

CHIM.2 : REACTIONS ACIDO-BASIQUES

Plan du cours

	1
I) Les réactions acido-basiques	2
A) Rappels et définitions	2
B) Constantes caractéristiques d'un couple acido-basique	5
C) Echelles et diagrammes	7
D) Avancement d'une réaction acido-basique	9
II) Titrages acido-basiques	11
A) Généralités	11
B) Titrages acido-basiques des monoacides et monobases	15
C) Dosage de mélanges d'acides ou de polyacides	18
Annexe 1 : Exemples et nomenclature	20
Annexe 2 : Diagrammes de distribution	22
Annexe 3 : Quelques couples acido-basiques classés selon leur force	23

Au programme

Extraits du programme officiel :

Les réactions acide-base (et d'oxydo- réduction)...interviennent dans de nombreux développements technologiques et lors d'analyses de qualité et de conformité : générateurs électrochimiques, traitement des eaux, analyses environnementales, lutte contre la corrosion... On évite tout calcul inutile de concentration et de pH, en privilégiant l'utilisation des diagrammes de prédominance ou de distribution pour valider le choix de la réaction qui modélise au mieux la situation. Aucune formule de calcul de pH n'est exigible. Les titrages sont étudiés exclusivement en travaux pratiques dans le cadre de situations authentiques présentant un intérêt en termes d'analyses.

Contenus thématiques - partie 7 : Transformations de la matière, bloc 2 : Acides et bases, réactions acide-base

Notions et contenus	Capacités exigibles
pH d'une solution aqueuse. Transformation modélisée par une réaction acide-base. Couples acide-base, constante d'acidité ; acides et bases fort(e)s ou faibles dans l'eau ; diagramme de prédominance et courbes de distribution. Indicateurs colorés.	Ecrire l'équation d'une réaction acide-base et déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acide-base à partir des pK_A des couples acide-base mis en jeu. Utiliser un diagramme de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Interpréter et exploiter un diagramme de distribution. Réaliser un titrage ayant pour réaction support une réaction acide-base.

Formation expérimentale - partie 2 : Mesures et capacités expérimentales, bloc 5 : Transformation de la matière

Nature et méthodes	Capacités exigibles
Mesures de grandeurs physique en chimie : volume, masse, pH, absorbance, tension électrique et intensité du courant.	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée avec le matériel approprié. Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.

Dosage par titrage acide-base. Suivis d'un titrage par pH-métrie et par indicateurs colorés. Repérage de l'équivalence.	Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage acide-base. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage dans le cas d'un titrage acide-base. Exploiter la réaction support de titrage et déterminer la grandeur recherchée.
---	--

Dans ce chapitre, nous définirons les différentes grandeurs associées à l'étude des espèces acido-basiques, puis nous étudierons la composition à l'équilibre d'une solution donnée en exploitant les diagrammes de prédominance ainsi que les diagrammes de distribution. Ces notions seront ensuite appliquées aux titrages acido-basiques, pour lesquels nous étudierons deux types de suivis : les suivis pH-métriques et colorimétriques.

Bref historique de la notion d'acidité :

- 1786 : « on est convenu dans le langage ordinaire d'appeler acide toute substance qui excite sur la langue une sensation vive et piquante » (Guyton de Morveau, Encyclopédie Méthodique, Chymie).
- Ensuite, notion d'acidité reliée à l'attaque de certains métaux par les acides, puis utilisation des notions acquises sur la structure de la matière.
- 1875 : 1^{ère} **définition** contemporaine des acides et des bases donnée par **Arrhenius** : dans l'eau, les *acides* fournissent des *ions H⁺* et les *bases* des ions *OH⁻*.
- 1923 : théorie de **Brönsted et Lowry** (celle que nous utiliserons)
- puis théorie de **Lewis**, plus générale mais moins utile pour l'étude du pH des solutions aqueuses : une *base est un donneur de doublets électroniques*, un *acide est un accepteur de ces doublets*.

I) LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

A) Rappels et définitions

1) Théorie de Brönstedt (1923) centrée sur les protons H⁺

- **Acide** de Brönstedt : espèce chimique pouvant
- **Base** de Brönstedt : espèce chimique pouvant
- **Couple Acide / Base HA/A⁻, ou HA⁺/A** : Si AH est un acide, A⁻ est donc une base et réciproquement. A tout acide est associée une base, appelée **base conjuguée** de l'acide, et réciproquement, d'où la notion de **couple acide-base**.

⊕ **Exemples classiques (voir Annexe 1) :**

NH₄⁺ : ion ammonium / NH₃ : ammoniac

CH₃COOH : acide éthanoïque (ou acétique) / CH₃COO⁻ : ion éthanoate (ou acétate).

- **Polyacide** : espèce chimique pouvant
- **Polybase** : espèce chimique pouvant

⊕ **Exemples :**

- Acide sulfurique H₂SO₄ :

- Ion phosphate PO_4^{3-} :

- **Ampholyte** (ou **corps amphotère**) : espèce à la fois

Exemple : l'ion hydrogènesulfate HSO_4^- :

2) Réaction acido-basique et notion de particule échangée

■ Nature d'une réaction acido-basique

Toute réaction acido-basique résulte de l'échange (ou transfert) d'un proton (particule H^+), entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

(1) demi équation 1

(2) demi équation 2

(1) + (2) = équation acido-basique complète

⊕ **Exemple** : réaction entre l'acide éthanoïque CH_3COOH (couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) et l'ammoniac NH_3 (couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$)

⊕ **Remarque** :

La particule échangée H^+ n'est pas stable en solution aqueuse : elle n'apparaît a priori pas dans l'équation-bilan de la réaction, ou alors il est sous-entendu qu'elle réagit avec l'eau (couple $(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O})$), ce qui n'est pas toujours indiqué pour ne pas alourdir les notations.

Par exemple, on écrit parfois $\text{HA} = \text{A}^- + \text{H}^+$ au lieu de $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

3) L'eau ampholyte

- L'eau est un **ampholyte** :

⊕ **Remarque** : HO^- : ion hydroxyde; H_3O^+ : ion oxonium

■ Autoprotolyse de l'eau

En solution aqueuse il y a toujours une réaction de l'eau en tant qu'acide sur l'eau en tant que base. Cette réaction, dite autoprotolyse de l'eau, conduit à un équilibre entre les ions hydroxyde et oxonium.

- La constante d'équilibre K_e de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée
- D'après la L.A.M. : $K_e = \frac{a_{H_3O^+} \times a_{HO^-}}{a_{H_2O}}$. Pour une solution suffisamment diluée, on écrit généralement

⊕ **Remarque :** Le produit ionique ne dépend que de la température ($K_e = f(T)$), et augmente avec cette dernière.

4) Le pH

Notations usuelles

■ Définition du pH

On utilisera la forme simplifiée usuelle :

Plus le pH est faible et plus la concentration en ions H_3O^+ est élevée, et inversement.

On peut également définir le pOH : $pOH = -\log(a_{HO^-}) \approx -\log(\omega)$

En exploitant la L.A.M. associée à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau $2H_2O = H_3O^+ + HO^-$:

De même avec la L.A.M. sous forme logarithmique :

Plus le pH est faible, plus la concentration en ions oxonium H_3O^+ est élevée et plus la concentration en ions hydroxyde HO^- est faible, et inversement.

• Solution acide :

si $[H_3O^+] > [HO^-] \Leftrightarrow pH < 7$
à 25 °C

• Solution neutre :

si $[H_3O^+] = [HO^-] \Leftrightarrow pH = 7$

• Solution basique :

si $[H_3O^+] < [HO^-] \Leftrightarrow pH > 7$

⊕ **Remarques :**

- Les mesures de pH sont fiables pour des pH compris entre 1 et 13.

L'échelle du pH



- Si le pK_e est différent de 14 (cf. variations de température), la neutralité correspond à un pH différent de 7.

B) Constantes caractéristiques d'un couple acido-basique

1) Observations expérimentales

- Mise en solution dans l'eau d'un acide HA : plusieurs cas peuvent se présenter.
 - Réaction **quantitative** : acide **fort** (= plus fort que H_3O^+) ; pas d'équilibre. Ex. : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
 - Réaction **équilibrée** : acide **faible** (= plus faible que H_3O^+). Ex. : $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$
 - **Pas de réaction** : acide **infiniment faible** (= encore plus faible que H_2O). Ex. : éthanol + eau : rien ne se passe !
- Mise en solution d'une base dans l'eau : On retrouve les 3 mêmes types de situation : réaction quantitative : **base forte** (plus forte que OH^-), équilibrée : base **faible** (plus faible que OH^-), pas de réaction : base **infiniment faible** (encore plus faible que H_2O).

Ainsi, les différents acides (ou bases) ne cèdent (ou n'acceptent) pas aussi facilement les uns que les autres leur proton.

