

# Équilibres acido-basiques

## Titrages



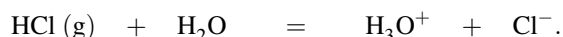
Les équilibres acido-basiques s'inscrivent dans la plus vaste problématique des équilibres chimiques, abordés en première période. Le phénomène d'acido-basicité est important, par exemple dans l'organisme humain où des systèmes complexes contrôlent l'acidité du sang (toute variation, même faible, peut provoquer la mort). Les acides et les bases sont en outre importants dans l'industrie : la grande quantité d'acide sulfurique produite chaque année permet par exemple de fabriquer des engrais ou des polymères. La classe de terminale a vu l'introduction de la notion de couple acide-base, des échelles de  $pK_A$  et des diagrammes de prédominance. Ces notions permettent de comprendre l'existence de réactions acido-basiques favorables. Ce chapitre propose de rappeler et de compléter les connaissances acquises en terminale par une étude *quantitative* de l'échange de proton  $H^+$  et l'introduction de la méthode de la réaction prépondérante (RP) visant à déterminer facilement l'état d'équilibre d'une solution aqueuse. Le cas des titrages acido-basiques sera enfin évoqué, utilisant un suivi pH-métrique, conductimétrique ou encore colorimétrique. L'outil informatique est utilisé car il est souvent une aide précieuse permettant l'interprétation de phénomènes plus complexes. Une dernière partie verra la mise en œuvre expérimentale des notions étudiées (TP commenté).

## 1 Équilibres acido-basiques, généralités

### 1.1 Définitions préliminaires, constantes d'équilibre

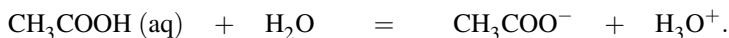
#### Acide fort ou faible, base forte ou faible

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**. De façon identique, une **base forte** capte des protons  $H^+$  de façon totale, tandis qu'une **base faible** conduit à une réaction dont l'avancement est limité. Ainsi, le chlorure d'hydrogène  $HCl(g)$  est un **acide fort**, il réagit avec l'eau en cédant son proton de façon totale selon :



La solution aqueuse obtenue est appelée *solution aqueuse acide chlorhydrique*. Le chlorure d'hydrogène  $HCl(g)$  n'est plus présent en fin de réaction (la molécule  $HCl$  n'existe pas en solution). Au contraire, l'acide éthanóique  $CH_3COOH$  cède un proton de façon limitée (peu

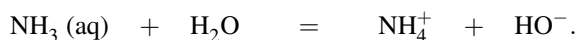
déplacée vers la droite) selon la réaction :



Il s'agit d'un **acide faible** dans l'eau, en fin de réaction l'entité  $\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$  est encore présente dans le milieu (en proportion variable suivant la dilution de l'acide). L'état final observé est un **équilibre chimique**. De façon symétrique, l'ion éthanoate  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  capte de façon totale les protons  $\text{H}^+$  fournis par exemple par le solvant selon la réaction :



Il s'agit d'une **base forte**. Au contraire, l'ammoniac  $\text{NH}_3$  conduit à une réaction de capture de proton  $\text{H}^+$  limitée (peu déplacée vers la droite). La réaction s'écrit :



Il s'agit d'une **base faible** dans l'eau, l'ammoniac  $\text{NH}_3$  existe toujours en fin de réaction (en proportion variable en fonction de la dilution de la base) et n'a pas totalement disparu. L'état final observé est un **équilibre chimique**.



La notation macroscopique de la réaction utilisant le signe = ne rend pas compte du caractère total ou partiel de la réaction.

Notons qu'une entité capable de céder plusieurs protons est qualifiée de **polyacide**. Ainsi, l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un polyacide (triacide), il est capable de libérer trois protons de façon successive, en engendrant les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . De façon symétrique une entité susceptible de capter plusieurs protons est une **polybase**. Ainsi, l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  est une polybase (dibase), il est capable de capter deux protons de façon successive, en engendrant les ions  $\text{HCO}_3^-$  et l'acide  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

### Exemples d'acides ou de bases courants au laboratoire

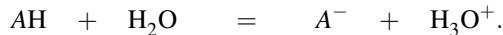
Certains acides ou certaines bases sont appelées par un nom d'usage à connaître. Il faut bien être conscient du caractère dangereux des acides et des bases fortes concentrées, aussi bien par ingestion que par contact (substances très corrosives). Ainsi :

- l'acide nitrique est un composé chimique de formule  $\text{HNO}_3$ . Liquide incolore lorsqu'il est pur, il s'agit d'un acide fort généralement utilisé en solution aqueuse.
- L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse constituée par les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ . Il est obtenu par dissolution de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  (qui est un gaz). Ce dernier est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse.
- L'acide sulfurique est un composé chimique de formule  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Il s'agit d'un diacide (il est susceptible de libérer deux protons sous forme d'ions oxonium en solution aqueuse). La première acidité est une acidité forte dans l'eau, tandis que la deuxième acidité est une acidité faible. En première approximation l'acide sulfurique est souvent considéré comme un diacide fort dans l'eau (deux acidités fortes).
- L'acide phosphorique est un composé chimique de formule  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Comme précisé plus haut, il s'agit d'un triacide possédant trois acidités faibles dans l'eau.

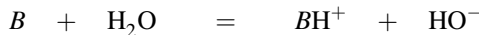
- L'acide acétique est l'acide carboxylique de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (nom officiel : acide éthanoïque). Il s'agit d'un acide faible dans l'eau.
- La solution issue de la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  est appelée *soude*. Il s'agit d'une base très courante, rencontrée dans le commerce sous le nom de « lessive de soude ». De la même façon la solution issue de la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de potassium  $\text{KOH}$  est appelée *potasse*.
- L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est un gaz fortement soluble dans l'eau. La solution aqueuse correspondante est appelée ammoniacale mais dans de nombreuses situations on confond le nom de la solution aqueuse avec le nom du gaz. En solution aqueuse, il s'agit d'une base faible.

### Couples acide/base

Toute réaction acido-basique est interprétée comme un **transfert de proton**  $\text{H}^+$  entre un **donneur** de celui-ci (acide) et un **accepteur** (base). Ainsi par action de l'eau sur un acide faible noté  $\text{AH}$  survient l'échange :



Il y a eu **transfert de proton**  $\text{H}^+$  de l'acide  $\text{AH}$  (donneur1, rôle acide) vers une molécule d'eau (accepteur2, rôle basique). Réciproquement l'échange de proton  $\text{H}^+$  peut être envisagé entre l'anion  $\text{A}^-$  et l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  : il y a alors **transfert de proton**  $\text{H}^+$  de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  (donneur2, rôle acide) vers l'anion  $\text{A}^-$  (accepteur1, rôle basique). L'action d'une base faible notée  $B$  sur l'eau peut aussi être interprétée en terme d'échange de proton :

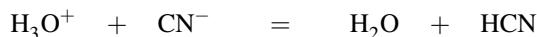


Il y a eu **transfert de proton** d'une molécule d'eau (donneur1, rôle acide) vers la substance  $B$  (accepteur2, rôle basique). Réciproquement l'échange de proton peut être envisagé entre le composé  $\text{BH}^+$  et l'ion  $\text{HO}^-$  : il y a eu **transfert de proton** du composé  $\text{BH}^+$  (donneur2, rôle acide) vers l'ion  $\text{HO}^-$  (accepteur1, rôle basique).

Traditionnellement, donneur et accepteur correspondant sont réunis sous forme d'un **couple acido-basique** noté conventionnellement  $\text{AH}/\text{A}^-$  ou  $\text{BH}^+/\text{B}$ . Le **transfert de proton** survient toujours depuis le donneur d'un couple vers l'accepteur d'un autre couple. Lors de la première réaction envisagée (action de l'acide  $\text{AH}$  sur l'eau) les couples acido-basiques engagés sont  $\text{AH}/\text{A}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ . La deuxième réaction (action de la base  $B$  sur l'eau) engage les couples  $\text{BH}^+/\text{B}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ . À titre d'exemple, envisageons la réaction acido-basique :



les couples acido-basiques engagés sont  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . L'échange de proton a lieu entre le donneur du premier couple et l'accepteur du deuxième couple. De même, dans la réaction :



les couples acido-basiques engagés sont  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ .

### Ampholyte (ou espèce amphotère)

Un **ampholyte** (ou une **espèce amphotère**) est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et pouvant jouer à la fois le rôle d'acide et de base. À titre d'exemple nous pouvons citer l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  qui intervient dans les couples acido-basiques  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  (rôle basique) et  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  (rôle acide). De même l'ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  intervient dans les couples acido-basiques  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (rôle basique) et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  (rôle acide). Enfin, l'exemple de l'**ion hydrogénocarbonate**  $\text{HCO}_3^-$  est à retenir : il intervient dans les couples acido-basiques  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  (rôle basique) et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  (rôle acide).

### Constantes d'équilibre

Une solution aqueuse est toujours le siège d'un équilibre chimique appelé **équilibre d'autoprotolyse** de l'eau, de constante d'équilibre  $K_e$  :



en omettant  $c^\circ$  et en exprimant les concentrations en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Notons que l'activité de l'eau (solvant) est égale à 1 car le solvant est très majoritaire. Cette expression est valable pour des solutions aqueuses peu concentrées (qui seront implicitement les seules étudiées). Cette égalité est toujours vérifiée en solution aqueuse, la constante d'équilibre  $K_e$  est appelée **produit ionique de l'eau** et a pour valeur  $10^{-14}$  à 25 °C ( $K_e$  étant une constante d'équilibre, sa valeur dépend de la température). Le cologarithme décimal de  $K_e$  ( $-\log K_e$ ) est noté  $\text{p}K_e = 14$ .

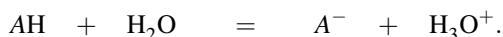


Cette très faible valeur montre qu'il s'agit d'un équilibre très peu déplacé en faveur des produits (ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$ ).

Une conséquence directe de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est la mesure d'une conductivité pour l'eau pure. À 25 °C, l'eau pure possède une conductivité  $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec l'existence d'ions oxonium et hydroxyde à une concentration de  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Historiquement, l'autoprotolyse de l'eau a été mise en évidence par F. KOHLRAUSCH (1840-1910) qui détecta lors de ses études sur la conductivité électrique que de l'eau purifiée de façon extrêmement minutieuse conduisait toujours l'électricité.

La dissolution d'un acide faible AH dans l'eau s'accompagne d'un équilibre :



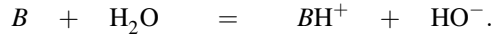
La constante d'équilibre est notée  $K_A$  : **constante d'acidité** du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  et s'écrit :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

en omettant une nouvelle fois  $c^\circ$ . Cela revient dans les *applications numériques* à exprimer les concentrations des espèces en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La valeur de la constante d'équilibre  $K_A$ , pour un couple donné, ne dépend que de la température. On utilise souvent le cologarithme décimal de  $K_A$  : il s'agit du  $\text{p}K_A$  défini par :

$$pK_A = -\log K_A.$$

De façon symétrique, la dissolution d'une base faible  $B$  dans l'eau s'accompagne d'un équilibre :



La constante d'équilibre est notée  $K_B$  : **constante de basicité** du couple  $BH^+/B$  et s'écrit :

$$K_B = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]}$$

en omettant une nouvelle fois  $c^\circ$ . La valeur de  $pK_B$  est définie par :

$$pK_B = -\log K_B.$$

Pour un même couple  $AH/A^-$ , les constantes d'équilibre  $K_A$  et  $K_B$  ne sont pas indépendantes :

$$K_A K_B = [H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}).$$

Ainsi par passage au cologarithme décimal, une relation utile apparaît entre le  $pK_A$  et le  $pK_B$  d'un même couple  $AH/A^-$  :

$$pK_A + pK_B = pK_e = 14 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}).$$

## pH, pOH

Le pH d'une solution est défini par :

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

avec  $a_{H_3O^+}$  activité des ions oxonium  $H_3O^+$ . Dans le cadre de notre étude (solutions diluées) et en omettant l'écriture de  $c^\circ$ , cette définition prend la forme :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

avec  $[H_3O^+]$  exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14.**

Le pOH d'une solution est défini par :

$$pOH = -\log a_{HO^-}$$

avec  $a_{HO^-}$  activité des ions hydroxyde  $HO^-$ . Retenons avec la même approximation :

$$\text{pOH} = -\log[\text{HO}^-].$$



Le pOH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14.

Il existe une relation simple entre les valeurs du pH et du pOH d'une solution : les concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{HO}^-]$  ne sont pas indépendantes à cause du produit ionique de l'eau. Nous avons la relation  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e = 10^{-14}$ . Ainsi par passage au cologarithme décimal il vient :

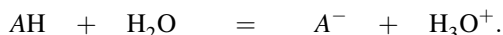
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}).$$

Notons que les concentrations  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{HO}^-]$  sont des grandeurs abondamment rencontrées en chimie des solutions. Traditionnellement la notation  $h$  correspond à la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et la notation  $\omega$  correspond à la concentration  $[\text{HO}^-]$ . Ces notations seront désormais utilisées.

## 1.2 Force d'un acide ou d'une base

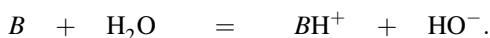
### Échelle d'acidité

**Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement son proton  $\text{H}^+$**  (le cas extrême étant l'acide fort qui cède quantitativement son proton  $\text{H}^+$ ). Ainsi l'équilibre de dissociation :



est d'autant plus déplacé dans le sens direct (sens gauche  $\rightarrow$  droite), que l'acide est fort.

La force de l'acide peut être mesurée en considérant la valeur de la constante d'acidité  $K_A(\text{AH}/\text{A}^-)$  : plus l'acide AH est fort, plus l'équilibre de dissociation est déplacé dans le sens 1 et plus la constante d'équilibre  $K_A$  est élevée (plus  $\text{p}K_A$  est faible). De même, **une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton  $\text{H}^+$** . Ainsi l'équilibre de protonation de la base :



est d'autant plus déplacé dans le sens direct (sens gauche  $\rightarrow$  droite), que la base est forte.

La force de la base peut être mesurée en considérant la valeur de la constante de basicité  $K_B(\text{BH}^+/\text{B})$  : plus la base B est forte, plus l'équilibre de protonation est déplacé dans le sens direct et plus la constante d'équilibre  $K_B$  est élevée (plus  $\text{p}K_B$  est faible). Le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{BH}^+/\text{B}$  est utilisé : plus le  $\text{p}K_A$  est élevé, plus la base est forte (rappelons simplement qu'à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}K_A = 14 - \text{p}K_B$ ). Ceci est résumé par une **échelle d'acidité** (figure 7.1 page 385).

Les couples acido-basiques sont disposés sur une échelle en fonction de leur  $\text{p}K_A$  (les bases sont placées à gauche et les acides à droite de façon arbitraire). Retenons que plus le  $\text{p}K_A$  est élevé, plus la base est forte (l'acide correspondant est faible), plus le  $\text{p}K_A$  est faible, plus l'acide est fort (la base correspondante est faible).

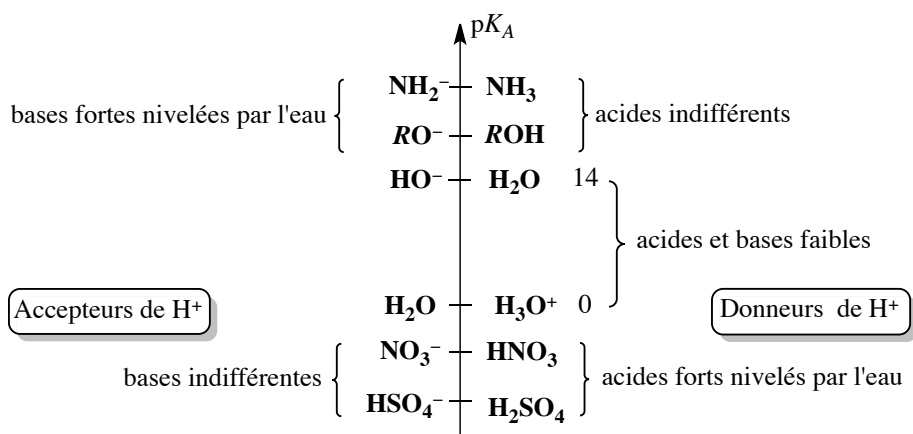
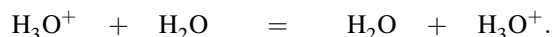


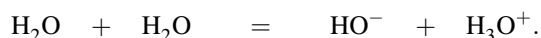
FIGURE 7.1 – Échelle d'acidité

### Effet nivelant du solvant

L'ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau. La constante d'acidité  $K_A$  associée au couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O correspond à l'équilibre :



Ainsi  $K_A = 1$ , le p $K_A$  relatif au couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O est égal à 0. L'ion hydroxyde HO<sup>-</sup> est la base la plus forte qui existe dans l'eau. La constante d'acidité  $K_A$  associée au couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup> correspond à l'équilibre :



Ainsi  $K_A = 10^{-14}$ , le p $K_A$  relatif au couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup> est égal à 14 (p $K_B = 0$ ). L'eau possède un rôle dit **nivelant**, il n'est pas aisé de déterminer expérimentalement la valeur du p $K_A$  d'un acide fort. En effet une telle mesure n'est possible qu'en étudiant un système pour lequel la forme acide est partiellement dissociée. Or un acide fort réagit favorablement avec le solvant eau (en cédant un proton H<sup>+</sup>) et l'existence, même partielle, d'une forme acide non dissociée suppose de très fortes concentrations incompatibles avec l'approximation que nous avons admise en confondant activité et concentration. Ainsi le chlorure d'hydrogène HCl, l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> introduits dans l'eau cèdent totalement leur proton, il est difficile, en solution aqueuse, de distinguer leur force.

