume équivalent. Cela peut se faire :

- apparition, disparition ou modification de la couleur du milieu.
- Rupture de pente dans l'évolution d'une grandeur physique mesurable f tracée en fonction du volume V de titrant.
- une pente maximale dans l'évolution d'une grandeur physique mesurable f tracée en fonction du volume V de titrant.

6.2 Retour sur les titrages acides-bases

6.2.1 Titrages acide fort base forte

Dans le cas précis des titrages acide/base il est possible d'utiliser une électrode de verre indicatrice de pH. On peut alors tracer une courbe $pH = f(V)$ et repérer l'équivalence. Dans le cadre d'un dosage d'un acide fort par une base forte qui peut être modélisée par l'équation :



Si on trace le tableau d'avancement :

instant	H_3O^+	HO^-	=	$2 H_2O$
$V = 0$	c_1	0		0
$V > V_{eq}$	$\frac{c_1 V_0 - cV}{V_0 + V}$	ϵ		$\frac{cV}{V_0 + V}$
$V = V_{eq}$	ϵ	ϵ		$\frac{c_1 V_{eq}}{V_0 + V_{eq}}$
$V < V_{eq}$	ϵ	$\frac{c(V - V_{eq})}{V_0 + V}$		$\frac{c_1 V_{eq}}{V_0 + V_{eq}}$

TABLE 1 – Tableau d'avancement de la réaction

En ce qui concerne le pH. Avant l'équivalence comme on a un acide on a :

$$pH = -\log(c_1) = -\log\left(\frac{c_1 V_0 - cV}{V_0 + V}\right) = -\log\left(\frac{c(V_{eq} - V)}{V_0 + V}\right) \quad (37)$$

A l'équivalence on est à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau donc le pH est de 7. Après l'équivalence, c'est la base ajoutée qui impose le pOH donc le pH.

$$pH = 14 + \log\left(\frac{c(V - V_{eq})}{V_0 + V}\right) \quad (38)$$

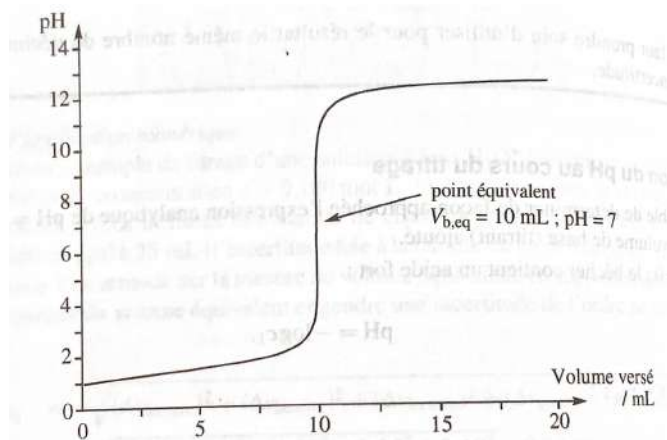


FIGURE 5 – Courbes de titrage acide-base forts, source : Fosset

La courbe de titrage ressemble à celle présentée dans la Fig. 5.

Pour déterminer l'équivalence, on peut utiliser :

- le méthode des tangentes
- la méthode de la dérivée

Remarque — La méthode des tangentes se base sur des hypothèses fortes. A priori ça ne peut marcher que pour des réactions acide-fort base-forte. En effet pour pouvoir l'appliquer, il faut des courbes qui sont strictement symétriques. Il faut également que la stoechiométrie soit 1 :1.

6.2.2 Titrage d'un acide faible par une base forte

On étudie le cas d'un acide faible dont le pK_A est de l'ordre de 3.0. La réaction qui se déroule est donc :



La résolution du problème est la même que pour le cas de l'acide fort et de la base forte. On fait le tableau d'avancement, on trouve les équations et on résout dans chaque domaine. A $V = 0$ (en supposant l'acide faible peu dissocié) :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log(c_1)) \quad (40)$$

Quand on commence à rajouter du titrant, la solution contient un mélange AH/A^- , le pH est donné par :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \quad (41)$$

En exprimant les concentrations de chacun des réactifs et produits (en faisant comme avant le tableau d'avancement) on a :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{V}{V_{eq} - V}\right) \quad (42)$$

Soit en introduisant $x = \frac{V}{V_{eq}}$:

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right) \quad (43)$$

Pour $V > V_{eq}$, le pH est imposé par la base forte en excès.

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{c(V - V_{eq})}{V_0 + V}\right) \quad (44)$$

Dans ce type de titrage, pour des acides faibles peu dissociés, il apparaît une zone particulière : **le domaine de Henderson**. Elle se situe pour $0 < V < V_{eq}$. Elle est caractérisée par les propriétés suivantes :

- le pH varie peu et ne dépend pas de la dilution

— le point de demi-équivalence est point de symétrie et point d'inflexion. Il s'agit d'une propriété de la fonction :

$$\log\left(\frac{x}{1-x}\right) \quad (45)$$

— à la **demi-équivalence** $\text{pH} = \text{pK}_A$.

Remarque — On applique la même méthode pour les polyacides et les polybases. Il est intéressant de noter que si l'écart de pK_A entre les couples est inférieur à 4 alors on ne peut plus voir deux sauts bien séparés. Il faut donc utiliser une autre méthode. Souvent la conductimétrie permet de trancher.

6.3 Indicateur coloré

Définition — Un indicateur coloré est une espèce manifestant un rôle acido-basique et participant à un couple noté HIn/In^- dont les formes présentent des couleurs différentes détectables même en très faibles concentrations.

Le diagramme de prédominance de l'indicateur coloré HIn montre que le changement de couleur s'opère aux alentours de $\text{pH} = \text{pK}_A$ ainsi si ce pK_A est voisin du pH attendu au point équivalent, l'indicateur choisi constituera au bon miyen de détection du **point équivalent**. En pratique, on utilise régulièrement les mêmes indicateurs colorés (voir Fig. 6) .

indicateur coloré	couleur de l'acide	couleur de la base	zone de virage
bleu de bromophénol	jaune	violet	3,0 – 4,6
hélianthine	rouge	jaune	3,1 – 4,4
vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,9 – 5,5
rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2 – 6,2
rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2 – 6,8
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,1 – 7,6
rouge de crésol	jaune	rouge	7,2 – 8,8
phénolphthaléine	incolore	rose	8,1 – 10,0

FIGURE 6 – Indicateurs colorés d'usages en laboratoire, source : Fosset PCSI

Remarque — De nos jours, on ne peut plus utiliser la phénolphthaléine en lycée, on remplace par le bleu de thymol qui présente une zone de virage similaire.

7 Méthode de Gran

La méthode de Gran cherche à linéariser la courbe $\text{pH} = f(v)$ pour $V < V_{eq}$. La constante d'équilibre K_A s'exprime par :

$$K_A = \frac{h[A^-]}{[AH]} = \frac{10^{-\text{pH}} V}{V_{eq} - V} \quad (46)$$

En utilisant les relations, on trace :

$$10^{-\text{pH}} V = g(V) \quad (47)$$

Soit :

$$10^{-\text{pH}} V = K_A(V_{eq} - V) \quad (48)$$

Cette méthode permet donc à la fois de déterminer le **volume équivalent** avec précision en prenant le point tel que $g(V) = 0$. Il permet aussi de déterminer la **constante d'acidité** K_A .

8 Conclusion

Dans cette fiche nous avons revu les notions basiques autour des équilibres acido-basiques et des titrages acide-bases. Néanmoins il est important de noter qu'il y a des cas et des méthodes bien plus complexes. Une méthode intéressante à noter est la méthode de Gran.