2) Constante d'acidité

a) Définition

D'après les expériences précédentes, plus un acide est fort et plus il cède facilement un ion H^+ .

Afin de pouvoir prévoir les réactions ayant lieu dans un mélange d'acides ou de bases, il est utile de **classer** ces acides et bases les uns par rapport aux autres et de disposer d'une grandeur permettant de **quantifier leur force** : la **constante d'acidité K_A** .

■ Constante d'acidité K_A d'un couple acido-basique

Par définition, la constante d'acidité K_A d'un couple acido-basique correspond à la **constante d'équilibre thermodynamique K°** de la réaction de

L.A.M en solution aqueuse diluée :

Plus la constante d'acidité K_A est élevée, plus l'équilibre est déplacé dans le sens direct, plus la dissociation de l'acide est importante, plus l'acide est dit fort.

b) pK_A d'un couple acidobasique

On utilise fréquemment le pK_A du couple, directement issu de la constante K_A mais plus adapté à certains calculs, en particulier aux calculs de pH.

■ pK_A d'un couple acido-basique

Par définition :

En exploitant la L.A.M. de manière à faire apparaître le pK_A :

Forme logarithmique de la L.A.M. :

Plus l'acide est fort, plus sa dissociation dans l'eau est importante, plus sa constante d'acidité K_A est élevée et plus son pK_A est faible.

3) Couples de l'eau

■ pK_A des couples de l'eau

Couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ (H_3O^+ : ion oxonium) : $K_A = 1$ soit $pK_A = 0$

Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ (OH^- : ion hydroxyde) : $K_A = K_e = 10^{-14}$ soit $pK_A = 14$

■ Acides et bases fortes. Nivellement par le solvant

Lorsque les acides et les bases sont **forts**, leur réaction sur l'eau (réaction d'hydrolyse) est **totale**. Il n'y a donc plus d'équilibre, et l'on ne peut pas écrire de loi d'action de masse ni définir de constante d'équilibre.

⊕ **Exemple** : HCl n'existe pas dans l'eau (totalement dissocié et remplacé par H_3O^+ et Cl^-).

H_3O^+ et OH^- sont l'acide et la base les plus forts que l'on puisse trouver dans l'eau. Tout acide plus fort que H_3O^+ est remplacé par H_3O^+ et sa base conjuguée infiniment faible ; de même pour les bases fortes avec OH^- .

Dans l'eau, les **acides forts et les bases fortes sont nivelés** (on ne peut pas les différencier).

En solution aqueuse, l'échelle de pK_A est comprise entre

(cf. pK_A des couples de l'eau)

⊕ **Remarque** : On peut déterminer des constantes d'acidité pour les acides forts en les mesurant dans d'autres solvants que l'eau (dans un solvant plus acide que l'eau, on nivelle les bases et l'on sépare les acides forts, dans un solvant plus basique, on sépare les bases.), puis en les extrapolant à l'eau (pK_A obtenus négatifs) ; de même avec les bases fortes (pK_A supérieurs à 14).

En solution aqueuse, on écrit d'abord la dissociation totale des acides forts et bases fortes dans l'eau, en exploitant ensuite les espèces formées comme nouvel état initial.

⊕ **Exemples** :

Acides forts : réactions totales avec l'eau.

Acide chlorhydrique HCl	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
E.I.	$c \quad / \quad 0 \quad 0$
E.F.	$0 \quad / \quad c \quad c$

L'ion chlorure Cl^- n'ayant pas de propriétés acido-basiques, il n'est pas pris en compte dans l'étude des solutions acido-basiques. Ainsi, l'acide chlorhydrique à la concentration c est équivalent en solution aqueuse à des ions oxonium H_3O^+ ($pK_A = 0$) à la concentration c .

De la même manière, une solution aqueuse de base forte à la concentration c est équivalente en solution aqueuse à des ions hydroxydes HO^- ($pK_A = 14$) à la concentration c .

C) Constante de basicité

■ Constante de basicité K_B

Il s'agit de la constante d'équilibre K° de la réaction **de mise en solution de la base dans l'eau** : $A^- + H_2O = HA + HO^-$ ou plus généralement



L.A.M. : $K_B = \frac{\omega[A]}{[B]}$; Forme logarithmique de la L.A.M. : $pK_B = -\log \omega - \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right)$

Plus la base est forte, plus sa réaction avec l'eau est avancée, plus sa constante de basicité K_B est élevée et plus son pK_B est faible.

$$pK_e = 14 = pK_A + pK_B$$

Pour un couple donné, plus pK_A est élevé, plus pK_B est **faible**

plus un acide est faible et plus sa base conjuguée est forte, et réciproquement.

⊕ Exemples usuels d'acides et bases

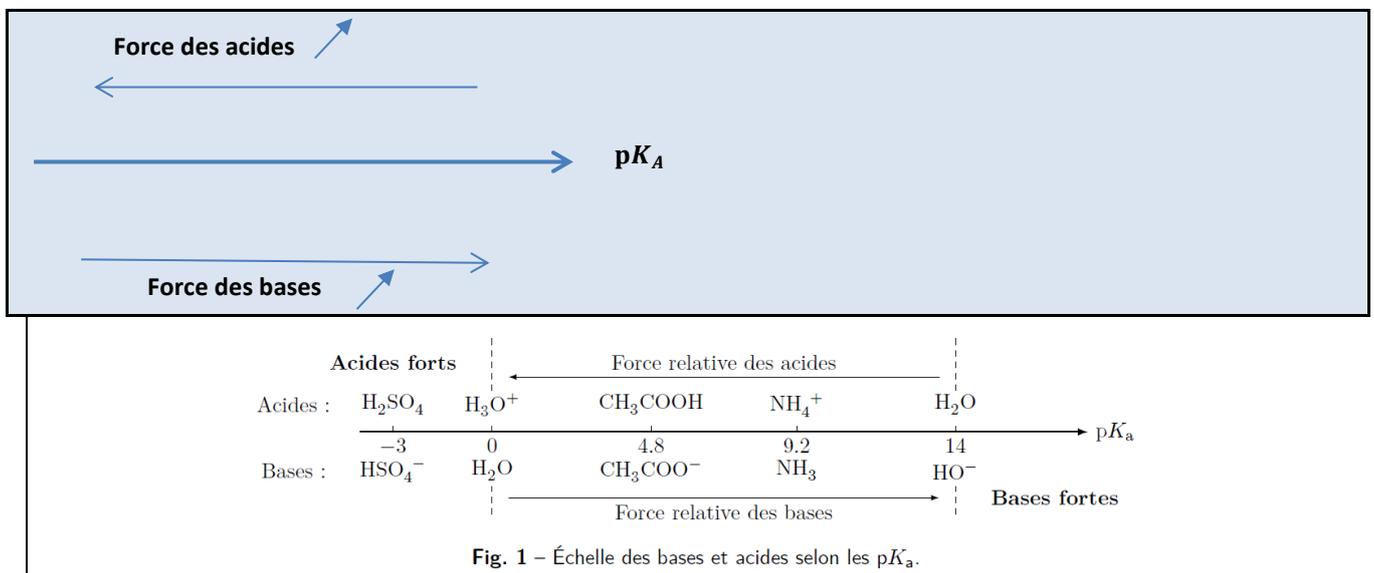
Nom	formule	Nature
Acide nitrique	HNO_3	Acide fort
Acide chlorhydrique	HCl	Acide fort
Acide sulfurique	H_2SO_4	Diacide : 1 ^{ère} acidité forte, 2 ^{ème} acidité faible : $pK_A = 1,9$
Acide éthanoïque (acétique)	CH_3COOH	Acide faible : $pK_A = 4,8$
Acide phosphorique	H_3PO_4	Triacide faible : $pK_{A1} = 2,1$; $pK_{A2} = 7,2$; $pK_{A3} = 12,4$
Dioxyde de carbone aqueux ou acide carbonique	$CO_{2,aq}$ ou H_2CO_3	Diacide faible : $pK_{A1} = 6,4$; $pK_{A2} = 10,3$ (CO_3^{2-} : ions carbonates, dibase faible)
Ammoniac	NH_3	Base faible : $pK_A = 9,2$
Soude	$NaOH$	Base forte
Potasse	KOH	Base forte

D) Echelles et diagrammes

1) Echelle de pK_A - Force des acides et des bases

Considérons 2 acides HA_1 et HA_2 tels que $K_{A1} > K_{A2}$; si HA_1 et HA_2 sont introduits en même concentration, d'après la L.A.M., la dissociation de HA_1 sera supérieure à celle de HA_2 : plus la constante d'acidité K_A est élevée, plus pK_A est faible, et plus l'acide est fort.