De façon symétrique il est difficile de déterminer expérimentalement la valeur du p $K_B$  associé à une base forte. En effet celle-ci réagit favorablement avec le solvant eau (en captant un proton H<sup>+</sup>) et les systèmes pour lesquels une forme basique coexiste avec une forme acide supposent de très fortes concentrations, incompatibles avec l'approximation que nous avons admise en confondant activité et concentration. Ainsi les ions amidure NH<sub>2</sub><sup>-</sup> ou les ions alcoolate RO<sup>-</sup> introduits dans l'eau captent totalement un proton, il est impossible de distinguer

leur force en solution aqueuse. L'échelle des couples acido-basiques pour lesquels un  $pK_A$  est expérimentalement mesurable dans l'eau est comprise entre 0 et 14 (voir figure 7.2).

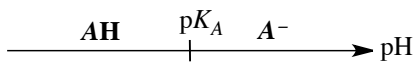


FIGURE 7.2 – Échelle des couples acido-basiques

### 1.3 Diagrammes de prédominance

Un **diagramme de prédominance** figure en fonction du pH l'espèce acido-basique **majoritaire**. Pour le couple acido-basique  $AH/A^-$ , le passage au cologarithme décimal dans l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  conduit à la relation :

$$-\log[H_3O^+] = \text{pH} = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right).$$

Notons que le proton  $H^+$  est la particule échangée, l'ion  $A^-$  est l'accepteur du couple et le composé  $AH$  est le donneur du couple.

Envisageons un milieu de  $\text{pH} > pK_A$  : la relation précédente implique  $[A^-] > [AH]$ . L'espèce basique est majoritaire. Envisageons désormais un milieu de  $\text{pH} < pK_A$  : dans ces conditions  $[AH] > [A^-]$ . L'espèce acide est majoritaire. Ceci est résumé par un diagramme de prédominance tracé en fonction du pH (voir figure 7.3).

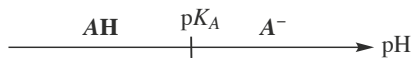


FIGURE 7.3 – Diagramme de prédominance

Il est possible d'être plus précis : une espèce est dite **prédominante** si sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle des autres espèces, jugées alors négligeables. L'espèce  $AH$  est prédominante (et l'ion  $A^-$  négligeable) dès que  $[AH] \geq 10[A^-]$ . L'expression :

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

conduit alors à :

$$\text{pH} \leq pK_A - 1.$$

De façon symétrique, l'ion  $A^-$  est prédominant (et l'espèce  $AH$  négligeable) dès que  $[A^-] \geq 10[AH]$ , ce qui conduit en utilisant la même relation à :

$$\text{pH} \geq pK_A + 1.$$

Ainsi le  $pK_A$  marque la frontière entre le domaine où l'acide est majoritaire de celui où la base est majoritaire mais il faut s'éloigner au moins d'une unité de  $pK_A$  de la frontière pour pouvoir négliger l'un par rapport à l'autre. Les formes  $AH$  et  $A^-$  ne coexistent de façon appréciable que dans l'intervalle  $[pK_A - 1, pK_A + 1]$ .

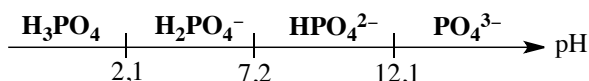


**Exercice résolu****Tracé d'un diagramme de prédominance**

Tracer le diagramme de prédominance en espèces acido-basiques dérivées de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Cet acide est un triacide dont les  $\text{p}K_A$  relatifs aux couples  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  valent respectivement 2,1 ; 7,2 et 12,1.

**Réponse :**

Il suffit de superposer les diagrammes de prédominance correspondant aux trois couples acido-basiques. Le résultat obtenu est présenté ci-dessous.

**1.4 Échange de proton  $\text{H}^+$  : prévision du sens d'échange**

Une réaction acido-basique résulte d'un **échange de proton  $\text{H}^+$** . Il est possible de prévoir quantitativement le sens privilégié de cet échange. Le transfert de proton  $\text{H}^+$  a toujours lieu de l'acide le plus fort (le plus donneur de proton) vers la base la plus forte (la plus apte à accepter le proton). Envisageons le cas suivant : mélange de la base  $\text{A}_1^-$  et de l'acide  $\text{A}_2\text{H}$  intervenant dans les couples présentés à la figure 7.4 sur une **échelle d'acidité** ( $\text{p}K_{A1}$  est associé au couple  $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$  et  $\text{p}K_{A2}$  est associé au couple  $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ ). L'échange de proton  $\text{H}^+$  susceptible d'intervenir s'écrit :

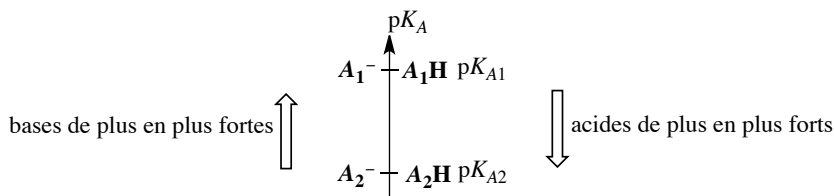
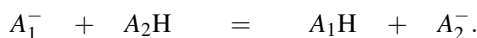


FIGURE 7.4 – Diagramme de prédominance



Afin de juger du caractère favorable de la réaction (position de l'équilibre), calculons la **constante d'équilibre** associée à l'échange de proton  $\text{H}^+$  en notant qu'il est toujours possible d'exprimer la constante d'équilibre relative à un transfert de proton  $\text{H}^+$  à partir des constantes d'acidité  $K_A$  des couples acido-basiques engagés :

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

Dans le cas où l'état initial est un mélange équimolaire d'acide  $\text{A}_2\text{H}$  et de base  $\text{A}_1^-$ , l'échange sera globalement en faveur des produits si  $K_T^\circ > 1$ , c'est-à-dire si le  $\text{p}K_A$  du couple enga-

geant la base présente est supérieur au  $pK_A$  du couple engageant l'acide présent, soit ici  $pK_{A1} > pK_{A2}$ . Il est possible de montrer ce résultat en étudiant l'allure des diagrammes de prédominance associés aux couples  $A_1H/A_1^-$  et  $A_2H/A_2^-$ . Traçons l'allure des diagrammes de prédominance associés aux couples  $A_1H/A_1^-$  et  $A_2H/A_2^-$  (voir figure 7.5).

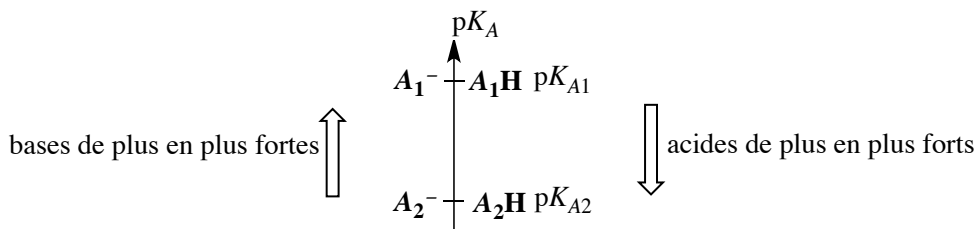
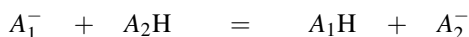


FIGURE 7.5 – Diagrammes de prédominance des couples  $A_1H/A_1^-$  et  $A_2H/A_2^-$

Ce tracé montre qu'il existe un domaine de pH (pH compris entre  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ ) où les formes  $A_2^-$  et  $A_1H$  sont toutes les deux majoritaires, et qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de pH où  $A_1^-$  et  $A_2H$  sont majoritaires. Ceci est la traduction géométrique du fait que la réaction d'échange :



est favorisée. Plus l'écart  $pK_{A1} - pK_{A2}$  est grand, plus le domaine de stabilité du mélange  $A_2^- + A_1H$  est étendu, plus la constante de l'équilibre étudié est élevée, plus la réaction (pour des conditions initiales identiques) est déplacée vers la droite.

### Exercice résolu

#### Calcul d'une constante d'équilibre

Envisageons un mélange d'ammoniac  $NH_3$  et d'acide éthanóique  $CH_3COOH$ . Une réaction favorable est-elle possible ? Les  $pK_A$  des couples  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  et  $NH_4^+/NH_3$  valent respectivement  $pK_{A1} = 4,8$  et  $pK_{A2} = 9,2$ .

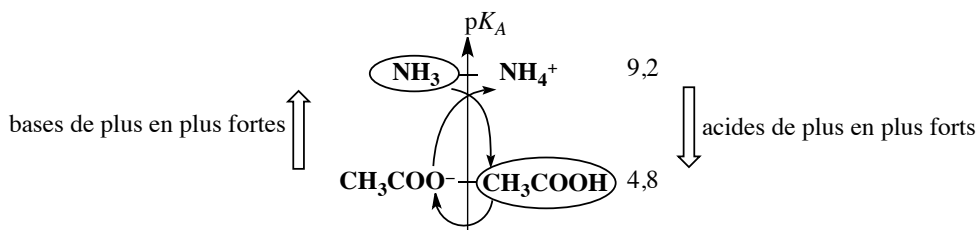
**Réponse :**

Calculons la *valeur numérique* de la constante d'équilibre  $K_T^\circ$  associée à la réaction d'échange de proton :

$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$K_T^\circ = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{4,4} \gg 1$$

(en faveur des produits, réaction supposée quantitative). Les couples acido-basiques engagés sont placés sur une échelle d'acidité (voir figure ci-dessous). Les espèces initialement introduites sont entourées (réactifs). La constante d'équilibre de la réaction de transfert de proton  $H^+$  est supérieure à 1 car le  $pK_A$  du couple engageant la base présente est supérieur au  $pK_A$  du couple engageant l'acide présent.



## 2 Méthode de la réaction prépondérante

Déterminer l'état d'équilibre (état final) d'une solution aqueuse partant de conditions initiales précises peut s'avérer chose ardue. Une première méthode consiste à écrire les équations liant les concentrations à l'équilibre :

- une **constante d'équilibre** existe pour chaque équilibre chimique réalisé ;
- **conservation de la charge** : la solution électriquement neutre reste électriquement neutre. La somme de toutes les charges présentes en solution doit être nulle ;
- **conservation de matière** : la matière introduite initialement se retrouve à l'équilibre chimique sous une ou plusieurs formes acido-basiques. Ainsi si nous introduisons initialement un acide  $\text{AH}_n$  (à la concentration  $c_{0,A}$ ) susceptible de former par réactions acido-basiques les espèces  $\text{AH}_{n-1}^-$ ,  $\text{AH}_{n-2}^{2-}$  ...  $\text{A}^{n-}$ , il est possible d'écrire une équation de *conservation de matière* :

$$c_{0,A} = [\text{AH}_n] + [\text{AH}_{n-1}^-] + \dots + [\text{A}^{n-}].$$

Le traitement mathématique du système obtenu devient rapidement inextricable et reste réservé aux logiciels de simulation informatique (forte capacité de calcul). Il est néanmoins possible d'obtenir un résultat convenable en comprenant que tous les phénomènes n'ont pas lieu de façon significative : la méthode de la réaction prépondérante (RP) est utilisée.

### 2.1 Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente

#### Réaction prépondérante

Partant d'un système de composition connue, la **réaction prépondérante** (notée RP) est la réaction qui modifie de façon la plus significative l'état du système. Il s'agit de la réaction la plus *avancée* (bénéficiant de l'avancement volumique  $x = \frac{\xi}{V}$  le plus grand). En pratique, la **réaction prépondérante** engage très souvent le meilleur acide et la meilleure base introduite initialement (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

#### Réaction prépondérante quantitative et équilibre de contrôle

Au sein des réactions prépondérantes, deux cas peuvent être distingués.

Le premier cas concerne les réactions prépondérantes pour lesquelles la constante d'équilibre  $K_T^\circ$  est supérieure à 1. Elles seront qualifiées de **réactions prépondérantes quantitatives** (notées RPQ). Ce terme traduit leur caractère généralement favorable aux produits (sauf stœchiométrie ou conditions particulières).

Le deuxième cas concerne les réactions prépondérantes pour lesquelles la constante d'équilibre  $K_T^\circ$  est inférieure ou égale à 1. Elles seront qualifiées d'**équilibres de contrôle** (notées EC). Ce terme traduit leur caractère généralement plutôt favorable aux réactifs. Notons à ce stade de notre étude que le choix  $K_T^\circ = 1$  distinguant réactions prépondérantes quantitatives et équilibres de contrôle est *arbitraire*.

### Solution équivalente (ou thermodynamiquement équivalente)

Le but de la méthode de la réaction prépondérante sera, partant d'un système complexe, de se ramener à un système plus simple mais de même état final. Toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de **solution équivalente** au système initial.

## 2.2 Mise en œuvre simplifiée de la méthode

De façon pratique, les étapes suivantes seront menées.

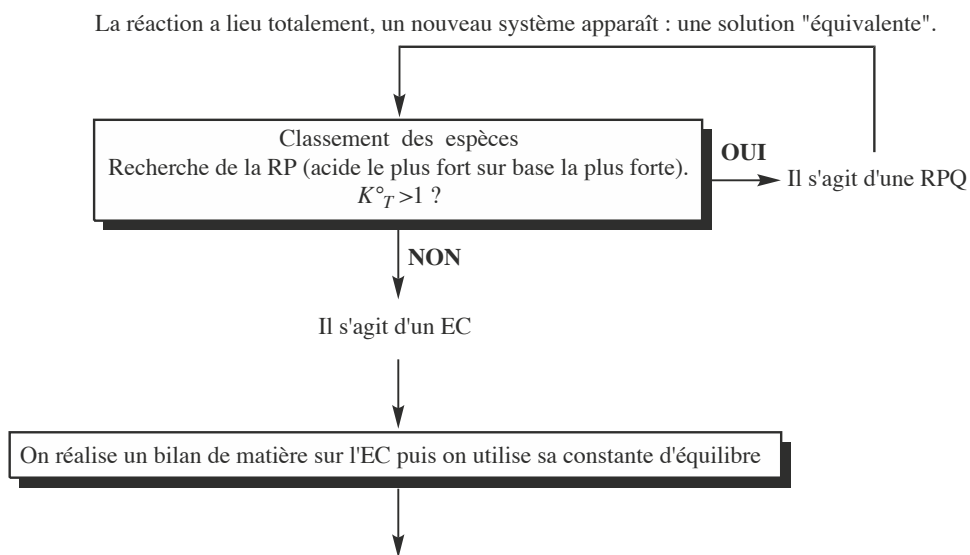
- État initial : le bilan des espèces acido-basiques introduites est réalisé, en supposant chaque espèce initialement non dissociée (par réaction acido-basique). Les couples acido-basiques engagés sont placés sur une échelle d'acidité, les espèces initialement introduites sont entourées. Ne pas oublier les couples engageant le solvant  $H_2O$  (l'eau  $H_2O$  est évidemment toujours présente).
- Proposition de la première **réaction prépondérante** : réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. Imaginons qu'il s'agisse d'une **réaction prépondérante quantitative** (de constante d'équilibre  $K_T^\circ > 1$ ), cette réaction est prise en compte comme réaction quantitative (totale), aboutissant à la disparition complète du réactif limitant. Un nouveau système chimique apparaît : il s'agit d'une **solution équivalente** au système initial.
- Cette solution équivalente est prise comme nouveau système initial, une nouvelle recherche de **réaction prépondérante quantitative** est effectuée, aboutissant le cas échéant à une nouvelle solution équivalente, cela jusqu'à épuisement des réactions prépondérantes quantitatives.
- Lorsque la recherche de **réaction prépondérante** se solde obligatoirement par un **équilibre de contrôle** (EC, réaction de constante d'équilibre  $K_T^\circ \leq 1$ ), cette réaction conduit à l'équilibre chimique et donc à l'état final du système. Un simple bilan de matière sur cette dernière réaction conduira facilement à la détermination de l'état final (un avancement par unité de volume  $x$  est introduit pour cet équilibre et il suffit d'exprimer la constante d'équilibre de cette dernière réaction).



Ne perdons pas de vue que les solutions équivalentes qui apparaissent après prise en compte d'une réaction prépondérante quantitative sont des systèmes *fictifs*, sans réalité (ils n'apparaissent pas, même de façon transitoire, dans le milieu réactionnel). Ce sont de simples étapes dans le raisonnement visant à simplifier le système initial.

Notons qu'une version rigoureuse et plus complexe de la méthode consiste à vérifier le choix réalisé pour l'équilibre de contrôle, car ce choix n'est pas toujours évident. En effet, il s'agit d'une **réaction prépondérante** particulière et donc de la réaction la plus **avancée**. Il s'agit souvent de la réaction de plus forte constante d'équilibre (réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte), mais notons que la concentration initiale est un facteur important dans le choix à mener : une réaction de constante d'équilibre faible mais mettant en jeu des réactifs en forte concentration a toutes les chances de bénéficier d'un plus fort avancement qu'une réaction de forte constante d'équilibre mais engageant des réactifs en quantité très faible. Ce type de situation sort du cadre de ce livre, et nous accepterons la version simplifiée de la méthode.

Le principe de la méthode (de type algorithme) est résumé par la figure 7.6.



Fin : l'état d'équilibre de la solution est obtenu

FIGURE 7.6 – Principe de la méthode de la réaction prépondérante

### 2.3 Un premier exemple simple

Un mélange d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $c_{0,1} = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , concentration initiale dans le milieu) et d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (concentration initiale dans le milieu  $c_{0,2} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) est réalisé. Déterminer la composition de l'état final sachant que  $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$  et  $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ . Le bilan initial est réalisé, les espèces présentes entourées (voir figure 7.7).

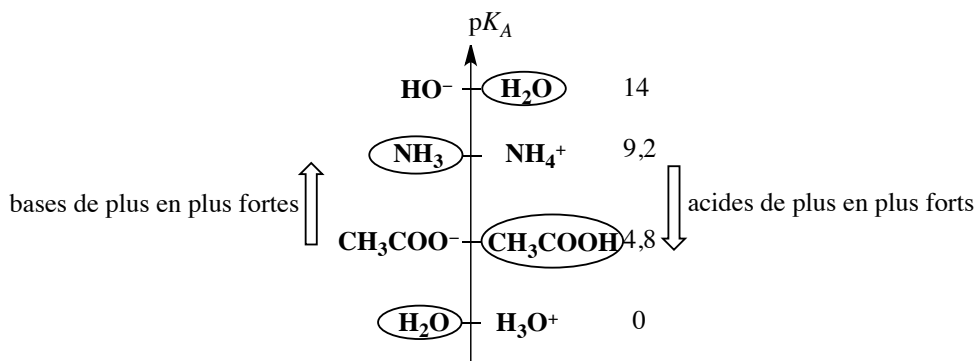
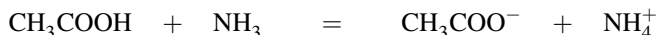


FIGURE 7.7 – Classement des espèces

Une première réaction prépondérante quantitative est envisagée entre l'acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et la base  $\text{NH}_3$  :



de constante d'équilibre  $K_T^\circ = 10^{4,4} > 1$ . La prise en compte de cette réaction totale conduit à la disparition complète de l'ammoniac. Le système obtenu (solution équivalente n° 1) contient l'acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), l'ion éthanolate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Ce système est pris comme nouveau système initial, les espèces sont placées sur une échelle d'acidité et entourées (voir figure 7.8).

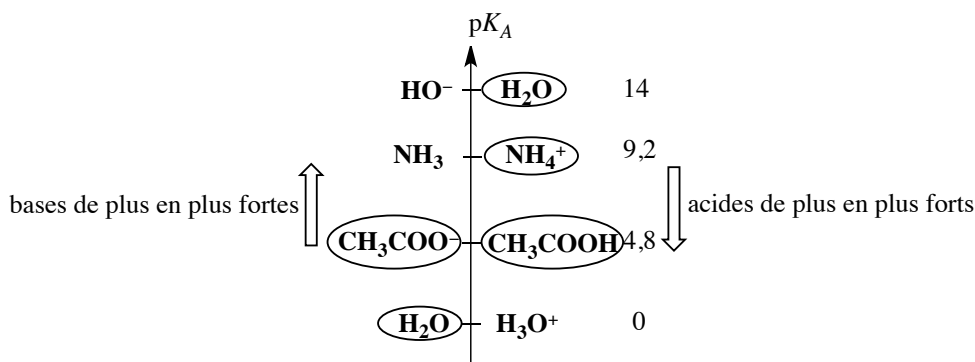
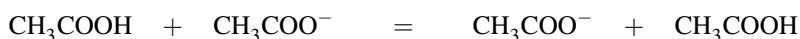


FIGURE 7.8 – Classement des espèces

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 :



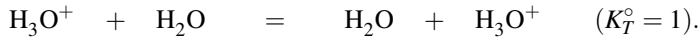
de constante d'équilibre  $K_T^\circ = 1$ . Cette réaction prépondérante ne modifie pas les concentrations en présence (le bilan est réalisé immédiatement !) mais conduit à l'équilibre (état final).

L'état final de la solution affiche donc les concentrations  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 3 État final d'équilibre : acides et bases

#### 3.1 Monoacides et monobases forts dans l'eau

Considérons un **acide fort** (type chlorure d'hydrogène HCl) introduit à la concentration  $c_0$ , celui-ci est totalement dissocié dans l'eau sous forme d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$ . L'acide apporte des ions oxonium à la concentration  $c_0$ . L'**équilibre de contrôle** est :



Il ne modifie pas les concentrations, à l'équilibre  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0$ . Un pH-mètre trempé dans cette solution mesure :

$$\text{pH} = -\log c_0.$$

De façon analogue, l'introduction dans l'eau d'une **base forte** à la concentration  $c_0$  conduit à l'apparition d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  à la concentration  $c_0$ . L'**équilibre de contrôle** est :



Il ne modifie pas les concentrations, à l'équilibre  $[\text{OH}^-] = c_0$ . Un pH-mètre trempé dans cette solution mesure :

$$\text{pH} = 14 + \log c_0.$$

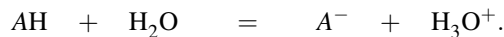
#### 3.2 Acides faibles, bases faibles

##### Coefficient de dissociation $\alpha$ , loi de dilution d'OSTWALD

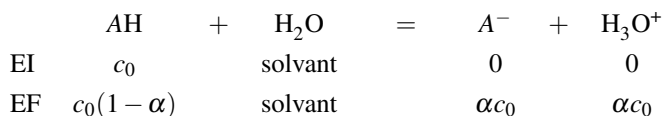
Considérons l'introduction d'un acide faible AH (de concentration initiale  $c_0$ ) dans l'eau. Le coefficient de dissociation, noté  $\alpha$  est défini par :

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_0}.$$

L'**équilibre de contrôle** s'écrit :



Réalisons un bilan de matière (en concentration) sur cet équilibre de contrôle en faisant intervenir le coefficient de dissociation noté  $\alpha$  :



Exprimons la constante d'équilibre :

$$K_A = \frac{\alpha^2 c_0^2}{(1 - \alpha)c_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0.$$

Pour de faibles coefficients de dissociation ( $\alpha \ll 1$ ), il est possible d'écrire :  $\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_0}}$ .

Ceci permet de mettre en évidence la *loi de dilution* d'OSTWALD : **plus un acide faible est dilué** ( $c_0$  faible), **plus il est dissocié** ( $\alpha$  élevé). De façon tout à fait analogue, **plus une base faible est diluée, plus la proportion de forme acide est élevée**.

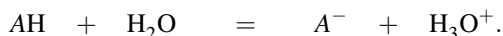


Ce résultat peut être interprété en terme de loi de modération des équilibres (voir première période). Une loi de modération indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. Ici la perturbation est l'ajout extérieur de solvant eau participant à l'équilibre établi. La position de l'équilibre est modifiée dans le sens de consommation de cet apport extérieur.

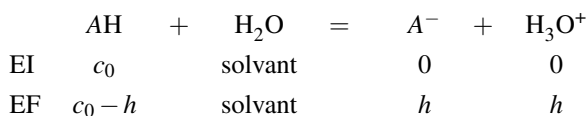
### État d'équilibre d'une solution d'acide faible

Un acide faible AH (de concentration initiale  $c_0$ ) est introduit en solution aqueuse.

L'équilibre de contrôle est :



Réalisons un bilan de matière sur l'équilibre de contrôle retenu en introduisant l'avancement volumique  $x = h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  :



L'état final d'équilibre est facilement obtenu par utilisation de la constante d'équilibre, qui fournit l'équation :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0 - h}.$$

La résolution de l'équation et le calcul de  $h$  permettent d'annoncer la composition du système à l'équilibre. Il est possible de fournir un résultat sans utiliser la résolution d'une équation du second degré. En supposant l'acide peu dissocié (réaction faiblement avancée :  $[\text{AH}] > 10[\text{A}^-]$ ), il est possible de négliger  $[\text{A}^-]$  devant  $[\text{AH}]$  et d'écrire  $c_0 - h \approx c_0$ . L'expression de la constante d'équilibre conduit à :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0} \quad \text{et donc au résultat :} \quad h = [\text{A}^-] = \sqrt{K_A c_0}.$$





Dans ces conditions, un pH-mètre trempé dans la solution mesure :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log c_0).$$

Cette expression simple suppose que  $\text{pH} \leq \text{p}K_A - 1$ . Dans le cadre du programme, aucune formule donnant une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capable de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'un équilibre de contrôle.

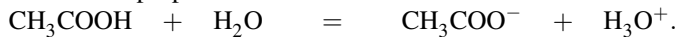
### Exercice résolu

#### Équilibre d'une solution d'acide éthanoïque

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution d'acide éthanoïque à la concentration initiale  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  est égal à 4,8.

**Réponse :**

- L'équilibre de contrôle proposé s'écrit :



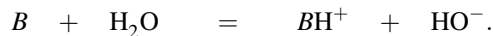
Moyennant l'hypothèse d'acide peu dissocié :

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \sqrt{K_A c_0} = 10^{-3,4} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{soit : } \text{pH} = 3,4$$

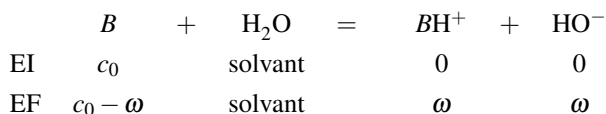
et  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le résultat est compatible avec l'hypothèse d'acide peu dissocié ( $\text{pH} \leq 4,8 - 1$ ).

#### Bases faibles

Les raisonnements menés sur les acides faibles sont comparables pour les bases faibles :  $\omega = [\text{HO}^-]$  remplace  $h$  et  $K_B$  remplace  $K_A$ . Ainsi pour une base faible  $B$  (de concentration initiale  $c_0$ ), l'équilibre de contrôle est :




Réalisons un bilan de matière sur l'équilibre de contrôle en introduisant l'avancement volumique  $x = \omega = [\text{HO}^-]$  :



L'hypothèse de réaction peu déplacée vers la droite ( $c_0 - \omega \approx c_0$ ) conduit à la relation :

$$\omega = [\text{BH}^+] = \sqrt{K_B c_0}$$

mais suppose que l'espèce  $B$  est prédominante devant l'espèce  $BH^+$ . Autrement dit, l'hypothèse formulée suppose  $pOH \leq pK_B - 1$  ou plus pratiquement  $pH \geq pK_A + 1$ .

 Dans ces conditions, un pH-mètre trempé dans la solution mesure :

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_0) = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log c_0).$$

Cette expression simple suppose que  $pH \geq pK_A + 1$ . Dans le cadre du programme, aucune formule donnant une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capable de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'un équilibre de contrôle

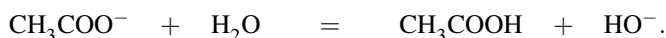
### Exercice résolu

#### État d'équilibre d'une solution d'éthanoate de sodium

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution d'éthanoate de sodium  $CH_3COONa$  à la concentration initiale  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'éthanoate de sodium est un électrolyte fort. Le  $pK_A$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  est égal à 4,8.

**Réponse :**

L'éthanoate de sodium  $CH_3COONa$  est un électrolyte fort, qui conduit à la formation d'ions éthanoate  $CH_3COO^-$  à la concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (et d'ions spectateurs  $Na^+$ ). Il s'agit d'une base faible engagée dans la réaction :



L'hypothèse de réaction peu déplacée vers la droite conduit à la relation :

$$\omega = [CH_3COOH] = \sqrt{K_B c_0} = 10^{-5,6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

et  $[CH_3COO^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Il est possible de calculer :

$$h = \frac{K_e}{\omega} = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } pH = 8,4.$$

Le résultat est compatible avec l'hypothèse d'une réaction peu déplacée vers la droite :  $pH > pK_A + 1$ .

## 4 État final d'équilibre : ampholytes, mélanges

### 4.1 Ampholyte (espèce amphotère)

Rappelons qu'un **ampholyte** (ou une **espèce amphotère**) est une espèce susceptible de se comporter en acide et en base. Il s'agit par exemple du cas de l'ion hydrogénéocarbonate  $HCO_3^-$  qui appartient aux couples acido-basiques  $H_2CO_3/HCO_3^-$  et  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ . Envisageons

une solution dans laquelle a été introduit l'ampholyte  $AH^-$  à la concentration initiale  $c_0$ . L'ampholyte appartient aux couples  $AH_2/AH^-$  ( $pK_{A1}$ ) et  $AH^-/A^{2-}$  ( $pK_{A2}$ ).

D'après l'échelle d'acidité présentée à la figure 7.9, nous proposons l'équilibre de contrôle de constante d'équilibre  $K_T^\circ$ , engageant un échange de proton entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite ( $AH^-$  dans les deux cas) :

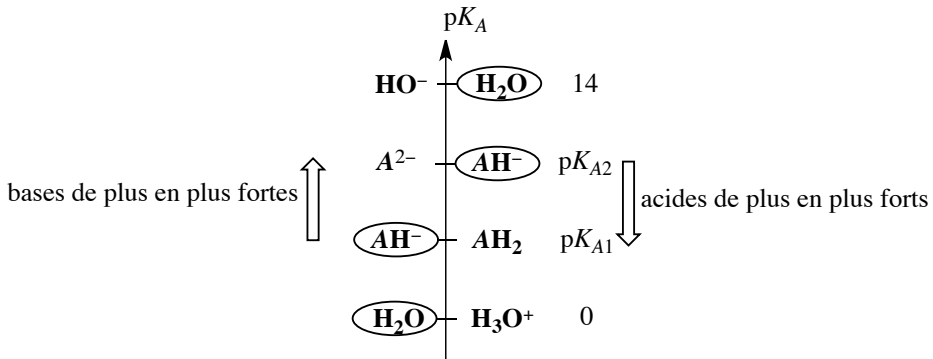
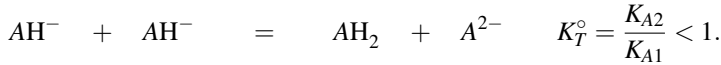
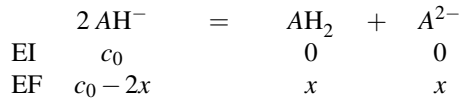


FIGURE 7.9 – Classement des espèces

Réalisons un bilan de matière sur l'équilibre de contrôle en introduisant l'avancement volumique  $x$  :




L'état final d'équilibre est facilement obtenu par utilisation de la constante d'équilibre, qui fournit l'équation :

$$K_T^\circ = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{x^2}{(c_0 - 2x)^2}.$$

Dans le cas où  $K_T^\circ \ll 1$ , il paraît légitime de supposer  $c_0 - 2x \approx c_0$ . Nous calculons alors :

$$[AH_2] = [A^{2-}] = c_0 \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}} \quad \text{et} \quad [AH^-] \approx c_0.$$

 Dans ces conditions, nous pouvons estimer la valeur du pH en utilisant l'une des constantes d'acidité :

$$K_{A1} = \frac{h[AH^-]}{[AH_2]} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \left( \sqrt{\frac{K_{A1}}{K_{A2}}} \right)$$

qui fournit :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$ . Dans le cadre du programme, aucune formule donnant une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capable de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'un équilibre de contrôle

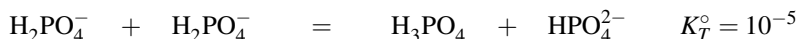
### Exercice résolu

#### État d'équilibre d'un ampholyte

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution dans laquelle ont été introduits des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (et des ions  $\text{Na}^+$ ) à la concentration initiale  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les couples engagés sont  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\text{p}K_{A1} = 2,2$ ) et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{p}K_{A2} = 7,2$ ).

**Réponse :**

L'équilibre de contrôle est :



L'avancement volumique de l'équilibre de contrôle (noté  $x$ ) est calculé par :

$$K_T^\circ = \frac{x^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2}$$

avec  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ainsi  $x = [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## 4.2 Mélange acide faible/base conjuguée

Supposons un mélange formé par l'introduction d'un acide AH (concentration initiale  $c_{0,1}$ ) et de sa base conjuguée  $\text{A}^-$  (concentration initiale  $c_{0,2}$ ). Réalisons une **échelle d'acidité** (voir figure 7.10).

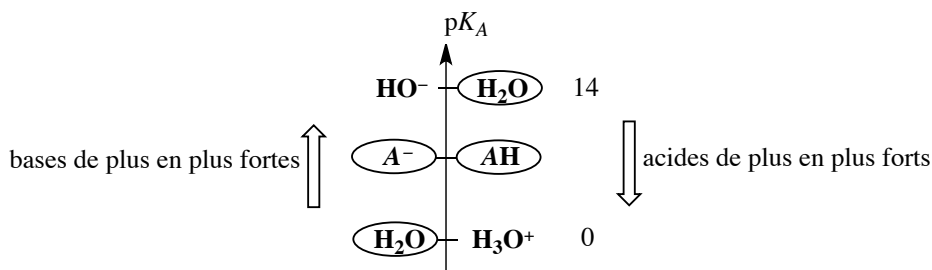


FIGURE 7.10 – Classement des espèces

L'**équilibre de contrôle** engageant l'échange de  $H^+$  entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite est :



Il ne modifie pas les concentrations, de sorte que les concentrations en espèces AH et  $A^-$  à l'équilibre se confondent avec les concentrations initiales. Le pH mesuré par un pH-mètre trempé dans la solution s'exprime simplement par :

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{c_{0,2}}{c_{0,1}} \right).$$



Ce résultat est valable pour des acides AH et des bases  $A^-$  engagés dans des couples dont le  $pK_A$  n'est ni trop faible, ni trop élevé (en pratique compris entre 3 et 11). En fait, si l'acide est trop fort (engagé dans un couple de  $pK_A$  inférieur à 3) l'équilibre de contrôle proposé est en compétition avec l'action de l'acide AH sur l'eau. Si la base est trop forte (engagée dans un couple de  $pK_A$  supérieur à 11) l'équilibre de contrôle proposé est en compétition avec l'action de la base  $A^-$  sur l'eau. Ce type de situation dépasse le cadre de notre propos.

### 4.3 Mélange acide faible/base non conjuguée

Deux cas de figures peuvent se présenter : une **échelle d'acidité** étant tracée, si la réaction prépondérante envisagée est une réaction prépondérante quantitative il faut en tenir compte et aboutir à la disparition du réactif limitant. Sur le nouveau système (**solution équivalente**), un nouveau choix de réaction prépondérante est effectué, et ce, jusqu'à rencontrer un équilibre de contrôle correspondant à l'une des situations précédemment évoquées. Si la réaction prépondérante envisagée entre acide et base non conjuguée est déjà un **équilibre de contrôle**, un calcul du produit des constantes d'acidité est nécessaire. Envisageons le mélange d'un acide  $A_2H$  et de la base  $A_1^-$  (aux concentrations initiales respectives  $c_{0,2}$  et  $c_{0,1}$ ). Les  $pK_A$  des couples engagés sont notés  $pK_{A1}$  (pour le couple  $A_1H/A_1^-$ ) et  $pK_{A2}$  (pour le couple  $A_2H/A_2^-$ ). Le positionnement des couples sur une **échelle d'acidité** est présenté à la figure 7.11.