De même, si $K_{B1} > K_{B2}$, une solution de A_1^- à la même concentration qu'une solution de A_2^- sera plus basique. Plus la constante de basicité K_B est élevée, plus pK_B est faible, plus pK_A est élevé, plus la base est forte



2) Domaines de majorité et de prédominance

On cherche les domaines de pH où la concentration d'acide, ou de base, est **prédominant devant l'autre**.

Ces domaines de prédominance sont très utiles pour effectuer une analyse rapide et qualitative d'une solution, ou pour **vérifier des hypothèses** posées en préalable à un calcul.

Dès qu'un acide faible est mis en solution, sa base faible se forme et il y a équilibre ; la L.A.M. définie par K_A est vérifiée.

Ainsi, à l'équilibre,
$$\text{pH} \stackrel{\substack{= \\ \text{L.A.M.} \\ \text{logarithmique}}}{=} \text{p}K_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

Forme basique prédominante : $[B] > [A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) > 0 \Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_A$

Forme acide prédominante : $[B] < [A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) < 0 \Leftrightarrow \text{pH} < \text{p}K_A$

l'espèce A est dite majoritaire si $[A] \gg [B]$.

On considère généralement $[A] > 10[B] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) < \log\left(\frac{1}{10}\right) = -\log(10) = -1 \Leftrightarrow \text{pH} < \text{p}K_A - 1$. Inversement,

l'espèce B est dite majoritaire si $[A] \ll [B]$, soit $[B] > 10[A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) > \log(10) = 1 \Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_A + 1$

Diagrammes de majorité et de prédominance

- Diagramme de prédominance :

_____ → pKa

- Diagramme de majorité :

_____ → pKa

3) Diagrammes de distribution

Il s'agit d'une représentation plus précise que les diagrammes précédents.

Considérons un couple acido-basique donné HA / A⁻.

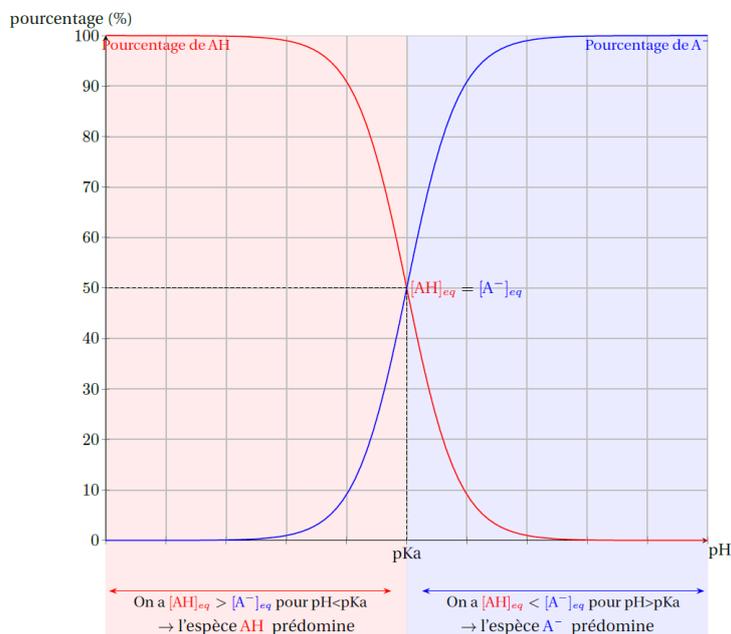
■ Diagramme de distribution

Soit n_0 le nombre de moles total de l'espèce acido-basique introduit, tel que $n(\text{HA}) + n(\text{A}^-) = n_0$. Le diagramme de distribution représente en fonction du pH le % de l'espèce sous forme acide HA (% HA = $100 \frac{n(\text{HA})}{n_0}$) et celui de base sous forme A⁻ (% A⁻ = $\frac{n(\text{A}^-)}{n_0}$).

Il permet donc d'obtenir, pour toute valeur du pH, les proportions relatives de l'espèce acide et de l'espèce basique dans la solution.

A l'**intersection des courbes** correspondant à l'**acide et à la base d'un même couple** acido-basique, on a

Cette représentation peut être généralisée aux polyacides.



Exemples : Acide éthanoïque et ion éthanoate ; couples de l'acide phosphorique

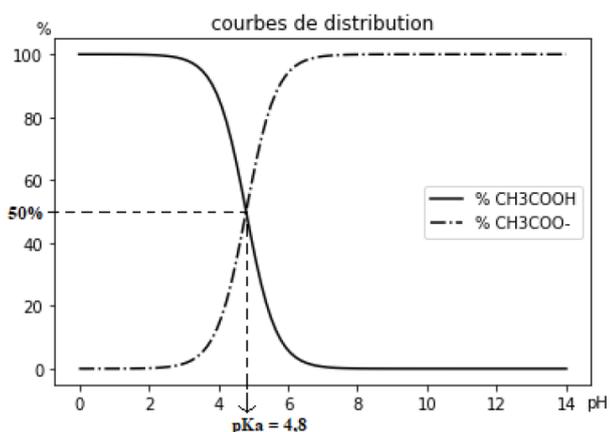
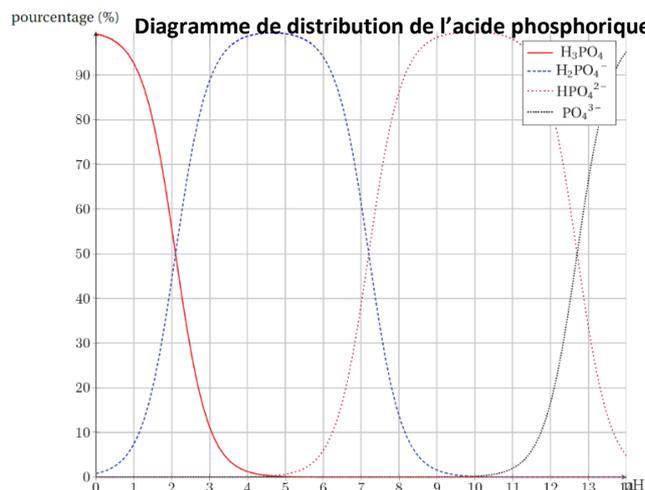


Diagramme de distribution de l'acide éthanoïque



E) Avancement d'une réaction acido-basique

1) Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

La connaissance des pK_A permet de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique.

Considérons deux couples acide-base AH_1 / A_1^- et AH_2 / A_2^- , caractérisés par leurs pK_A respectifs pK_{A1} et pK_{A2} .

Toute réaction acido-basique : $AH_1 + A_2^- = A_1^- + AH_2$ de constante d'équilibre K peut être considérée comme la combinaison des 2 réactions suivantes :

Constante de réaction d'une réaction acido-basique : $K^\circ = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}}$

Si $pK_{A,base} > pK_{A,acide}$, la réaction est déplacée vers la droite (sens direct, réaction favorisée, quasi quantitative) ;

Si $pK_{A,base} < pK_{A,acide}$, la réaction est déplacée vers la gauche (sens indirect, réaction défavorisée, peu avancée).

2) Réactions acido-basiques peu avancées ou quasi-quantitatives

a) Analyse des pK_A

Si $K_{A1} \ll K_{A2} \Leftrightarrow pK_{A1} > pK_{A2} + 1$: réaction a priori **peu avancée** ($K^\circ \ll 1$),

Si $K_{A1} \gg K_{A2} \Leftrightarrow pK_{A1} < pK_{A2} - 1$: réaction a priori **quasi-quantitative** ($K^\circ \gg 1$),

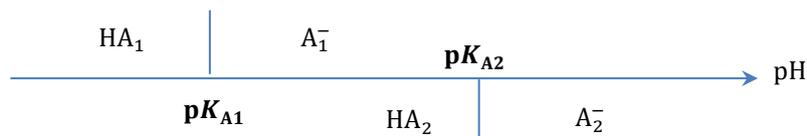
Si $K_{A1} \approx K_{A2} \Leftrightarrow pK_{A1} \approx pK_{A2}$: réaction a priori équilibrée.

Réaction la plus favorisée a priori

b) Analyse des domaines de prédominance

Considérons deux couples acide-base HA_1 / A_1^- et AH_2 / A_2^- , caractérisés par leurs pK_A respectifs pK_{A1} et pK_{A2} tels que $pK_{A1} < pK_{A2}$.

D'après le résultat précédent, la réaction entre HA_1 et A_2^- est quasi-quantitative tandis que la réaction entre HA_2 et A_1^- est très peu avancée.



Un mélange d'un acide et d'une base est stable si ces deux espèces ont un domaine de prédominance commun ; la réaction acido-basique entre eux sera alors peu avancée (ou défavorisée). Si ces deux espèces ont des domaines de prédominance disjoints, la réaction acido-basique entre eux sera alors quasi-quantitative (ou favorisée).

Attention ! Il faut prendre avec précaution le terme « favorisée » : ce n'est pas parce que $K^\circ \gg 1$ qu'une réaction se produira dans toutes les conditions (cf. blocages cinétiques, déplacements d'équilibre via la composition...).