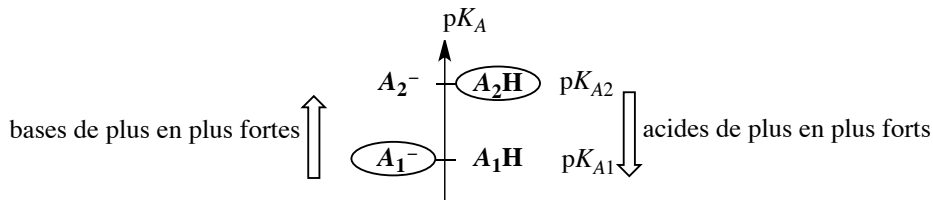
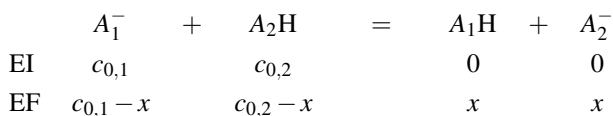


FIGURE 7.11 – Classement des espèces

La solution est le siège de l'**équilibre de contrôle** de constante d'équilibre  $K_T^\circ$  :



Réalisons un bilan de matière sur l'équilibre de contrôle retenu en introduisant l'avancement volumique  $x$  :



L'état final d'équilibre est facilement obtenu par utilisation de la constante d'équilibre, qui fournit l'équation :

$$K_T^\circ = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{x^2}{(c_{0,1} - x)(c_{0,2} - x)}.$$

Dans le cas où  $K_T^\circ \ll 1$ , il paraît légitime de supposer  $c_{0,1} - x \approx c_{0,1}$  et  $c_{0,2} - x \approx c_{0,2}$ . Nous calculons alors :

$$[A_1H] = [A_2^-] = \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}} c_{0,1} c_{0,2}} \quad \text{et :} \quad [A_1^-] \approx c_{0,1} \quad \text{et} \quad [A_2H] \approx c_{0,2}.$$



Dans ces conditions, nous pouvons estimer la valeur du pH en utilisant l'une des constantes d'acidité :

$$K_{A1} = \frac{h[AH^-]}{[AH_2]} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \left( \sqrt{\frac{K_{A1}}{K_{A2}}} \sqrt{\frac{c_{0,1}}{c_{0,2}}} \right)$$

qui fournit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) + \frac{1}{2} \log \left( \frac{c_{0,1}}{c_{0,2}} \right).$$

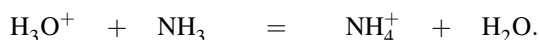
Dans le cadre du programme, aucune formule donnant une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capable de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'un équilibre de contrôle

#### 4.4 Mélange quelconque : exemple

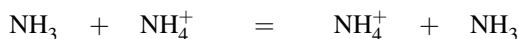
Nous disposons désormais des connaissances nécessaires à la détermination de l'état final d'équilibre d'un mélange quelconque. Envisageons le mélange constitué d'ions oxonium  $H_3O^+$  (à la concentration initiale  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), d'ions hydroxyde  $HO^-$  (à la concentration initiale  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et d'ammoniac  $NH_3$  (à la concentration initiale  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Le but est de calculer l'état final d'équilibre de la solution mélange connaissant  $\text{p}K_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ . La première **réaction prépondérante** envisagée est une **réaction prépondérante quantitative** engageant les ions  $H_3O^+$  et  $HO^-$  selon :



La **solution équivalente** après prise en compte de la réaction est constituée par le mélange :  $H_3O^+$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et  $NH_3$  ( $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (nouveau point de départ). La **réaction prépondérante** suivante est toujours une **réaction prépondérante quantitative** :



La **solution équivalente** après prise en compte de cette réaction prépondérante quantitative est constituée d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Nous sommes ramenés à un cas connu : le mélange acide/base conjuguée. La **réaction prépondérante** proposée alors est un **équilibre de contrôle** :



qui ne modifie pas les concentrations. L'état d'équilibre est donc constitué par un mélange d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). La **méthode de la réaction prépondérante** conduit effectivement à l'état final après prise en compte d'un **équilibre de contrôle**.

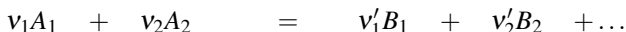
## 5 Titrages acido-basiques

### 5.1 Généralités sur les titrages

#### Titration directe ou indirecte, équivalence d'un titrage

##### 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 réactif (noté  $A_2$ ) qui réagit avec lui de façon totale et rapide. Le bilan de la réaction totale s'écrit :



À l'occasion d'un **titrage direct**, la réaction totale précédente est qualifiée de **réaction de titrage**. La solution analysée contenant l'espèce  $A_1$  est appelée *solution à titrer* ou *solution titrée*. Le réactif  $A_2$  ajouté pour réaliser l'opération est appelé *réactif titrant*. La solution à analyser est usuellement positionnée dans un bécher de titrage tandis que le réactif titrant est délivré par une burette graduée. L'objectif de l'expérimentateur est le repérage expérimental de l'**équivalence du titrage** : il s'agit de la situation correspondant à une mise en présence des substances  $A_1$  et  $A_2$  dans les proportions stœchiométriques (c'est-à-dire selon des proportions indexées sur la stœchiométrie en  $A_1$  et  $A_2$  dans la réaction de titrage). Nous retiendrons à l'équivalence du titrage la relation entre quantités de matière :

$$\frac{n(A_1)_0}{v_1} = \frac{n^{\text{eq}}(A_2)}{v_2}$$

en notant  $n(A_1)_0$  la quantité de matière initiale en substance  $A_1$  (*a priori* inconnue) et  $n^{\text{eq}}(A_2)$  la quantité de matière en substance  $A_2$  ajoutée à l'équivalence (*a priori* mesurée expérimentalement). Dans le cas le plus fréquent le composé  $A_2$  est introduit sous forme d'une solution aqueuse, la quantité de matière en substance  $A_2$  ajoutée à l'équivalence s'exprime par :

$$n^{\text{eq}}(A_2) = c v_{\text{eq}}$$

avec  $c$  la concentration du réactif titrant (donc connue) et  $v_{\text{eq}}$  le **volume équivalent** (volume de titrant délivré à l'équivalence). La quantité de matière  $n(A_1)_0$  s'exprime par :

$$n(A_1)_0 = c_1 v_0$$

avec  $c_1$  la concentration de l'espèce titrée dans la solution initiale et  $v_0$  le volume de la solution initiale analysée. Le **volume équivalent** est déterminé expérimentalement. En effet, l'équivalence correspond à une modification assez brutale du comportement du système et on peut observer à la rencontre du point équivalent :

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

Ces points seront développés plus loin dans le cas précis de titrages particuliers. À l'occasion d'un **titrage indirect** de la substance  $A_1$ , un excès de réactif  $A_2$  est introduit et la concentration en produit  $B_1$  est évaluée par un nouveau titrage direct. L'opération permet de déterminer la concentration de la substance  $A_1$  dans l'échantillon analysé. Une variante consiste à introduire un excès de réactif  $A_2$  **connu avec précision**, et à titrer la quantité restante de réactif  $A_2$  par un nouveau titrage direct. L'opération permet une nouvelle fois de déterminer la concentration de la substance  $A_1$  dans l'échantillon analysé. On parle dans ce dernier cas de **titrage en retour**.

### Dispositif expérimental, erreurs et incertitudes

Nous présentons le dispositif employé pour un titrage direct à la figure 7.12 page 403. La grandeur usuellement mesurée est le **volume équivalent** (volume de titrant délivré à l'équivalence).

La mesure expérimentale est inévitablement entachée d'**erreur**. Lors de la mesure d'une grandeur physique  $X$ , l'erreur est la différence entre la valeur mesurée  $x$  et la valeur vraie  $X$  (généralement inconnue puisqu'elle est recherchée). Dans le cas d'un titrage, l'erreur de titrage s'exprime par l'erreur portant sur le volume équivalent mesuré. Il existe deux types d'erreurs possibles : les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires. Les erreurs systématiques ne varient pas dans des conditions de mesures répétées (il peut s'agir d'une erreur de fonctionnement d'un appareil ou encore d'une erreur dans la procédure expérimentale retenue). Les erreurs aléatoires sont détectées par une méthode statistique, en répétant plusieurs fois une même mesure et en obtenant des résultats légèrement différents.

L'**incertitude**  $\Delta X$  sur une grandeur physique  $X$  traduit les tentatives scientifiques pour estimer l'importance des erreurs aléatoires commises. On rencontre en pratique deux types d'incertitudes : l'incertitude de type A est estimée de façon statistique, en réalisant un grand nombre de fois une même expérience tandis que l'incertitude de type B est évaluée à partir des spécifications des appareils de mesure et des conditions expérimentales. Dans le cas de la mesure d'un volume équivalent, nous estimerons l'incertitude  $\Delta v_{\text{eq}}$  de type B. Le volume délivré par une burette graduée s'exprime par :

$$v = v(\text{initial}) - v(\text{final}).$$



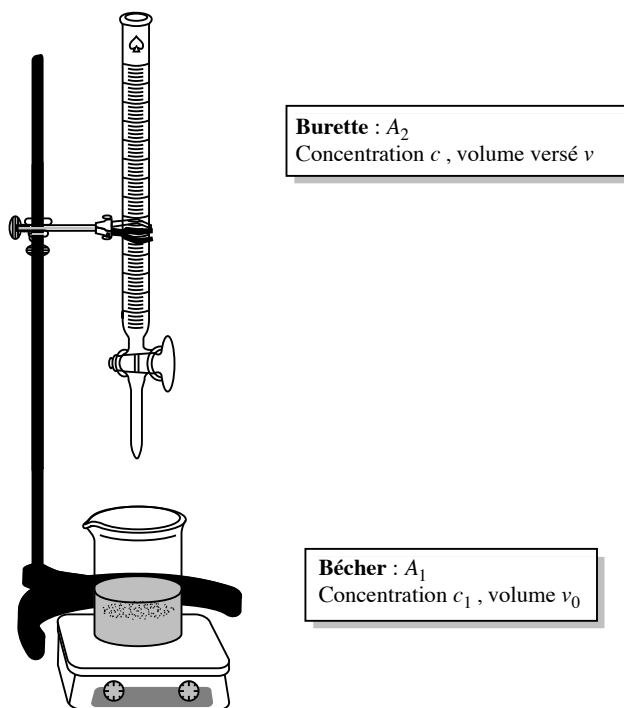


FIGURE 7.12 – Dispositif expérimental

L'incertitude sur le volume délivré s'exprime par :

$$\Delta v = \sqrt{(\Delta v(\text{initial}))^2 + (\Delta v(\text{final}))^2}$$

avec  $\Delta v(\text{final})$  et  $\Delta v(\text{initial})$  les incertitudes portant sur la mesure des volumes dans l'état final et dans l'état initial. On dit ainsi que les incertitudes s'additionnent *en quadrature*. L'incertitude portant sur la mesure d'un volume de liquide placé dans une burette graduée peut avoir plusieurs origines :


- une incertitude liée à l'appareillage expérimental : l'incertitude portant sur le volume délivré par la verrerie de laboratoire est indiquée par le constructeur. La verrerie de classe A correspond à une incertitude relative inférieure à 0,2 % tandis que la verrerie de classe B correspond à une incertitude relative inférieure à 0,5 %. Nous notons  $\Delta v_{\text{burette}}$  cette incertitude dans le cas du volume délivré par une burette graduée ;
- une incertitude liée à la lecture sur la burette graduée : elle correspond à une demi-graduation de la burette, c'est-à-dire 0,05 mL pour une burette graduée en 0,1 mL (cas fréquent). Nous notons  $\Delta v_{\text{lecture}}$  cette incertitude ;
- une incertitude liée au fait qu'une burette délivre un volume à la goutte près (volume d'une goutte égal à 0,05 mL). Nous notons  $\Delta v_{\text{goutte}}$  cette incertitude ;

- une incertitude liée au choix de la méthode chimique permettant de déterminer le volume à délivrer. Nous notons  $\Delta v_{\text{méthode}}$  cette incertitude.

Ainsi, dans le cas de la mesure d'un volume équivalent délivré par une burette graduée :

$$\Delta v = \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2}$$

car la seule incertitude sur le volume initial est une incertitude sur la lecture de la graduation correspondant au zéro de la burette, tandis que l'incertitude sur le volume final correspond à l'ensemble des incertitudes présentées.

 L'incertitude  $\Delta v_{\text{eq}}$  sur la mesure d'un volume équivalent a des conséquences sur la présentation du résultat du titrage réalisé et sur la valeur numérique de la concentration en substance  $A_1$ . La notion d'incertitude est essentielle dans la démarche scientifique que nous décrivons, car elle permet de juger la **qualité** d'un titrage.

## 5.2 Suivi pH-métrique ou conductimétrique d'un titrage

Un **titrage acido-basique** est un titrage direct qui met en jeu une réaction de titrage de type acido-basique. Il peut être suivi par pH-métrie (évolution du pH au cours de la réalisation du titrage). La pH-métrie est un cas particulier de **potentiométrie** : un pH-mètre mesure en réalité la différence de potentiel entre deux électrodes. Ces deux électrodes sont une **électrode de référence** (de potentiel constant) et une électrode dont le potentiel  $E$  est sensible à la concentration en ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (**électrode de verre**). Une valeur du pH est fournie par l'appareil grâce à un **étalonnage**. En effet il existe une relation affine entre la différence de potentiel mesurée et le pH de la solution considérée :


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

( $a$  et  $b$  sont des grandeurs déterminées par étalonnage de l'appareil avec des solutions de pH connus). Une électrode de verre est elle-même constituée d'une électrode de référence plongeant dans une solution de pH fixé : électrode  $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}$  dans une solution d'acide chlorhydrique à la concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une fine paroi de verre ( $50 \mu\text{m}$ ) sépare cette solution de la solution extérieure dont on cherche à mesurer le pH (voir figure 7.13).



FIGURE 7.13 – Photo d'une électrode de verre

Une électrode dont le potentiel est sensible à la concentration d'un type d'ions particulier est appelée électrode *spécifique*. Une électrode de verre est donc une électrode spécifique à ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

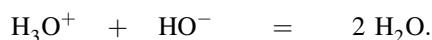
 Notons que la réponse d'une électrode de verre en milieu pauvre en ions oxonium est souvent insuffisante, on parle d'*erreur alcaline*. En effet, l'électrode de verre est sensible à la présence de cations type  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . Ces cations sont donc susceptibles de perturber la mesure : lorsque la concentration en ions oxonium est faible, la réponse de l'électrode est due à la présence des ions perturbateurs et non à celle des ions oxonium. Cette situation est rencontrée dans les milieux basiques usuellement obtenus au laboratoire (à partir de solutions d'hydroxyde de sodium ou de potassium, riches en ions alcalins) et il est vain d'espérer pouvoir étudier des milieux de pH notablement supérieur à 12 avec les électrodes usuelles.

Un titrage acido-basique peut aussi être suivi par **conductimétrie** : introduction dans la solution d'une cellule de mesure conductimétrique reliée à un conductimètre. Les deux méthodes permettent de repérer l'équivalence du titrage et de mesurer le volume équivalent de titrant ajouté.

### 5.3 Titration acide fort/base forte

#### Position de l'équivalence

Envisageons le titrage d'une solution d'acide fort (acide chlorhydrique  $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$  ou acide nitrique  $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$  contenu dans un bécher) à la concentration  $c_1$  et de volume  $v_0$ . Le réactif titrant (contenu dans la burette) est de la soude ( $\text{Na}^+\text{HO}^-$ ) à la concentration  $c$ . Lors du titrage, le bécher est le siège de la réaction de titrage :



Cette réaction est une réaction quantitative (de constante d'équilibre  $K_T^\circ = 10^{14}$ ) et rapide, deux caractéristiques indispensables pour une réaction de titrage. À l'équivalence, la relation :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = (n_{\text{HO}^-})_{\text{ajouté}}$$

est vérifiée, il s'agit de la relation à l'équivalence. Cette équation est traduite par :

$$c_1 v_0 = c v_{\text{eq}}$$

où  $v_{\text{eq}}$  correspond au volume de base versé (titrant) lorsque l'équivalence est atteinte. Une mesure expérimentale de  $v_{\text{eq}}$  conduit à la détermination de la concentration  $c_1$  en acide fort ( $v_0$  et  $c$  sont supposés connus). Ainsi :

$$c_1 = c \frac{v_{\text{eq}}}{v_0}.$$

## Incertitude

Nous avons indiqué précédemment l'existence d'une incertitude portant notamment sur la mesure du volume équivalent  $v_{\text{eq}}$ . L'incertitude inévitable qui accompagne la détermination expérimentale du volume équivalent se répercute sur la concentration  $c_1$  :

$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}$$

### Exemple d'application numérique

Nous étudions l'exemple du titrage d'une solution d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (volume  $v_0 = 10,00$  mL) par la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  (concentration  $c = 0,100$  mol·L<sup>-1</sup>). Nous mesurons le volume équivalent  $v_{\text{eq}} = 10,00$  mL. Nous utilisons une burette de classe A graduée en 0,1 mL et de volume maximal délivré égal à 25 mL (l'incertitude liée à la burette est égale à  $\Delta v_{\text{burette}} = 0,05$  mL) et nous évaluons l'incertitude sur la mesure du volume équivalent, en supposant que la méthode de détermination du volume équivalent n'induit aucune erreur :

$$\begin{aligned}\Delta v_{\text{eq}} &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05 + 0,05 + 0,05 + 0)^2} = 0,16 \text{ mL}.\end{aligned}$$

L'incertitude  $\Delta v_{\text{eq}}$  est majorée à la valeur  $\Delta v_{\text{eq}} = 0,2$  mL.



On ne conserve généralement qu'un seul chiffre significatif dans la donnée numérique d'une incertitude, en fournissant le résultat sous une forme majorée.

Le résultat de mesure de la concentration  $c_1$  devra être exprimé sous la forme  $c_1 \pm \Delta c_1$ . Nous évaluons la valeur de  $\Delta c_1$  par :

$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise :  $\Delta c = 0$ . La solution à titrer, de volume  $v_0$ , à été prélevée en utilisant une pipette jaugée de classe A, de volume 10 mL. Ainsi  $\Delta v_0 = 0,02$  mL. Il vient alors :

$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = 0,02.$$

Comme le calcul fournit  $c_1 = 0,1$  mol·L<sup>-1</sup>, nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_1 = (1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Il faut prendre soin d'utiliser pour le résultat le même nombre de décimales que l'incertitude.


## Expression du pH au cours du titrage

Il est possible de déterminer de façon approchée l'expression analytique de  $\text{pH} = f(v)$  où  $v$  désigne le volume de base (titrant) ajouté.

- $v = 0$  : le bécher contient un acide fort :  $\text{pH} = -\log c_1$ .
- $0 < v < v_{\text{eq}}$  :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{c_1 v_0 - cv}{v_0 + v}\right) = -\log\left(\frac{c(v_{\text{eq}} - v)}{v_0 + v}\right)$   
en utilisant la relation à l'équivalence. Il s'agit d'une courbe dont la pente est croissante.
- $v = v_{\text{eq}}$  : la solution équivalente ne contient que de l'eau, l'équilibre de contrôle est la réaction d'autoprotolyse qui conduit à  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ . Le pH vaut :  $\text{pH} = 7,0$ .
- $v > v_{\text{eq}}$  : la base ajoutée est en excès dans le milieu et impose le pH. Ainsi :

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{c(v - v_{\text{eq}})}{v_0 + v}\right).$$

Il s'agit dans ce cas d'une courbe de pente décroissante.

 Remarquons que la pente étant croissante avant l'équivalence et décroissante après, elle est par conséquent maximale à l'équivalence. Il s'agit donc du bon critère pour repérer expérimentalement la position de l'équivalence. Par ailleurs, notons qu'au point équivalent du titrage d'un acide fort par une base forte, on mesure  $\text{pH} = 7,0$ .

## Allure de la courbe

Un **point d'inflexion** est rencontré pour la courbe  $\text{pH} = f(v)$  au **point équivalent**. Dans le cas du titrage d'une solution d'acide nitrique  $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$  (volume  $v_0 = 10 \text{ mL}$  et concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  (concentration  $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), l'évolution observée est présentée à la figure 7.14.

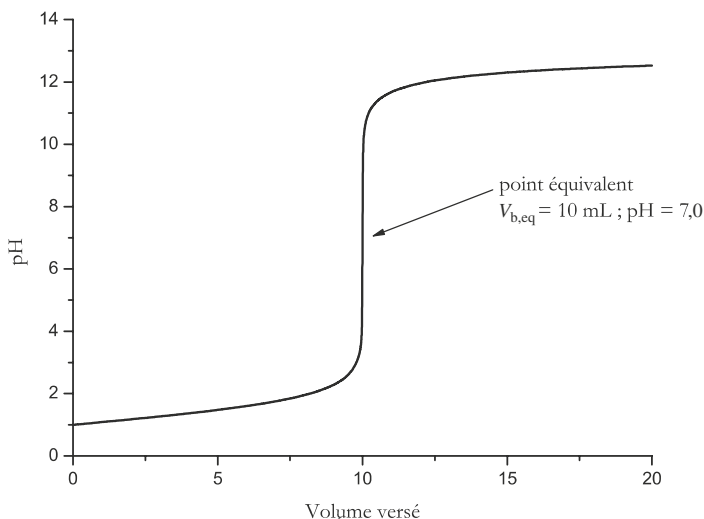


FIGURE 7.14 – Évolution  $\text{pH} = f(v)$

### Localisation expérimentale de l'équivalence

Il est possible, une fois la courbe  $\text{pH} = f(v)$  tracée, de déterminer la **position de l'équivalence** lorsque le fort saut de  $\text{pH}$  est rencontré. Une méthode se révèle plus précise lorsque le nombre de points expérimentaux est suffisant, mais elle nécessite un traitement informatique des résultats : il s'agit de tracer la dérivée :  $\frac{d\text{pH}}{dv} = g(v)$ . Le point équivalent (correspondant à un point d'inflexion de la courbe  $\text{pH} = f(v)$ ) est rencontré pour le volume  $v$  correspondant au maximum de la courbe dérivée (voir figure 7.15).

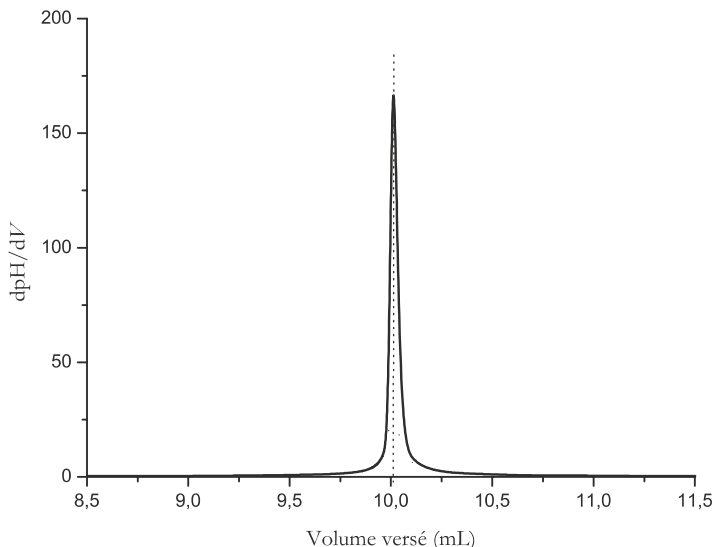



FIGURE 7.15 – Courbe dérivée



L'expression mathématique proposée indique que la *méthode des tangentes*, parfois utilisée pour proposer un volume équivalent à partir de l'allure de la courbe  $\text{pH} = f(v)$  est à **prendre avec précautions dans la plupart des cas**, car elle repose sur des considérations fausses. En effet, alors que l'on recherche le point de la courbe où la pente est maximale, la méthode des tangentes identifie un centre local de symétrie de la courbe. Ainsi cette méthode suppose que la courbe  $\text{pH} = f(v)$  est symétrique par rapport au point d'inflexion localisé à l'équivalence, ce qui n'est exact que si la dilution due à l'ajout est négligeable et si les concentrations  $c_1$  et  $c$  sont égales (ce qui limite considérablement la méthode !). Pour des réactions de stœchiométrie 1 : 1 (acido-basique), les résultats peuvent être acceptables.

Expérimentalement, les **indicateurs colorés** acido-basiques sont couramment utilisés. Un **indicateur coloré** est une espèce manifestant un rôle acido-basique et participant à un couple noté  $\text{HIn}/\text{In}^-$  dont les formes  $\text{HIn}$  et  $\text{In}^-$  présentent des couleurs différentes détectables même en très faibles concentrations. Le **diagramme de prédominance** de l'indicateur coloré  $\text{HIn}$  montre que le changement de couleur s'opère aux alentours de  $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{HIn}/\text{In}^-)$ .

Ainsi si ce  $pK_A$  est voisin du pH attendu au point équivalent, l'indicateur choisi constituera un bon moyen de détection du **point équivalent**.

 Notons que l'indicateur coloré, espèce acido-basique, doit être introduit en faible quantité pour ne pas perturber le titrage.

Le tableau 7.1 rassemble quelques indicateurs colorés et leur zone de virage :

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
phénolphtaléine	incolore	rose	8,1 – 10,0

TABLE 7.1 – Indicateurs colorés d'usage courant et leur zone de virage

La mise en évidence du point équivalent par utilisation d'un indicateur coloré est une bonne méthode lorsque l'indicateur coloré est bien choisi, ce qui suppose de connaître le (ou les)  $pK_A$  de l'espèce (ou des espèces) titrées, et donc en général leur nature chimique. Ainsi le bleu de bromothymol peut être utilisé pour le titrage acide fort/base forte.

### Méthode de GRAN

La méthode de GRAN cherche à **linéariser** la courbe  $\text{pH} = f(v)$ . Avant l'équivalence :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c(v_{\text{eq}} - v)}{v_0 + v} = 10^{-\text{pH}}.$$

Ainsi :

$$10^{-\text{pH}}(v_0 + v) = c(v_{\text{eq}} - v) = g(v).$$

L'expérimentateur, au lieu de tracer  $\text{pH} = f(v)$ , envisagera l'évolution de :

$$10^{-\text{pH}}(v_0 + v) = g(v).$$

Il s'agit d'une droite qu'il suffit de prolonger jusqu'à l'axe des abscisses. L'expression précédente montre que l'intersection a lieu pour  $v = v_{\text{eq}}$ , déterminé ici avec précision. Dans le cas du titrage d'une solution d'acide nitrique  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{NO}_3^-$  (volume  $v_0 = 10$  mL et concentration

$c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  (concentration  $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), l'évolution observée est présentée à la figure 7.16 page 410. Remarquons que le traitement du dosage d'une base forte par un acide fort est tout à fait similaire à celui présenté ici. La courbe  $\text{pH} = f(v)$  est alors décroissante ( $v$  désigne alors la volume d'acide titrant délivré).

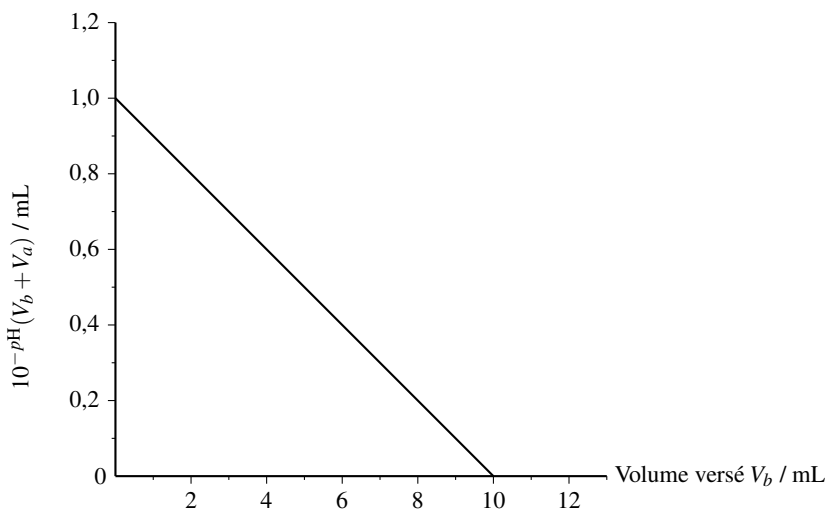


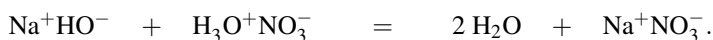
FIGURE 7.16 – Droite de GRAN

### Titration conductimétrique

Le titrage peut être suivi par **conductimétrie** : l'évolution de la conductivité  $\sigma$  est tracée en fonction de  $v$ , volume de base ajouté.



Une erreur classique consiste à oublier la présence des contre-ions ( $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  si l'acide fort titré est de l'acide nitrique) qui participent à la conductivité. Afin de pallier ce problème, il est utile d'écrire la réaction de titrage avec les contre-ions :



Il est possible d'établir les expressions  $\sigma = f(v)$  au cours du titrage. Nous rappelons que la conductivité  $\sigma$  s'exprime sous la forme :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_{i,\text{eq}} c_i$$

avec  $i$  un ion de la solution, de concentration  $c_i$ , de charge  $z_i$  et de conductivité ionique molaire équivalente  $\lambda_{i,\text{eq}}$ . Comme la grandeur  $\lambda_{i,\text{eq}}$  dépend de la composition de la solution, on approxime cette grandeur à une constante  $\lambda_{i,\text{eq}}^0$  pour des solutions suffisamment diluées ( $\lambda_{i,\text{eq}}^0$  désigne la **conductivité ionique molaire équivalente limite** qui correspond à la limite de  $\lambda_{i,\text{eq}}$  à dilution infinie, c'est-à-dire lorsque la concentration  $c_i$  tend vers zéro). Nous réalisons



le tableau d'avancement (en quantités de matière) de la réaction de titrage, en distinguant la situation  $v < v_{\text{eq}}$  et la situation  $v > v_{\text{eq}}$  :

	$\text{Na}^+$	$\text{HO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{NO}_3^-$	=	$2 \text{H}_2\text{O}$	+	$\text{Na}^+$	$\text{NO}_3^-$
EI	$cv$	$cv$		$c_1v_0$	$c_1v_0$		solvant		$cv$	$c_1v_0$
EF( $v < v_{\text{eq}}$ )	$cv$	0		$c_1v_0 - cv$	$c_1v_0$		solvant		$cv$	$c_1v_0$
EF( $v > v_{\text{eq}}$ )	$cv$	$cv - c_1v_0$		0	$c_1v_0$		solvant		$cv$	$c_1v_0$

- $v < v_{\text{eq}}$  : dans le bécher les ions  $\text{Na}^+$  remplacent des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\sigma$  s'exprime par :

$$\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-}^0 \frac{c_1v_0}{v_0+v} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \frac{c_1v_0 - cv}{v_0+v} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{cv}{v_0+v}.$$

- $v > v_{\text{eq}}$  : dans le bécher les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont ajoutés en excès,  $\sigma$  s'exprime par :

$$\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-}^0 \frac{c_1v_0}{v_0+v} + \lambda_{\text{HO}^-}^0 \frac{cv - c_1v_0}{v_0+v} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{cv}{v_0+v}.$$

Il est plus pratique de manipuler des **relations affines** lorsque ceci est possible. Pour cette raison, les conditions expérimentales sont souvent choisies de façon à pouvoir **négliger le facteur de dilution** provoqué par l'ajout de base :  $v_0 + v \approx v_0$  implique alors que les deux évolutions  $\sigma = f(v)$  sont des portions de droites. Si la dilution n'est pas négligeable, c'est traditionnellement l'évolution de :

$$\sigma' = \sigma \frac{v_0 + v}{v_0} = f(v)$$

qui est tracée. La grandeur  $\sigma'$  est qualifiée de **conductivité corrigée du facteur de dilution** ou encore de **conductivité corrigée**. Les expressions précédentes montrent qu'il s'agit de deux portions de droites. Avant l'équivalence :

$$\sigma \frac{v_0 + v}{v_0} = \lambda_{\text{NO}_3^-}^0 c_1 + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 c_1 + \left( \lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \right) \frac{cv}{v_0}$$

et après l'équivalence :

$$\sigma \frac{v_0 + v}{v_0} = \lambda_{\text{NO}_3^-}^0 c_1 - \lambda_{\text{HO}^-}^0 c_1 + \left( \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{HO}^-}^0 \right) \frac{cv}{v_0}$$

**Avant l'équivalence** il s'agit d'une **droite décroissante** ( $\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 < 0$  à cause de la forte valeur de  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$ ) tandis qu'il s'agit d'une **droite croissante après l'équivalence** ( $\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{HO}^-}^0 > 0$ ). Dans le cas du titrage d'une solution d'acide nitrique  $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$  (volume  $v_0 = 10 \text{ mL}$  et concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  (concentration  $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), l'évolution observée est présentée à la figure 7.17.

L'**équivalence** est repérée par la **rupture de pente**.

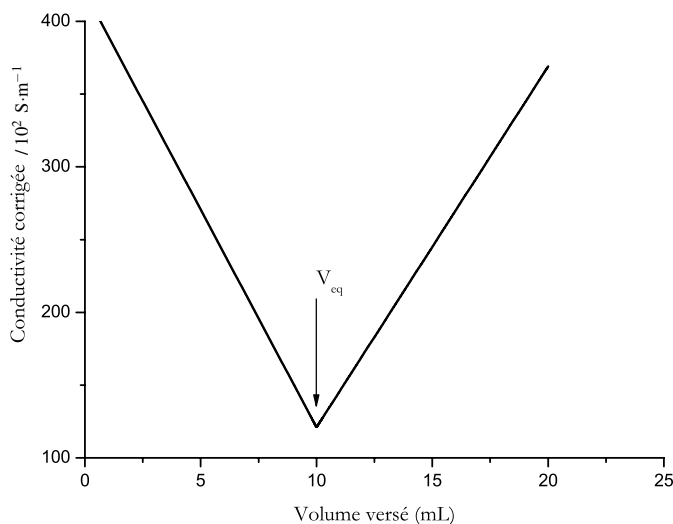


FIGURE 7.17 – Évolution  $\sigma = f(v)$



En pratique ce sont les portions affines constatées (loin de l'équivalence) qui sont prolongées et déterminent par leur intersection la position du volume équivalent.

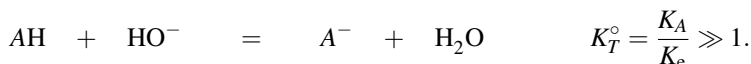
Notons qu'il est possible de prévoir **qualitativement** ces évolutions. Avant l'équivalence les ions  $\text{Na}^+$  **remplacent** les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le bécher (la solution reste électriquement neutre). La conductivité décroît car les ions  $\text{Na}^+$  sont moins conducteurs que les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$  est la valeur la plus forte rencontrée en solution aqueuse). Après l'équivalence la conductivité augmente car les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont ajoutés en excès.

## 5.4 Titrage d'un acide faible par une base forte

Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment : l'acide AH est contenu dans le bécher (volume  $v_0$  et concentration  $c_1$ ). Le réactif titrant (contenu dans la burette) est la soude ( $\text{Na}^+\text{HO}^-$ ) à la concentration  $c$ . Le volume ajouté est noté  $v$ .