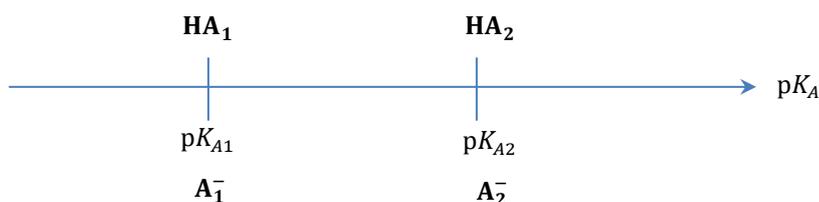
c) Traduction en terme d'échelle de pK_A – règle du gamma

Considérons deux couples acide-base HA_1 / A_1^- et HA_2 / A_2^- , caractérisés par leurs pK_A respectifs pK_{A1} et pK_{A2} . On s'intéresse à la réaction de l'acide HA_1 avec la base A_2^- .

Il est également possible d'analyser qualitativement si la réaction est favorisée ou défavorisée en plaçant les couples sur une échelle de pK_A et en exploitant la règle du gamma.

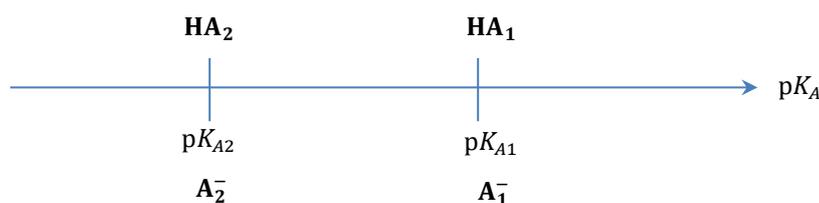
Cas N°1 : $pK_{A1} < pK_{A2}$

Réaction favorisée : gamma « à l'endroit »



Cas N°1 : $pK_{A1} > pK_{A2}$

Réaction défavorisée : gamma « à l'envers »



⊕ Remarques :

- Ne pas oublier les couples de l'eau, l'eau étant nécessairement présente pour toute solution aqueuse !
- Il est nécessaire de mettre les acides en haut et les bases en bas, sans cela la règle du gamma ne fonctionne pas.
- Il est possible de vérifier que les espèces sont correctement placées à l'aide des couples de l'eau : la réaction de l'eau en tant qu'acide sur l'eau en tant que base doit être une réaction thermodynamiquement défavorisée (autoprotolyse de l'eau) tandis que les ions oxonium et hydroxydes réagissent entre eux selon une réaction quantitative (meilleur acide sur meilleure base possibles dans l'eau).

3) Calcul du pH d'une solution

On s'intéresse dans cette partie au calcul du pH d'une solution obtenue par introduction d'une espèce acido-basique dans l'eau.

II) TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Les titrages sont utilisés dans de très nombreux domaines de la chimie, par exemple pour le contrôle de qualité dans l'industrie agroalimentaire (et notamment en œnologie), l'industrie pharmaceutique, pour la surveillance la qualité de l'eau, pour le suivi des réactions en situation industrielle, etc.

Nous allons rapidement présenter et rappeler les principales caractéristiques des titrages avant de les aborder plus en détail au cours de séances de travaux pratiques de chimie.

Nous présenterons ensuite les principales caractéristiques des titrages acido-basiques, essentiellement dans le cadre de suivis pH-métrique et colorimétrique.

A) Généralités

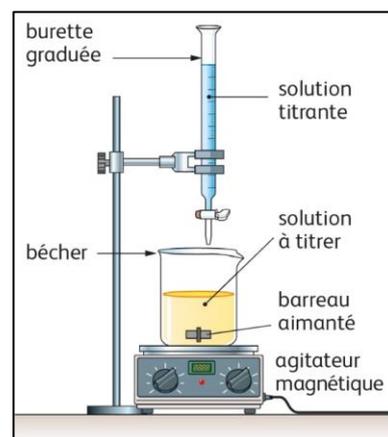
1) But et principe d'un dosage par titrage

■ **But principal d'un titrage** (ou d'un dosage par titrage)¹ : détermination de la **concentration a priori inconnue** d'une substance chimique dans une solution donnée, appelée espèce dosée ou titrée.

Il exploite la **modification des propriétés chimiques ou physiques** de la solution à doser lors de l'ajout de **solution titrante** (ou **agent titrant**).

■ Protocole expérimental

- Prélever un volume V_0 connu précisément de la solution à titrer de concentration inconnue c_0 (rincer au préalable la verrerie de précision utilisée, d'abord à l'eau puis à l'aide de la solution utilisée).
- Verser la solution à titrer dans un bécher ou un erlenmeyer.
- Remplir une burette avec la solution titrante de concentration c connue après l'avoir préalablement rincée à l'aide de la solution titrante.
- Verser progressivement un volume V de la solution titrante dans la solution titrée en agitant.
- Suivre la grandeur d'intérêt.



✦ Remarques :

On procède en général à deux dosages : un rapide pour repérer l'équivalence, et un lent pour la déterminer avec précision.

On dilue parfois la solution à titrer afin de limiter la quantité de réactif titrant consommé tout en ayant un volume de solution à titrer suffisant, mais cela n'a aucune influence sur le dosage, car la dilution ne modifie pas la quantité de matière introduite en espèce titrée, donc le volume à l'équivalence.

2) Les réactions de titrage

a) Conditions d'utilisation d'une réaction pour un titrage

Pour qu'une réaction chimique puisse servir de titrage, il faut une réaction :

- **quantitative** (« quasi-totale »)
- suffisamment **rapide**
- **unique**
- présentant une caractéristique physique, appelée observable, variant au cours du titrage et facilement mesurable (couleur, pH, potentiel redox)

¹ Un dosage consiste à déterminer la concentration inconnue d'une solution. Un dosage par titrage consiste à le faire par le biais d'une réaction chimique (il existe d'autres méthodes de dosage, par exemple par étalonnage et comparaison). Nous verrons qu'un titrage peut également permettre de fournir d'autres indications, en particulier sur les propriétés chimiques de cette espèce

Condition de quantitativité d'un titrage : si à l'équivalence environ 99% des molécules d'espèce titrée ont réagi, ce qui est associé à une constante d'équilibre suffisamment élevée (cf. suite du cours pur des exemples).

Notations : A_1 est l'acide d'un couple 1 (A_1, B_1) et B_2 est la base d'un couple 2 (A_2, B_2) dont les pK_A sont pK_{A_1} et pK_{A_2} .

Réaction de titrage : $A_1 + B_2 \rightarrow B_1 + A_2$, de constante d'équilibre $K = K_{A_1}/K_{A_2} = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}}$.

■ Critère de quantitativité d'un titrage acido-basique

Pour qu'une réaction acido-basique puisse être utilisée dans un titrage, elle doit être quasi-totale (taux de conversion d'environ 99% à l'équivalence), donc sa constante K suffisamment élevée, soit $pK_{A,base} - pK_{A,acide} > 3$ ou 4.

- Cas usuel du titrage d'un acide faible par une base forte ($pK_{A,base} = 14$) : il faut
- Cas usuel du titrage d'une base faible par un acide fort ($pK_{A,acide} = 0$) : il faut

b) Les différents types de titrage

Il existe une double classification des titrages en fonction de la **nature de la réaction et de la méthode de suivi** (par exemple : titrages redox avec suivi conductimétrique).

Classification des titrages en fonction de la **nature de la réaction de titrage :**

- **Acido-basiques :** $H_3O^+ + CN^- = HCN + H_2O$ $pK_A = 9,2, K = 10^{9,2}$
- **Redox :** $MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ = Mn^{2+} + 4 H_2O + 5 Fe^{3+}$ $K = 10^{62}$
- **Par précipitation :** $Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)}$ $K = 10^{9,8}$

Classification des titrages en fonction du **type de suivi** de la réaction de titrage : colorimétriques, pH-métriques, potentiométriques, conductimétriques.

Dans le cadre du programme, nous nous limiterons aux: titrages acido-basiques avec suivi pH-métrique ou colorimétrique.

3) Equivalence

■ Définition de l'équivalence dans un titrage

L'équivalence correspond à l'instant du titrage où le réactif titrant et le réactif titré (ou l'un des réactifs titrés) ont été introduits

■ Relation à l'équivalence

Considérons le titrage d'un volume V_0 d'un réactif titré à la concentration c_0 par un réactif titrant à la concentration c , titrage d'équation bilan de la forme : $v_{titré} R_{titré} + v_{titrant} R_{titrant} + \dots = \dots$

On considère dans les bilans que pour un volume versé V de réactif titrant versé goutte à goutte, on a à l'état initial $V = 0$.

Bilan matière en moles Volume versé V	$v_{titré} R_{titré} + v_{titrant} R_{titrant} + \dots = \dots$
E.I. : $V = 0$	
$V < V_{éq}$	
$V = V_{éq}$	
$V > V_{éq}$	

à l'équivalence :

■ Intérêt de l'équivalence

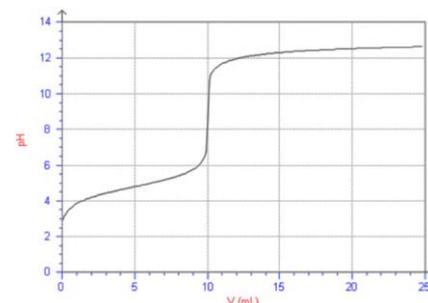
- **Principe** d'un titrage : déterminer le ou les **volumes équivalents**, le(s)quel(s) permette(nt) d'accéder aux **concentrations inconnues** grâce aux relations établies ci-dessus.
- **L'équivalence** d'un titrage est généralement **facilement repérable** car le système chimique subit « **une discontinuité** » : il y a changement brutal de système du fait d'un changement de réactif limitant.

4) Méthodes de détermination du volume à l'équivalence

a) Suivi pH-métrique

La pH-métrie constitue un cas particulier de titrage avec suivi potentiométrique, pour lesquels il y a variation d'un potentiel redox en raison des variations de concentration au cours du titrage. (cf. chapitre CHIM.3 : oxydoréduction). La potentiométrie consiste à tracer une courbe du potentiel redox $E = f(V)$; on constate un saut de potentiel à l'équivalence.

Titration acido-basique avec suivi pH-métrique de CH_3COOH ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) par NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)



■ Principe du suivi pH-métrique (voir T.P.).

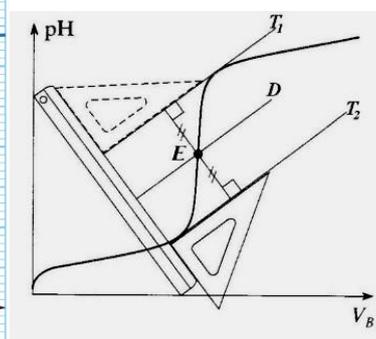
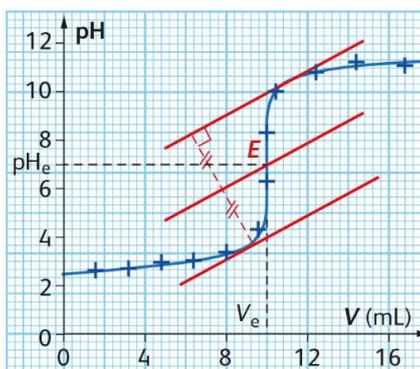
- On utilise un pH-mètre relié à deux électrodes : une électrode de verre (mesure) et une électrode de référence (ECS : électrode au calomel saturée par ex.)
- Le pH-mètre doit être étalonné pour afficher le pH alors qu'il mesure $\Delta E = E_{\text{verre}} - E_{\text{réf}} = \alpha + \beta \text{ pH}$.
- On trace la courbe $\text{pH} = f(V)$, qui présente un saut de pH au volume $V_{\text{éq}}$ correspondant à l'équivalence.

■ Exploitation du saut de pH ou de potentiel

- **Lecture directe** : Lorsque le saut de pH est suffisamment marqué, il est possible de lire sans ambiguïté le volume à l'équivalence. Dans les cas de sauts de pH peu marqués, il peut être intéressant d'utiliser l'une des méthodes ci-dessous.

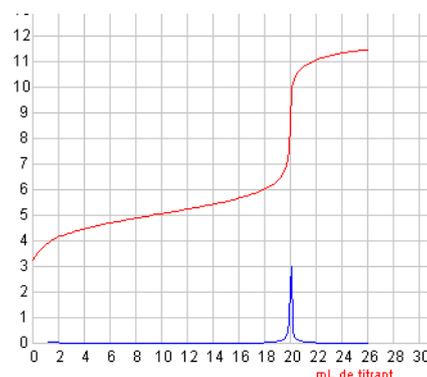
● Méthode des tangentes :

Tracer une droite (T_1) tangente à la courbe de pH juste avant l'équivalence, puis tracer la droite (T_2) parallèle à (T_1) tangente à la courbe de pH juste après l'équivalence. Tracer ensuite le segment perpendiculaire aux tangentes (T_1) et (T_2) (voir schéma ci-contre). Tracer enfin la médiatrice (D) de ce segment. L'intersection de (D) avec la courbe de pH est le point E qui correspond à l'équivalence, donc à un volume versé $V = V_{\text{éq}}$.



- ⚡ **Remarque** : Cette méthode n'est rigoureusement valable que dans le cas des titrages d'un acide fort par une base forte ou d'une base forte par un acide fort (courbes rigoureusement symétriques par rapport à l'équivalence) ; ainsi, lorsque le saut de pH est suffisamment marqué, une lecture directe n'est a priori pas moins précise.

- **Méthode de la courbe dérivée** : Superposition de la courbe dérivée $g(V) = \frac{dpH}{dV}$ à la courbe de suivi du titrage $f(V) = pH$. Le point équivalent étant un point d'inflexion, il correspond à un extremum de $g(V)$. Cette méthode est la plus précise, mais nécessite de disposer de la courbe dérivée, ce qui nécessite un traitement numérique, non fiable si le nombre de points expérimentaux n'est pas suffisant, en particulier au niveau du saut de pH.



b) Suivis colorimétriques et indicateurs colorés

La **colorimétrie** utilise la couleur des composés chimiques. **L'équivalence est repérée par un changement de couleur.**

Principales méthodes colorimétriques : les **méthodes indicatrices de fin de titrage** :

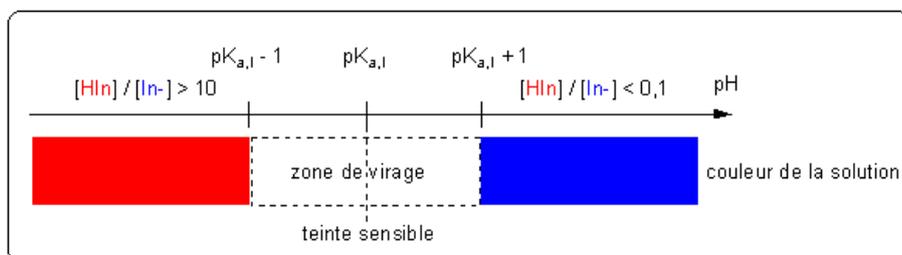
- à l'équivalence, la couleur du titrant en excès fait son apparition ou la couleur du réactif titré disparaît (rare pour les titrages acido-basiques, très fréquent pour les titrages redox).
- utilisation d'un **indicateur coloré** : ajout d'un composé étranger choisi de manière à ce que sa couleur change à l'équivalence.

⊕ Exemples :

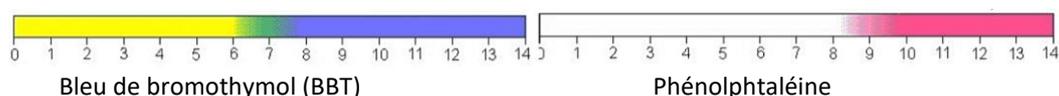
- papiers pH imbibés de différents indicateurs colorés ;
- utilisation du bleu de bromothymol, indicateur coloré acido-basique qui est jaune en milieu acide et bleu en milieu basique.

■ Caractéristiques des indicateurs colorés acido-basiques

- **Indicateurs colorés acido-basiques** : couples acide-base HIn / In^- tels que l'acide et la base du couple soient de couleurs différentes ; ils sont caractérisés par leur zone de virage qui correspond à la plage de pH pour laquelle le changement de couleur a lieu. En première approximation, la zone de virage correspond à la zone où ni l'acide ni la base ne sont prédominants, soit la zone telle que $pH \in [pK_{A,i} - 1; pK_{A,i} + 1]$.