### Position de l'équivalence, incertitude

Le cas étudié ici est celui d'un acide faible de  $\text{p}K_A$  moyen (compris entre 3,0 et 8,0). Celui-ci n'est pas envisagé dans des conditions de très forte dilution (son comportement serait alors voisin de celui d'un acide fort). Le bécher est le siège de la réaction de constante d'équilibre  $K_T^\circ$  :



Dans le cas du titrage de l'acide éthanoïque (acétique) par la soude, l'équation de titrage est :



La réaction est rapide et quantitative (indispensable pour un titrage). À l'**équivalence** les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, la relation :

$$n_{\text{AH}} = (n_{\text{HO}^-})_{\text{ajouté}}$$

est vérifiée. Elle est traduite par l'égalité :

$$c_1 v_0 = c v_{\text{eq}}$$

où  $v_{\text{eq}}$  correspond au volume de base versé lorsque l'équivalence est atteinte. Une mesure de ce volume permet de déterminer la concentration  $c_1$  de l'acide ( $v_0$  et  $c$  sont supposées connues). Ainsi :

$$c_1 = c \frac{v_{\text{eq}}}{v_0}.$$

L'incertitude inévitable qui accompagne la détermination expérimentale du volume équivalent se répercute sur la concentration  $c_1$  :

$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2}.$$

### Expression du pH au cours du titrage

Il est possible de déterminer l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de base ajouté.

- $v = 0$  : la solution est un acide faible. En le supposant peu dissocié il vient :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log c_1).$$

- $0 < v < v_{\text{eq}}$  : la solution contient un mélange  $\text{AH}/\text{A}^-$  (mélange acide/base conjuguée). Le pH s'exprime par :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right).$$

Exprimons chacune des concentrations :

$$[\text{AH}] = \frac{c_1 v_0 - cv}{v_0 + v} = \frac{c(v_{\text{eq}} - v)}{v_0 + v} \quad \text{et} \quad [\text{A}^-] = \frac{cv}{v_0 + v}.$$

Ainsi :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{v}{v_{\text{eq}} - v} \right).$$

En introduisant la variable réduite  $x = \frac{v}{v_{\text{eq}}}$ , le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{x}{1-x} \right) \quad \text{pour } x \in ]0; 1[.$$

- $v = v_{\text{eq}}$  : le bécher contient la base  $A^-$ , le pH est basique (supérieur à 7).
- $v > v_{\text{eq}}$  : le pH est imposé par la base forte en excès :

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{c(v - v_{\text{eq}})}{v_0 + v} \right).$$

Dans le cas du titrage d'une solution d'acide éthanóique (volume  $v_0 = 10 \text{ mL}$  et concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  (concentration  $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) l'évolution observée est présentée à la figure 7.18.

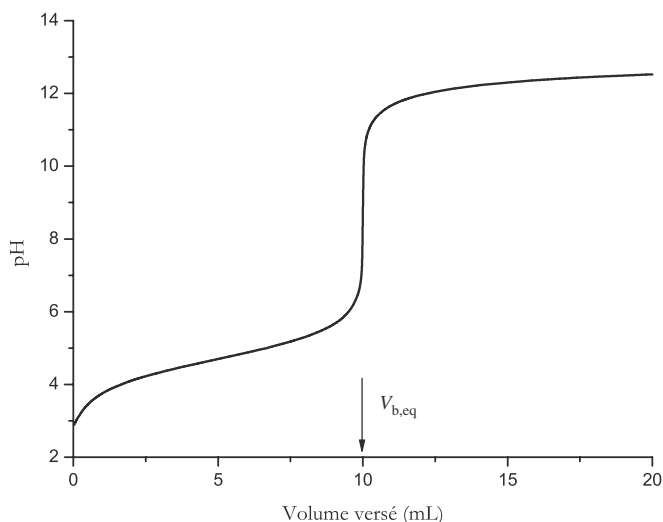


FIGURE 7.18 – Évolution  $\text{pH} = f(v)$

Notons l'existence d'un **point d'inflexion** caractéristique à la **demi-équivalence**.



La courbe  $\text{pH} = f(v)$  n'est pas symétrique par rapport au point d'inflexion localisé à l'équivalence. La *méthode des tangentes* qui localise un centre local de symétrie de la courbe ne permet pas d'identifier rigoureusement le point équivalent.

### Points particuliers, validité de l'expression $\text{pH} = f(v)$

Quelques **points particuliers** se distinguent.

- $v = v_{\text{eq}}/2$  : il s'agit de la **demi-équivalence**. L'application de la relation déterminée précédemment conduit à :

$$\text{pH} = \text{p}K_A.$$

- $v = v_{\text{eq}}$  : **équivalence**. La solution est alors une solution de base faible, le pH est basique ( $> 7,0$ ).



En pratique, l'expression  $\text{pH} = f(v)$  établie pour  $0 < v < v_{\text{eq}}$  est valide lorsque l'acide n'est pas trop dissocié avant la début du titrage (de  $\text{p}K_A$  supérieur à 3,0), pas trop dilué, et pour un volume  $v$  compris entre  $0,1v_{\text{eq}}$  et  $0,9v_{\text{eq}}$ . Nous nous accorderons pour utiliser l'expression de  $\text{pH} = f(v)$  déterminée pour  $0 < v < v_{\text{eq}}$  lorsque le  $\text{pH}$  initial (à  $v = 0$ ) est inférieur à  $\text{p}K_A - 1$ .

Notons que pour un acide très faible (de  $\text{p}K_A$  supérieur à 8,0), la réaction de titrage devient de moins en moins quantitative (la constante d'équilibre  $K_T^{\circ}$  associée à la réaction de titrage diminue) : le saut de  $\text{pH}$  associé à l'équivalence est de moins en moins marqué et devient éventuellement insuffisant pour un titrage précis.

### Domaine de HENDERSON

Dans le cas des acides faibles courants (c'est-à-dire peu dissociés), il apparaît une zone particulière appelée zone de HENDERSON et située pour  $0 < v < v_{\text{eq}}$ . Elle est caractérisée par les propriétés suivantes :

- le  $\text{pH}$  **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 :

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

- à la **demi-équivalence**  $\text{pH} = \text{p}K_A$ .

La tangente à la courbe au point d'inflexion est appelée droite de HENDERSON.

### Méthode de GRAN

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

$$K_A = \frac{h[A^-]}{[AH]} = \frac{10^{-\text{pH}v}}{v_{\text{eq}} - v}$$

en utilisant les expressions des concentrations déterminées précédemment. Ainsi le tracé de :

$$10^{-\text{pH}v} = g(v)$$

doit être une droite de coefficient directeur  $-K_A$  qui croisera l'axe des abscisses en  $v = v_{\text{eq}}$ . En effet l'expression de la constante d'équilibre  $K_A$  conduit à la relation :

$$10^{-\text{pH}v} = K_A(v_{\text{eq}} - v).$$

Cette méthode permet de déterminer à la fois le **volume équivalent** avec précision mais aussi la **constante d'acidité**  $K_A$  (d'après la valeur du coefficient directeur de la droite de GRAN).

Dans le cas du titrage d'une solution d'acide éthanoïque (volume  $v_0 = 10$  mL et concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  (concentration  $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) l'évolution observée est présentée à la figure 7.19.

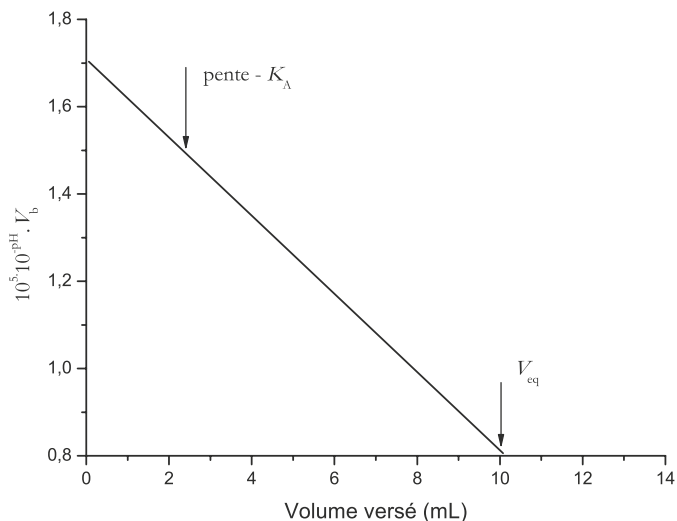
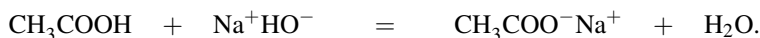


FIGURE 7.19 – Droite de GRAN

Notons que le titrage d'une base faible par un acide fort est traité de façon analogue. La courbe  $\text{pH} = f(v)$  est alors décroissante ( $v$  désigne alors le volume d'acide titrant délivré).

### Titration conductimétrique

Soit le titrage de l'acide éthanoïque par la soude suivi par **conductimétrie**. Pour éviter des erreurs il est souhaitable d'écrire la réaction de titrage sans oublier les contre-ions : ici il s'agit de :



Nous réalisons le tableau d'avancement (en quantités de matière) de la réaction de titrage, en distinguant la situation  $v < v_{\text{eq}}$  et la situation  $v > v_{\text{eq}}$  :

	$\text{Na}^+$	$\text{HO}^-$	+	$\text{CH}_3\text{COOH}$	=	$\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{Na}^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
EI	$cv$	$cv$		$c_1 v_0$		solvant		$cv$	0
EF( $v < v_{\text{eq}}$ )	$cv$	0		$c_1 v_0 - cv$		solvant		$cv$	$cv$
EF( $v > v_{\text{eq}}$ )	$cv$	$cv - c_1 v_0$		0		solvant		$cv$	$c_1 v_0$

- $v < v_{\text{eq}}$  : au cours du titrage il apparaît dans le bécher les ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et les ions sodium  $\text{Na}^+$ . La conductivité est donnée par :

$$\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0) \frac{cv}{v_0 + v}.$$

- $v > v_{\text{eq}}$  : la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  est ajoutée en excès, la conductivité prend la forme :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{cv}{v_0 + v} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 \frac{c_1 v_0}{v_0 + v} + \lambda_{\text{OH}^-}^0 \frac{cv - c_1 v_0}{v_0 + v}.$$

Si la dilution occasionnée par l'ajout de base est négligeable  $\sigma = f(v)$  est constituée de **portions affines**. Dans le cas contraire c'est la **conductivité corrigée** :

$$\sigma \frac{v_0 + v}{v_0} = f(v)$$

qui présente des **portions affines**. Ici les deux coefficients directeurs sont positifs (droites croissantes), mais le coefficient directeur correspondant au domaine  $v > v_{\text{eq}}$  dont la valeur est donnée par :

$$(\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{HO}^-}^0) \frac{c}{v_0}$$

est supérieur à celui du domaine  $v < v_{\text{eq}}$  dont la valeur est donnée par :

$$(\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0) \frac{c}{v_0}$$

à cause de la forte valeur de la conductivité ionique molaire équivalente limite des ions hydroxyde  $\lambda_{\text{HO}^-}^0$ . Dans le cas du titrage d'une solution d'acide éthanoïque (volume  $v_0 = 10$  mL et concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  (concentration  $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) l'évolution observée est présentée à la figure 7.20.

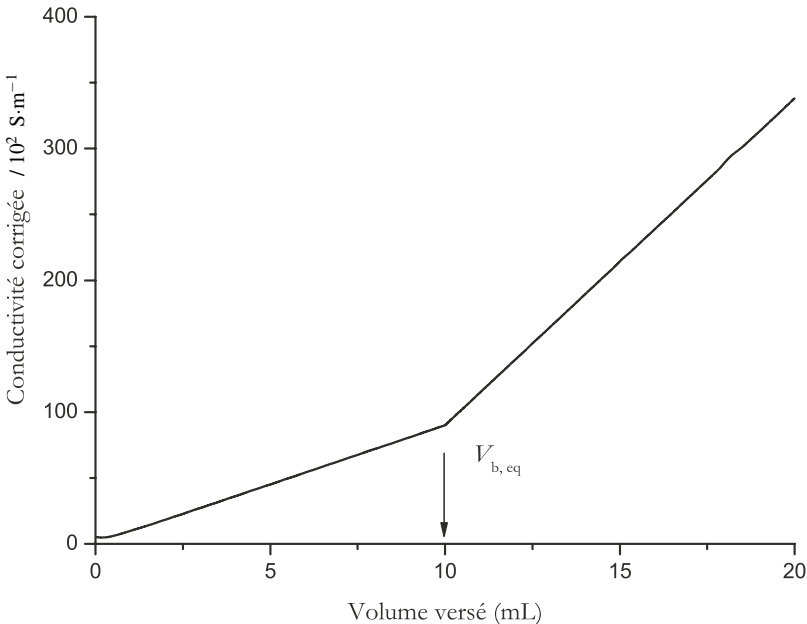


FIGURE 7.20 – Évolution  $\sigma = f(v)$

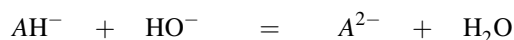
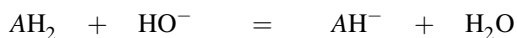
L'équivalence est détectée par la **rupture de pente** (expérimentalement les portions affines, loin de l'équivalence, sont prolongées et se croisent pour un volume  $v = v_{\text{eq}}$ ).

## 5.5 Titration de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)

### Titrages successifs/simultanés

Face à un polyacide ou bien un mélange d'acides (ou face à une polybase, un mélange de bases) il est important de savoir si les différentes espèces vont être titrées **successivement** (un saut de pH par titrage d'espèce) ou bien **simultanément** (un saut de pH correspond au titrage de plusieurs espèces). Des courbes simulées permettent de conclure en localisant les phénomènes associés aux différents sauts de pH. Il est toutefois possible d'énoncer un **critère** portant sur les  $pK_A$  des couples acido-basiques engagés.

Considérons le diacide  $AH_2$  (de  $pK_A$  successifs notés  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ ). Au cours de l'ajout de titrant (ions hydroxyde  $HO^-$ ) les espèces  $AH^-$  et  $A^{2-}$  sont susceptibles d'apparaître. Les deux titrages :



sont **disjoints** (et **successifs**) si la deuxième réaction n'est pas réalisée à plus de 1 % alors que la première réaction a été réalisée à 99 %. Ces hypothèses sont traduites par les relations :

$$[AH_2] \approx \frac{1}{100}[AH^-] \quad \text{et} \quad [A^{2-}] < \frac{1}{100}[AH^-].$$

Le calcul de  $K_{A1}/K_{A2}$  conduit alors à :

$$\frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{[AH^-][AH^-]}{[AH_2][A^{2-}]} > 10^4.$$

La différence des  $pK_A$  doit être supérieure à 4. Retenons ce critère : le titrage de deux acidités (ou basicités) est **séparé** à condition de rencontrer une différence entre  $pK_A$  supérieure à 4. Dans le cas d'un titrage **successif**, chaque saut de pH est associé au titrage d'une espèce. Dans le cas d'un titrage **simultané** le saut de pH traduit la fin du titrage de **toutes les espèces** présentant des acidités ou des basicités non disjointes ( $pK_A$  voisins). Notons que le critère présenté ici peut être assoupli suivant les situations : la détection d'une équivalence dépend aussi de la valeur des concentrations en substances titrées. Des courbes simulant numériquement le titrage et présentant conjointement les évolutions  $pH = f(v)$  et la répartition des différentes espèces acido-basiques au cours du titrage peuvent aider l'interprétation.

### Exemple 1 : titrage de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique  $H_3PO_4$  (concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , volume  $v_0 = 10 \text{ mL}$ ) est titré par la soude (concentration  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). L'acide  $H_3PO_4$  est un triacide. L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces sont indiquées



(pourcentage en espèce phosphorée) sur la figure 7.21 obtenue par simulation numérique du titrage.

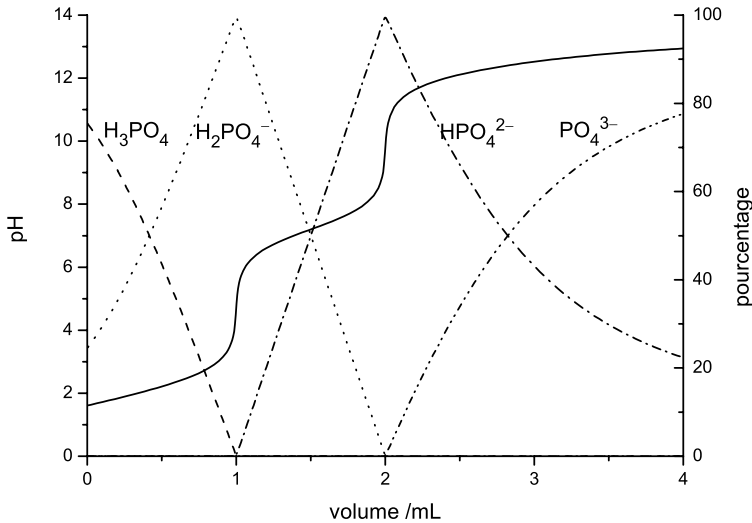
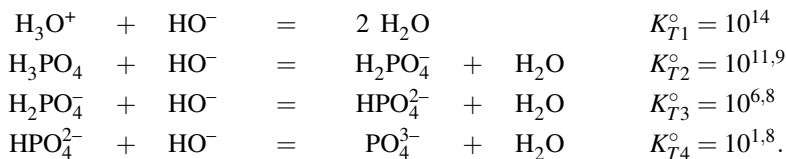


FIGURE 7.21 – Titrage de l'acide phosphorique

La répartition des espèces montre que le titrage des espèces  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est **successif**. Le pH initial est égal à 1,55 : les formes  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  coexistent. Ceci signifie que l'acide phosphorique est partiellement dissocié dans la solution à titrer. Les réactions de titrage envisagées s'écrivent :



*Attention* cette dernière réaction n'est pas quantitative, elle ne correspond pas à un saut de pH.