■ Exemples (voir annexe)



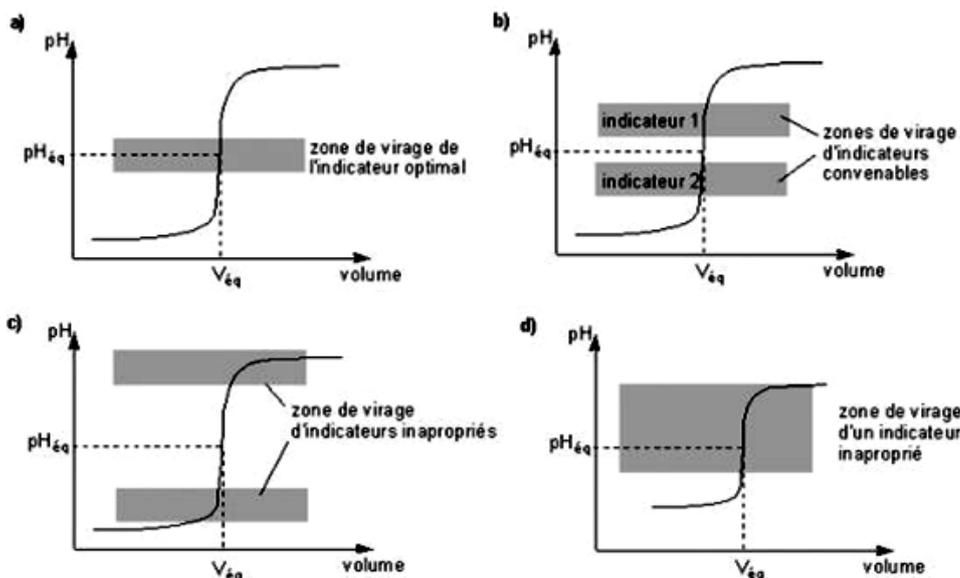
■ Critère de choix

Les indicateurs colorés acido-basiques doivent être choisis de manière à ce que leur $pK_{A,i}$ soit compris dans le saut de pH du titrage. On repère alors l'équivalence par un brusque changement de couleur à l'équilibre.

■ Evolution au cours du titrage

L'indicateur coloré d'un titrage acido-basique étant une espèce acido-basique, il est également dosé au cours du titrage et introduit donc une **erreur** sur la valeur du volume à l'équivalence.

Il faut par conséquent en introduire la quantité minimale, laquelle ne doit jamais excéder **quelques gouttes**.



B) Titrages acido-basiques des monoacides et monobases

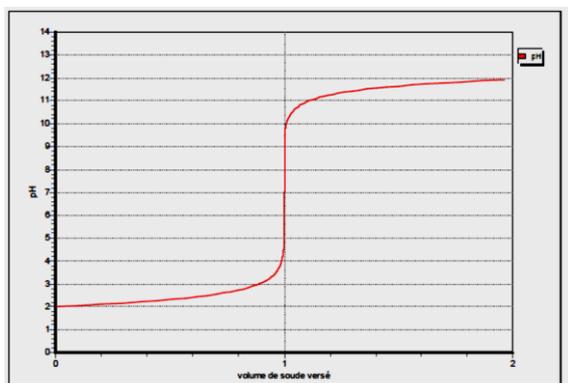
1) Titrage d'un monoacide fort par une monobase forte

a) Suivi pH-métrique

On réalise le titrage d'une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ ; Cl^-) : c_0 et V_0 , par une solution de soude (Na^+OH) : c et V

- pH initial ($V = 0$) : solution d'acide fort de $\text{pH} = \text{p}c_0$
- Avant l'équivalence : solution d'acide fort dont la concentration diminue progressivement : le pH augmente.
- Après l'équivalence : solution de base forte dont la concentration augmente continuellement : le pH augmente.

■ Allure des courbes



Titration pH-métrique de HCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) par NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

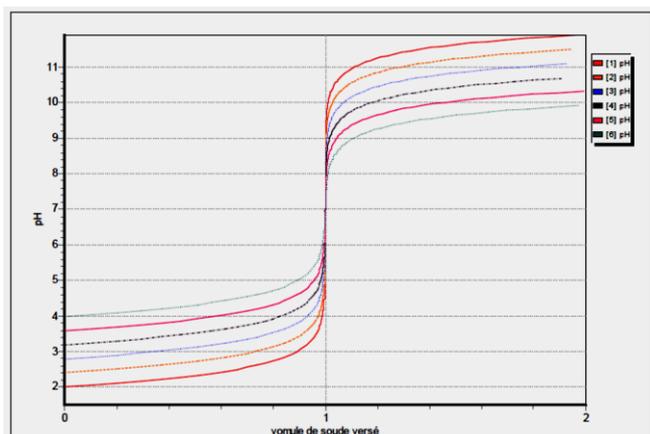
Caractéristiques de la courbe :

- **Equivalence** : $\text{pH}_{\text{eq}} = 7$; saut de pH à l'équivalence très marqué (**pente quasi-verticale**) ;

Exemple : acide fort à $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: saut de pH ≈ 6 unités pH.

- Si la dilution est négligeable, la courbe est symétrique par rapport au point correspondant à l'équivalence.
- $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{p}c_0$ (trop imprécis pour être exploité pour déterminer la concentration c_0).

■ Influence de la concentration de l'acide



Titration pH-métrique de HCl par NaOH : influence de la concentration de l'acide

Caractéristiques de la courbe :

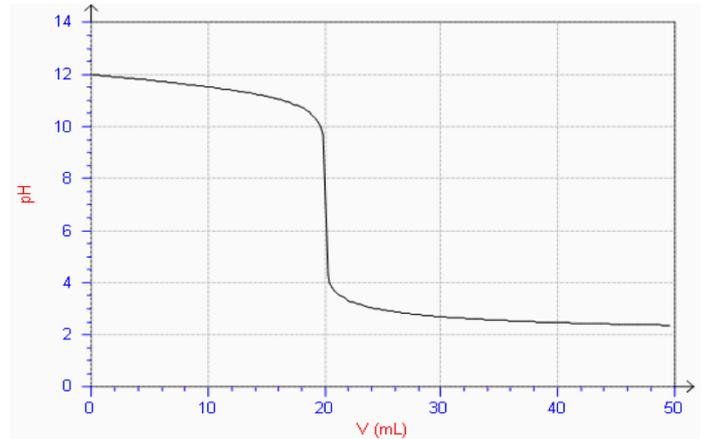
- La **dilution** des solutions ne modifie pas la position du point équivalent, mais **diminue la hauteur du saut de pH** (2 unités pH pour une dilution par 10).
- Dans les zones éloignées de l'équivalence, le pH du mélange varie peu par ajout d'acide ou de base (le pH varie peu avec V) mais est **très sensible à la dilution** : translation des courbes d'une unité pH pour une dilution par 10.

b) Titrage d'une monobase forte par un monoacide fort

L'ensemble des caractéristiques de la courbe est identique à celles obtenues pour le titrage d'un acide fort par une base forte :

- **A l'équivalence** : $\text{pH} = 7$; saut de pH très marqué (**pente quasi-verticale**).

- Seul **point d'inflexion** de la courbe : à l'**équivalence**.
- Si la dilution est négligeable : courbe symétrique par rapport à l'équivalence.
- La **dilution** des solutions ne modifie pas la position du point équivalent, mais **diminue la hauteur du saut de pH** (2 unités pH pour une dilution par 10).
- Dans les zones éloignées de l'équivalence, le pH varie peu par ajout d'acide ou de base mais est **très sensible à la dilution** : translation des courbes d'une unité pH pour une dilution par 10.



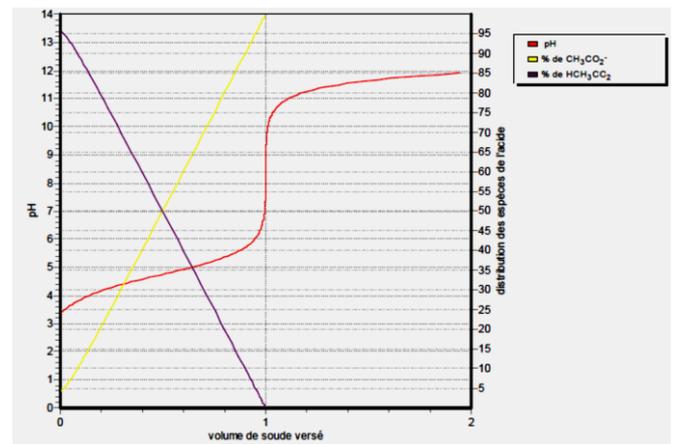
2) Titrage d'un acide faible par une base forte

Dosage d'un volume V_0 d'un acide faible de concentration c_0 , de constante d'acidité K_A , par de la soude de concentration c . On notera de nouveau V le volume de soude versé.

a) Cas d'un acide « faible »

Titration pH-métrique de CH_3COOH ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) par NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

- Dissociation initiale **négligeable**.
- Début de la courbe beaucoup plus pentu que dans le cas du dosage d'un acide fort.
- Pour une concentration donnée, le **saut de pH** est nettement **moins important** que pour un **acide fort**.
- Le point équivalent n'est plus centre de symétrie pour la courbe, et $\text{pH}_{\text{éq}} > 7$.



■ Etude de la demi équivalence ($V = \frac{V_{\text{éq}}}{2}$)

En mol	CH_3COOH	+	HO^-	=	CH_3COO^-	+	H_2O
EI	$c_a V_a$		$c_b V$		0		excès
EF pour $V < V_{\text{éq}}$	$c_a V_a - \xi = c_a V_a - c_b V$		$c_b V - \xi \approx 0$		$\xi = c_b V$		excès
EF pour $V = V_{\text{éq}}$	$c_a V_a - \xi_{\text{éq}} \approx 0$		$c_b V_{\text{éq}} - \xi_{\text{éq}} \approx 0$		$\xi_{\text{éq}} = c_b V_{\text{éq}} = c_a V_a$		excès
EF pour $V = \frac{V_{\text{éq}}}{2}$	$c_a V_a - c_b \frac{V_{\text{éq}}}{2} = c_a V_a - \frac{c_a V_a}{2} = \frac{c_a V_a}{2}$		$c_b V - \xi \approx 0$		$\xi = c_b \frac{V_{\text{éq}}}{2} = \frac{c_a V_a}{2}$		excès

A la demi-équivalence ($V = \frac{V_{\text{éq}}}{2}$), on a donc un mélange équimolaire d'acide faible et de sa base faible conjuguée. En exploitant la L.A.M. sous forme logarithmique : $\text{pH}_{1/2} \stackrel{\text{L.A.M.}}{\underset{\text{logarithmique}}{=}} \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}} \right) \stackrel{[\text{B}]=[\text{A}]}{=} \text{p}K_A$

- A la **demi-équivalence** :

⊕ Remarques :

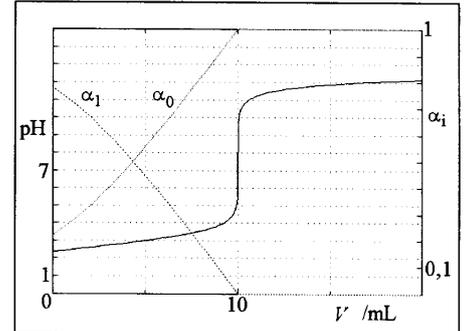
- Pour $x = V/V_{\text{éq}} = 1/2$ (**demi-équivalence**), $\frac{d^2 \text{pH}}{dx^2} = 0$; la courbe $\text{pH} = f(x)$ (ou $g(V)$) admet en ce point un **point d'inflexion**, et la courbe a une **pente minimale** (variations de pH en fonction de la quantité de soude versée minimales).

- **Droite d'Henderson** : tangente à la courbe en $x = V/V_{\text{éq}} = 1/2$.
- **Domaine d'Henderson** : domaine où la courbe est quasi confondue avec la droite d'Henderson (domaine de variations minimales du pH).

b) Influence de la concentration et du pK_A

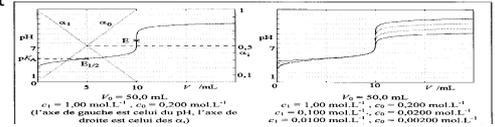
■ Acide dont la dissociation initiale n'est pas négligeable

- Dissociation initiale non négligeable pour des acides quasi-forts (pK_A faibles) ou très dilués ;
- **pH à la demi-équivalence différent du pK_A** ; ($pH_{1/2} > pK_A$ mais on conserve $pH_{1/2} \approx pK_A$)
- Le début de la courbe ne présente pas une pente particulièrement élevée, et le point d'inflexion avant l'équivalence est peu marqué.



■ Influence de la concentration de l'acide

- Pour $\frac{V}{V_{\text{éq}}} = x < 1$, pour un acide faible, plus la dilution augmente, plus la dissociation initiale devient importante, se traduisant par une **modification du début de la courbe**.
- Pour $\frac{V}{V_{\text{éq}}} = x > 1$, une dilution par un facteur 10 implique une translation vers le bas de la courbe d'une unité pH (diminution du saut de pH d'une unité).



$$V_0 = 50,0 \text{ mL}$$

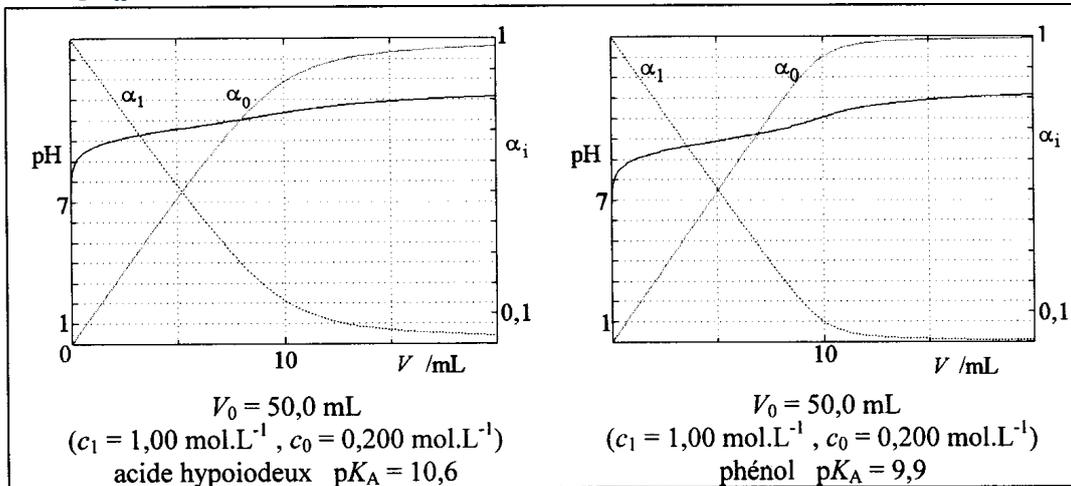
$$c_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}, c_0 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$$

Acide monochloroacétique ($pK_A = 2,9$)

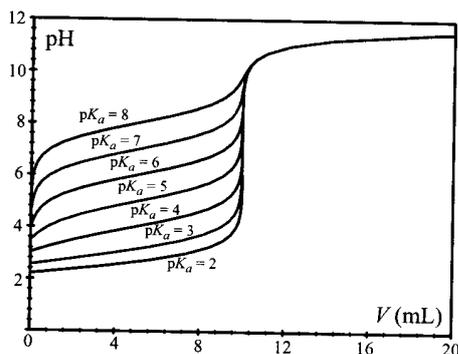
**dosage d'un acide presque fort
par la soude**

Plus l'acide est dilué, moins le dosage est net.

■ Influence du pK_A , cas des acides très faibles



courbes de dosage d'acides très faibles par la soude



Titration pH-métrique d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'acide faible de concentration $c = 0,01 \text{ mol/L}$ par de la soude à la même concentration avec $pK_A = 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7$ et 8 . Le saut de pH est suffisant jusqu'à $pK_A \approx 7$.

- **Acides très faibles** (pK_A élevés, dilutions très importantes) : **saut de pH** très faible, non exploitable de manière fiable.
- La base formée réagit avec l'eau pour redonner l'acide de manière non négligeable (cf. % d'acide en solution) :

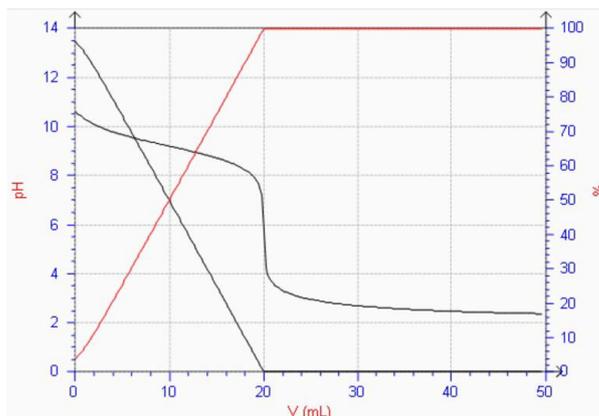
dosage non quantitatif. Il faut $pK_A < 10$.

c) Titration d'une base faible par un acide fort

Exemple : NH_3 ($c_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $pK_A = 9,2$; $V_b = 20 \text{ mL}$) par HCl ($c_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Mêmes analyses que pour le dosage des acides faibles par une base forte.

- Plus la concentration est faible, plus la base est faible (pK_A faible), moins le saut de pH est marqué.
- Si la base est trop faible, le dosage n'est pas quantitatif. Il faut $pK_A > 4$.
- A la demi équivalence, $pH_{1/2} \approx pK_A$.
- Pour les bases quasi-fortes, la réaction initiale de la base sur l'eau est non négligeable, on a alors $pH_{1/2} \approx pK_A$.
- A l'équivalence, $pH_{\text{éq}} < 7$.



C) Dosage de mélanges d'acides ou de polyacides

Lors du dosage d'une solution présentant différentes fonctions acides (que ce soit en raison d'un mélange d'acides, d'un polyacide ou les deux à la fois), ces différentes fonctions acides pourront être dosées simultanément ou successivement. Lorsque deux fonctions acides sont dosées successivement, la courbe de suivi pH-métrique présente deux sauts de pH successifs. En revanche, lors d'un dosage simultané, un unique saut de pH est visible.