L'évolution  $\text{pH} = f(v)$  présentera deux sauts :

- **un premier saut** (pour un volume  $v_{\text{eq}1} = 1 \text{ mL}$ ) correspond au titrage simultané des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (provenant de la dissociation de l'acide phosphorique) et de l'espèce  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La relation à l'**équivalence** s'écrit :

$$(n_{\text{H}_3\text{PO}_4})_{\text{introduit}} = (n_{\text{OH}^-})_{\text{versé}}$$

et donc :  $c_1 v_0 = c v_{\text{eq}1}$ .

- Le **deuxième saut** de pH (pour un volume  $v_{\text{eq}2} = 2 \text{ mL}$ ) est associé au titrage de l'espèce  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , la relation à l'**équivalence** s'écrit :

$$n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = (n_{\text{HO}^-})_{\text{versé depuis la première équivalence}}$$

et donc :  $c_1 v_0 = c(v_{\text{eq}2} - v_{\text{eq}1})$ .

Les espèces acido-basiques rencontrées successivement lors du titrage sont  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  puis  $\text{PO}_4^{3-}$  de façon partielle.



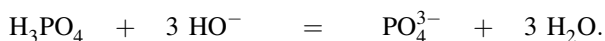
Il est possible de lire sur les courbes simulées les valeurs de certaines constantes d'équilibre à partir desquelles la simulation à été réalisée. Il convient d'exploiter les courbes de distribution, c'est-à-dire l'évolution des pourcentages en espèces issues de l'acide phosphorique. Lorsque les pourcentages en formes  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient  $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ . Il suffit de lire sur la courbe correspondant au pH de la solution la valeur observée pour le volume de titrant ajouté préalablement repéré. De la même façon il est possible de déterminer la valeur de  $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-})$  et de  $\text{p}K_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$ .

*Application numérique* :  $\text{p}K_A(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)=2,1$  ;  $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-})=7,2$  ;  $\text{p}K_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})=12,4$ . Dans le cadre du programme, vous devez savoir réaliser ce type de lecture.

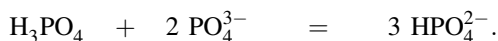
### Exemple 2 : inversion burette/bécher

Envisageons désormais le titrage de la soude par l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  situé dans la burette. Il s'agit d'un problème plus complexe. Le milieu est initialement basique, le pH va diminuer au cours du titrage (ajout d'acide). Nous présentons la simulation du titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium (volume  $v_0 = 10 \text{ mL}$ , concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par une solution d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentration  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées (pourcentage en espèce phosphorée) à la figure 7.22.

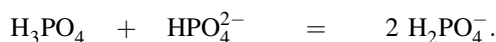
La répartition des espèces montre qu'il faut envisager une première réaction de titrage qui formera l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ . Il s'agit de :



La solution contient alors des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ , l'ajout de d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est poursuivi. La deuxième réaction de titrage doit former l'espèce  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Il s'agit de :



La solution contient alors l'espèce  $\text{HPO}_4^{2-}$  qui pourra réagir avec l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versé et fournir l'ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  selon une troisième réaction de titrage :



Les courbes simulées montrent que les deux premières réactions engendrent un seul et même saut de pH (réactions simultanées).

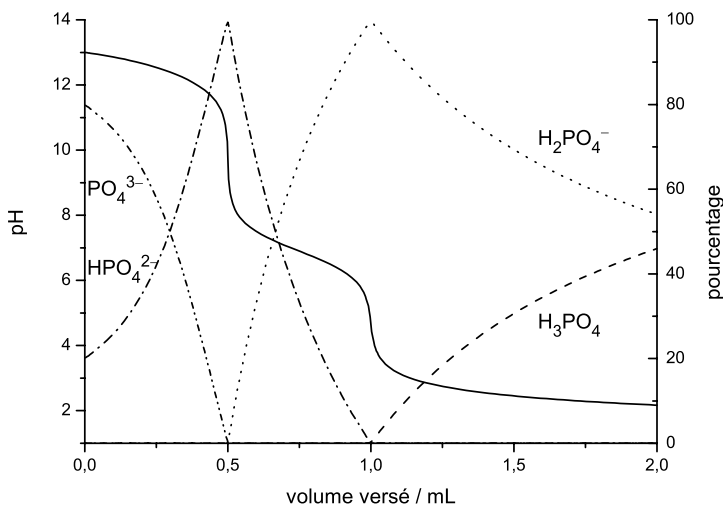
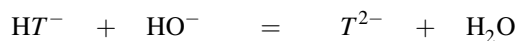
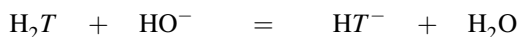


FIGURE 7.22 – Titrage d’une solution d’ions  $\text{HO}^-$  par l’acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$

### Exemple 3 : titrage d’une solution d’acide tartrique

Nous présentons la simulation du titrage d’une solution d’acide tartrique noté  $\text{H}_2\text{T}$  (volume  $v_0 = 10$  mL, concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par une solution d’hydroxyde de sodium (concentration  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). L’évolution du pH au cours de l’ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées à la figure 7.23 (pourcentage en espèce issue de l’acide tartrique).

Il s’agit d’un exemple de titrage simultané de deux acidités. Les réactions de titrage sont :



et un saut de pH est rencontré à la fin de l’ensemble des phénomènes acido-basiques. La relation à l’équivalence (repérée par le saut de pH) s’écrit :

$$2c_1v_0 = cv_{\text{eq}}$$

Là encore, il est possible de lire sur les courbes simulées les valeurs de certaines constantes d’équilibre à partir desquelles la simulation a été réalisée. Il convient d’exploiter les courbes de distribution, c’est-à-dire l’évolution des pourcentages en espèces issues de l’acide tartrique. Lorsque les pourcentages en forme  $\text{H}_2\text{T}$  et en forme  $\text{HT}^-$  sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces  $\text{H}_2\text{T}$  et  $\text{HT}^-$  pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient  $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-)$ . Il suffit de lire sur la courbe correspondant au pH de la solution

la valeur observée pour le volume de titrant ajouté préalablement repéré. De la même façon il est possible de déterminer la valeur de  $pK_A(HT^-/T^{2-})$ .

*Application numérique* :  $pK_A(H_2T/HT^-) = 3,0$ ;  $pK_A(HT^-/T^{2-}) = 4,5$ . Dans le cadre du programme, vous devez savoir réaliser ce type de lecture.

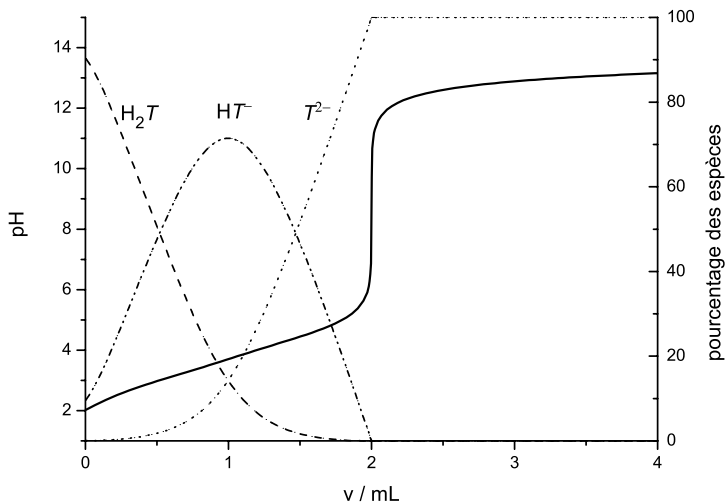


FIGURE 7.23 – Titration d'une solution d'acide tartrique

#### Exemple 4 : titrage du mélange acide sulfurique/acide acétique

Nous présentons la simulation du titrage d'une solution mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique (volume  $v_0 = 10$  mL, concentration  $c_1 = 0,1$  mol·L<sup>-1</sup> en acide sulfurique et en acide acétique) par une solution d'hydroxyde de sodium (concentration  $c = 1$  mol·L<sup>-1</sup>). L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées (pourcentage en espèce issue de l'acide sulfurique ou pourcentage en espèce issue de l'acide acétique) à la figure 7.24 page 423. L'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est un diacide présentant une première acidité forte et une deuxième acidité faible. L'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH est un monoacide faible. Les réactions de titrage s'écrivent :



Il s'agit d'un exemple de titrage simultané de deux premières acidités, avec un titrage successif de la troisième acidité (celle de l'acide acétique). La relation à la première équivalence (repérée par le premier saut de pH) s'écrit :

$$2c_1v_0 = cv_{eq1}.$$

La relation à la deuxième équivalence (repérée par le deuxième saut de pH) s'écrit :

$$c_1v_0 = c(v_{eq2} - v_{eq1}).$$

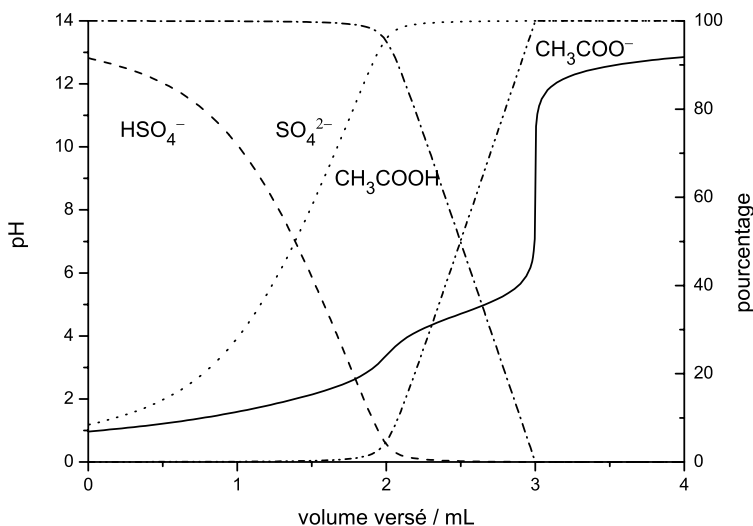


FIGURE 7.24 – Titrage du mélange acide sulfurique/acide acétique

Là encore, il est possible de lire sur les courbes simulées les valeurs de certaines constantes d'équilibre à partir desquelles la simulation a été réalisée. Il convient d'exploiter les courbes de distribution, c'est-à-dire l'évolution des pourcentages en espèces issues de l'acide sulfurique et de l'acide acétique. Lorsque les pourcentages en forme  $\text{HSO}_4^-$  et en forme  $\text{SO}_4^{2-}$  sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient  $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-})$ . Il suffit de lire sur la courbe correspondant au pH de la solution la valeur observée pour le volume de titrant ajouté préalablement repéré. De la même façon il est possible de déterminer la valeur de  $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ .

*Application numérique :*

$\text{p}K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$  ;  $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ .

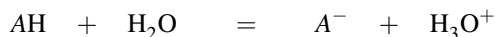
Dans le cadre du programme, vous devez savoir réaliser ce type de lecture.

## 6 Détermination d'une constante d'acidité

À température fixée plusieurs méthodes permettent de déterminer des constantes d'acidité.

### 6.1 Résultat conductimétrique, titrages

Il est souvent possible de déterminer une **constante d'acidité** ou de **basicité** par mesure conductimétrique. Considérons un acide faible AH dans l'eau, introduit à la concentration initiale  $c_1$ . L'équilibre :



s'établit. Le bilan de matière montre qu'alors :

$$[\text{AH}] = c_1 - x \quad \text{et} \quad [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

en appelant  $x$  l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre. En négligeant les ions naturellement apportés par l'autoprotolyse de l'eau (oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$ ), la conductivité s'exprime par :

$$\sigma = x\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + x\lambda_{\text{A}^-}^0.$$

Ainsi :

$$x = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{A}^-}^0}$$

peut être déterminé (en utilisant les valeurs numériques de  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$  et  $\lambda_{\text{A}^-}^0$ ) ainsi que :

$$K_A = \frac{x^2}{c_1 - x}.$$

Un titrage d'acide faible par une base forte peut aussi être utilisé. Il conduit, pourvu que l'acide ne soit pas trop fort, à la relation :  $\text{pH} = \text{p}K_A$  à la demi-équivalence. Par ailleurs la droite de GRAN correspondante :

$$10^{-\text{pH}_v} = g(v)$$

conduit à une droite de pente  $-K_A$  (pour  $v < v_{\text{eq}}$ ).

## 6.2 Méthode spectrophotométrique

La méthode est appliquée à une substance intervenant dans un couple acido-basique  $\text{AH}/\text{A}^-$  avec  $\text{AH}$  et  $\text{A}^-$  possédant des **spectres d'absorption différents**. Plusieurs solutions contenant la substance étudiée sont préparées à des pH différents (la concentration totale  $c$  en substance étudiée est la même à chaque fois). Pour chaque solution le spectre d'absorption  $A = f(\lambda)$  est tracé,  $A$  désignant l'absorbance des solutions. Le résultat obtenu est reproduit à la figure 7.25.

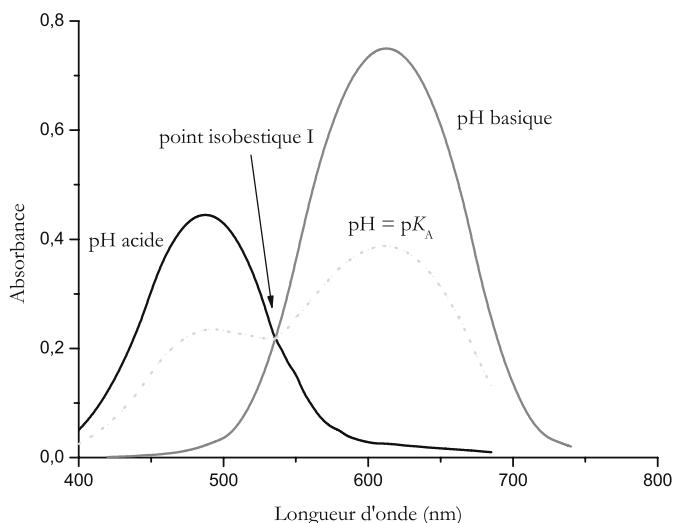


FIGURE 7.25 – Spectres d'absorption

On appelle **point isobestique** un point du spectre d'absorption où les coefficients d'absorption  $\epsilon_{AH}$  et  $\epsilon_{A^-}$  des formes AH et  $A^-$  sont égaux. Toutes les courbes se croisent au **point isobestique** car l'absorbance ne dépend pas du pH pour cette longueur d'onde. Plaçons nous à une longueur d'onde  $\lambda_1$ . À pH très acide seul l'acide AH est présent :

$$A_1 = \epsilon_{AH}\ell c.$$

À pH très basique seule la forme basique  $A^-$  est présente :

$$A_2 = \epsilon_{A^-}\ell c.$$

Pour la même longueur d'onde mais pour un pH intermédiaire :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

et l'absorbance mesurée  $A$  s'exprime par :

$$A = \epsilon_{AH}\ell[AH] + \epsilon_{A^-}\ell[A^-]$$

avec  $c = [AH] + [A^-]$ . Ces relations conduisent à l'expression :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{A_1 - A}{A - A_2} \right).$$

Il suffit alors de tracer, pour la longueur d'onde  $\lambda_1$ , l'évolution :

$$\log \left( \frac{A_1 - A}{A - A_2} \right) = f(\text{pH}).$$

Il s'agit d'une droite d'ordonnée à l'origine égale à  $-\text{p}K_A$ .

## 7 Suivi pHmétrique et conductimétrique d'un titrage

### 7.1 Expérience réalisée, données

#### Description de l'expérience

Le but de cette expérience est de doser une solution aqueuse de propanone en utilisant une réaction acido-basique suivie par pH-métrie et conductimétrie. Signalons que la propanone ne possède pas de propriétés acido-basiques notables en solution aqueuse et qu'il est nécessaire de la faire réagir au préalable avec le chlorure d'hydroxylammonium  $\text{NH}_3\text{OH}^+ \text{Cl}^-$  pour conduire à une oxime et à des ions oxonium selon l'équation-bilan :



Le chlorure d'hydroxylammonium ( $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ) est un acide faible engagé dans le couple  $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$ , le  $\text{p}K_A$  correspondant est voisin de 6 à  $T = 298 \text{ K}$ .

L'oxime de la propanone, appelé acétoxime, est l'acide d'un couple acido-basique de  $\text{p}K_A$  égal à 12,4 à  $T = 298 \text{ K}$  (cette acidité sera donc ignorée). Après avoir étalonné le pHmètre avec deux solutions tampons, un volume  $v_0 = 20,0 \text{ mL}$  (délivré par une pipette de classe A délivrant le volume  $v_0 = 20,0 \text{ mL}$ ) de solution aqueuse d'acétone (concentration inconnue  $c_0$ ) est prélevé puis placé dans un bécher. Nous ajoutons alors un volume  $v_0 = 20,0 \text{ mL}$  d'eau (délivré par la même pipette jaugée) et une masse précise  $m = 0,350 \text{ g}$  de chlorure d'hydroxylammonium (masse molaire  $M = 69,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pesé avec une balance de précision (incertitude négligeable, de l'ordre de  $0,1 \text{ mg}$ ). La concentration en chlorure d'hydroxylammonium dans le milieu est notée  $a = \frac{m}{M(v_0 + v_0)}$ .

Le contenu du bécher est agité tandis qu'une électrode de verre permet une mesure du pH de la solution. Une cellule conductimétrique permet de mesurer la conductance  $G$  de la solution présente dans la cellule de mesure et donc d'estimer la conductivité  $\sigma$  de la solution après étalonnage du conductimètre. Un titrage est réalisé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (de concentration  $c$  elle-même inconnue). La seule information fournie suppose que le chlorure d'hydroxylammonium a été introduit en excès par rapport à la solution aqueuse d'acétone. Le pH et la conductivité sont tracés en fonction du volume de titrant (soude) ajouté. Le but de cette expérience est d'interpréter les courbes expérimentales obtenues afin d'en déduire la concentration de la solution d'acétone ( $c_0$ ) mais aussi la concentration  $c$  de la soude (réactif titrant). La courbe pH-métrique permettra en outre une estimation expérimentale du  $\text{p}K_A$  correspondant au couple  $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$ .

### Évaluation des incertitudes de mesure

L'incertitude  $\Delta v_{\text{eq}}$  sur la mesure d'un volume équivalent a déjà été décrite dans le cadre d'une burette de classe A graduée en  $0,1 \text{ mL}$  et de volume maximal délivré égal à  $25 \text{ mL}$  (matériel utilisé de façon similaire dans cette expérience) :  $\Delta v_{\text{eq}} = 0,2 \text{ mL}$ . L'incertitude sur la valeur du volume total  $2v_0$  est calculée par :

$$\Delta(v_0 + v_0) = \sqrt{(\Delta v_0)^2 + (\Delta v_0)^2}$$

en prenant  $\Delta v_0 = 0,04 \text{ mL}$ . Il vient  $\Delta(v_0 + v_0) = 0,06 \text{ mL}$ . L'incertitude  $\Delta a$  sur la valeur de  $a$  est calculée par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(2v_0)}{2v_0}\right)^2}$$

Il vient ainsi  $\Delta a = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## 7.2 Résultats expérimentaux

L'évolution du pH et la conductivité  $\sigma$  avec le volume  $v$  de titrant ajouté sont indiquées aux figures 7.26 et 7.27. Ces évolutions témoignent de deux volumes équivalents (notés  $v_{\text{eq}1}$  et  $v_{\text{eq}2}$ ).



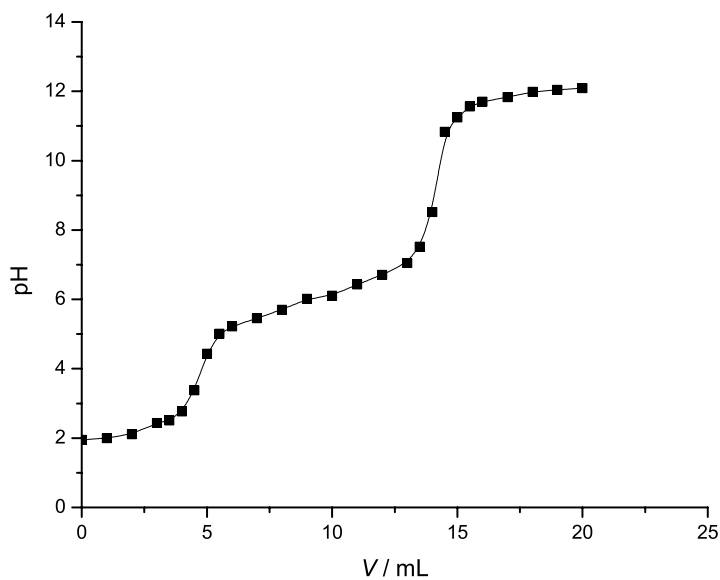


FIGURE 7.26 – Évolutions du pH en fonction du volume de titrant

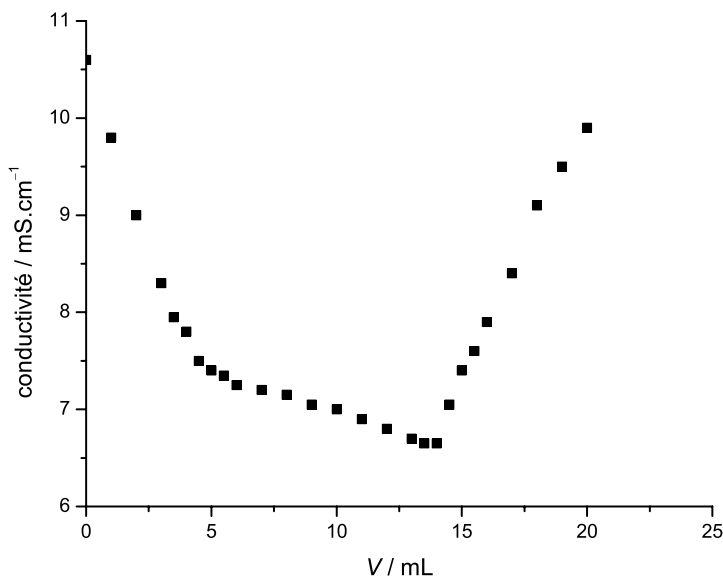
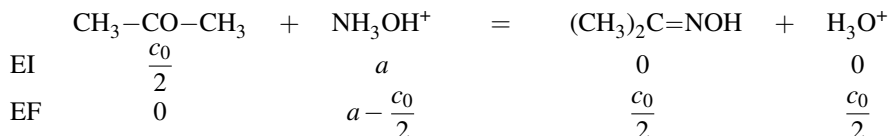


FIGURE 7.27 – Évolutions de la conductivité en fonction du volume de titrant

Nous mesurons les volumes équivalents  $v_{eq1} = 4,7 \pm 0,2$  mL et  $v_{eq2} = 14,1 \pm 0,2$  mL (l'incertitude sur la mesure du volume équivalent a déjà été exposée).

### 7.3 Interprétation

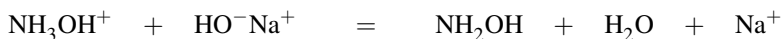
La grandeur  $c_0$  désigne la concentration initiale en acétone dans l'échantillon prélevé. Après dilution, la bécher contient initialement de l'acétone à la concentration  $c_0/2$ . Lors de l'ajout du chlorure d'hydroxylammonium (concentration dans le milieu  $a = \frac{m}{2Mv_0}$ ) a lieu la réaction totale de formation de l'oxime. Réalisons un bilan sur cette réaction afin de connaître la nature exacte de la solution titrée par la solution d'hydroxyde de sodium :



La solution titrée est d'un point de vue acido-basique un mélange d'acide fort  $\text{H}_3\text{O}^+$  (concentration  $c_0/2$ ) et d'acide faible  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  (concentration  $a - c_0/2$ ). Les réactions successives de titrage s'écrivent :



de constante d'équilibre  $K_{T,1}^\circ = 10^{14}$  et :



de constante d'équilibre voisine de  $K_{T,2}^\circ = 10^8$ . À la première équivalence ( $v = v_{\text{eq1}}$ ) nous avons :

$$c v_{\text{eq1}} = \frac{c_0}{2} 2v_0 = c_0 v_0$$

et à la deuxième équivalence ( $v = v_{\text{eq2}}$ ) :

$$c(v_{\text{eq2}} - v_{\text{eq1}}) = \left(a - \frac{c_0}{2}\right) 2v_0 = 2av_0 - c_0 v_0.$$

Il vient :

$$\frac{v_{\text{eq2}} - v_{\text{eq1}}}{v_{\text{eq1}}} = \frac{2a}{c_0} - 1$$

et donc :

$$c_0 = \frac{2av_{\text{eq1}}}{v_{\text{eq2}}}.$$

*Applications numériques* : nous calculons  $c_0 \approx 0,084 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'incertitude  $\Delta c_0$  sur la valeur de cette concentration est évaluée par :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq1}}}{v_{\text{eq1}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq2}}}{v_{\text{eq2}}}\right)^2}$$

qui permet de calculer  $\Delta c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nous annonçons donc le résultat :

$$c_0 = (8,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Nous calculons ensuite :

$$c = \frac{c_0 v_0}{v_{\text{eq1}}}$$

qui permet d'estimer  $c \approx 0,357 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'incertitude  $\Delta c$  sur la valeur de cette concentration est évaluée par :

$$\frac{\Delta c}{c} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_0}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_0}{v_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{eq1}}}{v_{\text{eq1}}}\right)^2}$$

qui permet de calculer  $\Delta c = 0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nous annonçons donc le résultat :

$$c = 0,36 \pm 0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

La valeur du pH à la deuxième demi-équivalence ( $v = 9,4 \text{ mL}$ ) permet une estimation graphique du  $\text{p}K_A$  relatif au couple  $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$ . À la température de réalisation de l'expérience ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nous lisons  $\text{p}K_A \approx 6,1$ . La forme de la courbe conductimétrique peut facilement être interprétée qualitativement :

- pour un volume de titrant  $v$  compris entre 0 et  $v_{\text{eq1}}$ , l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  (très conducteur) est remplacé dans la solution par l'ion sodium  $\text{Na}^+$  (moins conducteur) : la conductivité décroît ;
- pour un volume de titrant  $v$  compris entre  $v_{\text{eq1}}$  et  $v_{\text{eq2}}$ , l'ion  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  est remplacé dans la solution par l'ion sodium  $\text{Na}^+$  : la conductivité évolue de façon moins notable (elle diminue car la conductivité ionique molaire de l'ion  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  est plus importante que la conductivité ionique molaire de l'ion sodium  $\text{Na}^+$ ) ;
- pour un volume de titrant  $v$  supérieur à  $v_{\text{eq2}}$ , les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont ajoutés en excès : la conductivité augmente fortement.

## SYNTHÈSE

### SAVOIRS

- Définitions d'un acide ou d'une base.
- Cas des acides forts ou faibles, cas des bases fortes ou faibles.
- Exemples d'acides ou de bases courants au laboratoire.
- Couple acido-basique, ampholyte.
- Produit ionique de l'eau.
- Constante d'acidité d'un couple acido-basique.
- Constante de basicité d'un couple acido-basique.
- Effet nivelant du solvant.
- Réaction prépondérante : réaction prépondérante quantitative ou équilibre de contrôle.
- Notion de solution équivalente.
- Loi de dilution d'OSTWALD.
- Principe d'un titrage : direct ou indirect, réaction de titrage.
- Équivalence d'un titrage.
- Incertitude portant sur le volume délivré par une burette graduée et par une fiole (ou pipette) jaugée. Propagation des incertitudes.
- Mesure du pH d'une solution (dispositif expérimental).
- Mesure de la conductivité  $\sigma$  d'une solution (dispositif expérimental).
- Caractéristiques de la courbe  $\text{pH} = f(v)$  avec  $v$  volume de titrant ajouté, dans le cas de titrages simples : titrage d'un acide fort (resp. une base forte) par une base forte (resp. un acide fort) et titrage d'un acide faible (resp. une base faible) par une base forte (resp. un acide fort).
- Caractéristiques de la courbe  $\sigma = f(v)$  avec  $v$  volume de titrant ajouté, dans le cas de titrages simples : titrage d'un acide fort (resp. une base forte) par une base forte (resp. un acide fort) et titrage d'un acide faible (resp. une base faible) par une base forte (resp. un acide fort).
- Utilisation de la conductivité corrigée du facteur de dilution.
- Utilisation d'indicateurs colorés.

### SAVOIRS-FAIRE

- Écrire l'expression d'une constante d'acidité  $K_A$  ou de basicité  $K_B$  en fonction de concentrations à l'équilibre chimique.
- Calculer la valeur de  $K_A$  ou de  $K_B$  pour un couple acido-basique donné à partir de la valeur de  $\text{p}K_A$ .
- Classer des couples acido-basiques sur une échelle de  $\text{p}K_A$  (échelle d'acidité) pour identifier l'acide le plus fort ou la base la plus forte qui a été introduite dans le milieu.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces  $\text{AH}$  et  $\text{A}^-$  en fonction du pH. Généraliser ce type de tracé aux cas des polyacides et des polybases.
- Prévoir rapidement l'existence d'une réaction acido-basique favorable, à partir d'une échelle d'acidité ou par superposition de diagrammes de prédominance.

- Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  d'une réaction acido-basique à partir de grandeurs données (constantes d'acidité pour les couples intervenant dans la réaction étudiée).
- Appliquer la méthode de la RP : considérer une succession de réactions prépondérantes qui conduisent de l'état initial du système à l'état final d'équilibre.
- Déterminer l'état final d'équilibre de systèmes simples : introduction initiale d'un acide faible dans l'eau, introduction initiale d'une base faible dans l'eau, introduction initiale d'un mélange acide/base conjuguée, introduction initiale d'un ampholyte ou introduction initiale d'un mélange acide/base non conjuguée.
- Écrire une réaction de titrage et la relation à l'équivalence du titrage.
- Estimer l'incertitude portant sur une concentration mesurée par titrage, en faisant intervenir les incertitudes portant sur les volumes apparaissant dans la relation à l'équivalence du titrage.
- Exprimer le pH d'une solution titrée au cours du titrage (cas simple).
- Exprimer la conductivité d'une solution titrée au cours du titrage (cas simple).
- Repérer un volume équivalent à partir d'un graphe obtenu expérimentalement ou simulé au moyen d'un logiciel de simulation de titrages.
- Dans le cas du titrage de polyacides, de polybases ou de mélanges, savoir exploiter des graphes ou des courbes expérimentales pour interpréter le titrage et identifier si le titrage des différentes acidités (ou basicité) a été simultané ou successif. Savoir écrire les relations aux équivalences à partir de l'interprétation d'un titrage.

### MOTS-CLÉS

- |                                   |                            |
|-----------------------------------|----------------------------|
| • acide fort/faible               | • titrage direct/indirect  |
| • base forte/faible               | • réaction de titrage      |
| • couple acido-basique            | • relation à l'équivalence |
| • ampholyte                       | • suivi pHmétrique         |
| • constante d'acidité/de basicité | • suivi conductimétrique   |
| • échelle d'acidité               | • indicateurs colorés      |
| • diagramme de prédominance       | • titrage simultané        |
| • réaction prépondérante          | • titrage simultané.       |
| • solution équivalente            |                            |

## Activité documentaire : pouvoir tampon et pH sanguin

Le pH du corps humain est une grandeur régulée de façon extrêmement précise. La concentration en ions  $H^+$  est normalement de  $40 \text{ nanomol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le liquide extracellulaire et de  $100 \text{ nanomol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le liquide intracellulaire. On admet que la vie humaine n'est compatible qu'avec un pH sanguin compris entre 7,0 et 7,8. Malgré un apport journalier d'ions  $H^+$  important, l'organisme parvient à réguler la concentration

en ions  $H^+$  d'une façon qui force l'admiration : l'apport journalier d'ions  $H^+$  avoisine  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}/\text{jour}$ , soit une quantité de 70 millions de nanomoles par jour pour un homme de 70 kg ! Cet apport extérieur est issu de l'alimentation (acides organiques, protéines alimentaires métabolisées. . .) ou provoqué à l'occasion d'un effort (acide lactique). Comment notre corps peut-il conserver le sang à une valeur de pH stable malgré l'apport d'ions  $H^+$  ?

L'élimination des ions  $H^+$  excédentaires est assurée par les systèmes rénaux, mais ce processus se révèle lent et nécessite l'intervention rapide de systèmes tampons efficaces, particulièrement sollicités à l'occasion d'une ingestion accidentelle de substance acide. Le sang possède essentiellement trois types de systèmes tampons :

- le couple  $H_2CO_3/HCO_3^-$  (qui agit pour 55 % du pouvoir tampon global) ;
- le couple  $HbHO_2/HbO_2^-$  (hémoglobine) (qui agit pour 40 % du pouvoir tampon global) ;
- le couple  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  issu des phosphates inorganiques (qui agit pour 5 % du pouvoir tampon global).

L'hémoglobine est un édifice engageant un centre métallique de type  $Fe^{2+}$  ayant fixé une molécule de dioxygène et relié à des molécules organiques *via* des atomes d'azote.

Parmi les systèmes tampons engagés, le couple  $H_2CO_3/HCO_3^-$  se révèle être le plus actif et le plus rapide. Les systèmes utilisant les couples  $HbHO_2/HbO_2^-$  ou  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  ne deviennent efficaces que trois à quatre heures après une modification de pH. La valeur du pH est liée au  $pK_A$  du couple et aux concentrations en solution selon la relation :

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \right).$$

La valeur normale du rapport :

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

est fixée aux alentours de 20. Notons que  $[H_2CO_3]$  désigne la concentration en acide carbonique, qui est la forme dissoute du dioxyde de carbone  $CO_2$  en solution. Il apparaît clairement que la teneur du sang en dioxyde de carbone tient une place cruciale dans le processus de régulation du pH. En réalité, le sang contient en permanence une teneur élevée en dioxyde de carbone, ayant pour objet la régulation du pH sanguin. L'évacuation du dioxyde de carbone par les poumons utilisant un transport préalable par le sang ne concerne que 10 % du dioxyde de carbone présent dans le sang. La respiration est un élément primordial du contrôle de pH sanguin. Elle permet en effet de réguler la valeur de la concentration  $[H_2CO_3]$  dans le sang. Une forte respiration permet d'évacuer une grande partie du dioxyde de carbone et de diminuer, au besoin, la valeur de la concentration  $[H_2CO_3]$ . Une respiration plus mesurée permet de voir augmenter la concentration  $[H_2CO_3]$ .

La teneur en ions hydrogencarbonate  $HCO_3^-$  est contrôlée par le rein.

Quand la concentration  $[\text{HCO}_3^-]$  augmente de façon trop importante ( $> 28 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), l'ion  $\text{HCO}_3^-$  est éliminé par l'urine.

Si au contraire la concentration  $[\text{HCO}_3^-]$  diminue, le rein est capable de fournir de nouveaux ions  $\text{HCO}_3^-$ . Le processus engage une partie du dioxyde de carbone qui se combine à l'eau pour former des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  sous l'effet d'une enzyme, l'*anhydrase carbonique*, constituée d'un centre métallique de type  $\text{Zn}^{2+}$  lié à trois protéines et à une (ou deux) molécules d'eau.

À cause du mode de régulation du pH sanguin par la respiration, une faible respiration (hypoventilation) peut conduire à une forte concentration en acide  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et donc à une diminution dangereuse du pH sanguin. On parle alors d'*acidose respiratoire*, rencontrée lors de plongée en apnée ou lors de séjour à haute altitude. Au contraire, une forte respiration (hyperventilation) peut conduire à une trop faible concentration en acide  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et donc à une augmentation dangereuse du pH sanguin. Il s'agit alors d'une *alcalose respiratoire*.