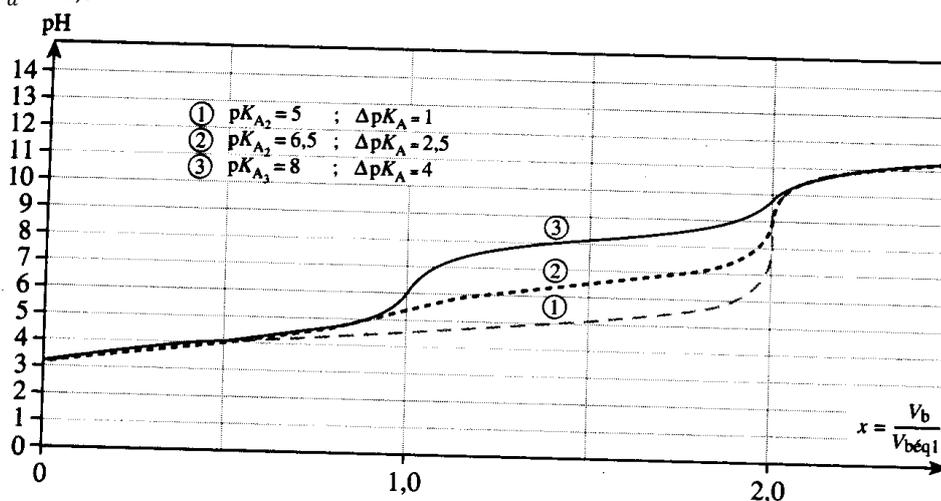
■ Critère de successivité

Deux réactions seront dites **successives** si l'une est réalisée à plus de 99% quand l'autre est réalisée à moins de 1%.

Considérons le dosage par la soude de 2 acides HA_1 et HA_2 de pK_{a1} et pK_{a2} avec $pK_{a1} < pK_{a2}$.

Pour que les 2 acidités soient dosées successivement, on montre qu'il faut (condition suffisante).

⊕ **Remarque :** on peut choisir un critère moins exigeant quant à la successivité du dosage, mais les dosages sont toujours simultanés si $\Delta pK_a < 2,5$.



De manière plus générale, lors d'un titrage pH-métrique, il se peut que le nombre de sauts observés soit inférieur au nombre de sauts a priori attendus (titrages non successifs ou bien réaction de titrage non quantitative)

■ Point méthode

Pour le dosage de n fonctions acide ou base :

- Si la réaction de dosage de la fonction (k) n'est pas quantitative, il manque le saut de pH à l'équivalence $V_{e,k}$.
- Si les réaction de dosage des fonctions (i) et ($i + 1$) ne sont pas successives, il manque le saut de pH à l'équivalence à $V_{e,i}$.

Pour analyser l'allure qualitative de la courbe de titrage, quelles que soient les espèces dosées, pour des suivis pH-métriques :

1. lister toutes les acidités susceptibles d'intervenir
2. les classer par ordre de pK_A croissantes (l'inverse dans le cas du dosage de bases par un acide).
3. Déterminer les acidités dosées de manière quantitatives ($pK_A < 10$ pour les acides, $pK_A > 4$ pour les bases)
4. Déterminer les acidités dosées a priori de manière simultanées ($\Delta pK_A < 3$ ou 4), en s'adaptant aux données fournies par l'énoncé : nombre de sauts de pH annoncés, courbes fournies (en particulier, courbes de distribution ; pH aux demi-équivalences et aux équivalences), : les critères cités ci-dessus sont approximatifs.

ANNEXE 1 : EXEMPLES ET NOMENCLATURE

1) Hydracides (pas d'oxygène dans la formule chimique)

✗ Acide : *....ure d'hydrogène* ou suffixe : *acidehydrique* Anion correspondant : suffixe *....ure*

⊕ **Exemples :**

HF : acide fluorhydrique ou fluorure d'hydrogène

F⁻ : ion fluorure

HCN : acide cyanhydrique ou cyanure d'hydrogène

CN⁻ : ion cyanure

2) Oxoacides (un oxygène est intercalé entre l'hydrogène mobile et l'atome principal)

■ **Plusieurs cas :**

✗ **Un seul** acide de ce type existe : Acide : suffixe : *acideique* Anion correspondant : suffixe *....ate*

⊕ **Exemple :**

HCOOH : acide méthanoïque

HCOO⁻ : ion méthanoate

✗ **Deux** acides de ce type existent :

Le moins oxygéné

Acide : *....eux*

Anion correspondant : *ion....ite.*

Le plus oxygéné

Acide : *...ique / (+ oxygénés)*

Anion correspondant : *ion ...ate*

⊕ **Exemple :**

HNO₂ : acide nitreux

NO₂⁻ : ion nitrite

HNO₃ : acide nitrique

NO₃⁻ : ion nitrate

✗ **Plus de 2** acides de ce type existent, correspondant à des degrés d'oxydation multiples de l'atome principal : préfixes HYPO- (moins que) et PER- (plus que) utilisés pour compléter la nomenclature précédente :

⊕ **Exemples :**

HClO : acide hypochloreux

ClO⁻ : ion hypochlorite

HClO₂ : acide chloreux

ClO₂⁻ : ion chlorite

HClO₃ : acide chlorique

ClO₃⁻ : ion chlorate

HClO₄ : acide perchlorique

ClO₄⁻ : ion perchlorate

De la même manière : MnO₃²⁻ : ion manganite MnO₄⁻ : ion manganate MnO₄²⁻ : ion permanganate

3) Polyacides

✗ Ils suivent les mêmes règles de nomenclature, en ajoutant les préfixes hydrogéo, dihydrogéo, etc... pour les ions intermédiaires, en fonction du nombre d'hydrogènes acides restant.

⊕ **Exemples :**

H₂CO₃ : acide carbonique

HCO₃⁻ : ion hydrogénocarbonate

CO₃²⁻ : ion carbonate

H₂SO₃ : acide sulfureux

HSO₃⁻ : ion hydrogénosulfite

SO₃²⁻ : ion sulfite

H₂SO₄ : acide sulfurique

HSO₄⁻ : ion hydrogénosulfate

SO₄²⁻ : ion sulfate

H_3PO_4 : acide phosphorique

H_2PO_4^- : ion dihydrogénophosphate

PO_4^{3-} : ion phosphate

H_2S : acide sulfhydrique (ou sulfure d'hydrogène) HS^- : ion hydrogénosulfure

S^{2-} : ion sulfure

H_3PO_3 : acide phosphoreux

H_2PO_3^- : ion dihydrogénophosphite

HPO_3^{2-} : ion hydrogénophosphite

PO_3^{3-} : ion phosphite

4) Quelques bases courantes et leur acide conjugué

✗ NH_4^+ : ion ammonium

/ NH_3 : ammoniac

✗ CH_3COOH : acide éthanoïque (ou acétique)

/ CH_3COO^- : ion éthanoate (ou acétate).

ANNEXE 2 : DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION

Exemples de calculs permettant d'établir ce type de diagramme (utilisation usuelle de logiciels de simulation)

a. Cas d'un monoacide

Considérons la réaction suivante :



Un diagramme de prédominance peut aussi être établi pour un monoacide AH en déterminant les fractions molaires $\frac{[A^-]}{C}$ et $\frac{[AH]}{C_0}$ en fonction de K_a et $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$. C_0 étant la concentration initialement introduite en acide AH.

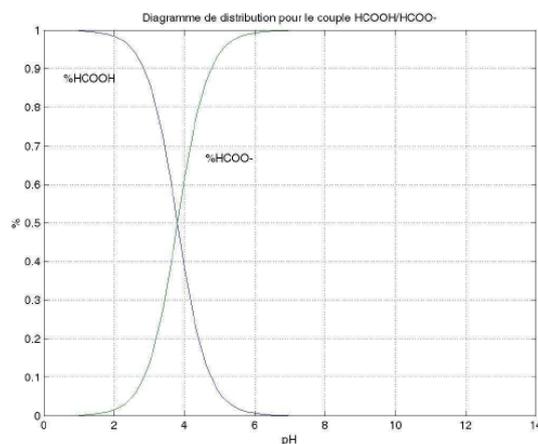
De l'expression de la constante d'équilibre $K_a = \frac{[A^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[AH]}$ et de la conservation de la matière $C_0 = [AH] + [A^-]$ on tire :

$$[AH] = \frac{h[A^-]}{K_a} = \frac{h(C_0 - [AH])}{K_a}$$

Puis

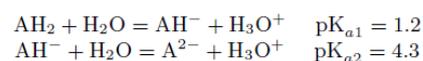
$$\frac{[AH]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{h}} = \frac{h}{h + K_a} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{p}K_a}} \quad \text{et} \quad \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{K_a}{h + K_a} = \frac{10^{-\text{p}K_a}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{p}K_a}}$$

Ce qui donne pour l'acide méthanoïque de $\text{p}K_a = 3.8$:



b. Cas d'un diacide

Considérons maintenant un diacide de constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2}



La conservation de la matière donne :

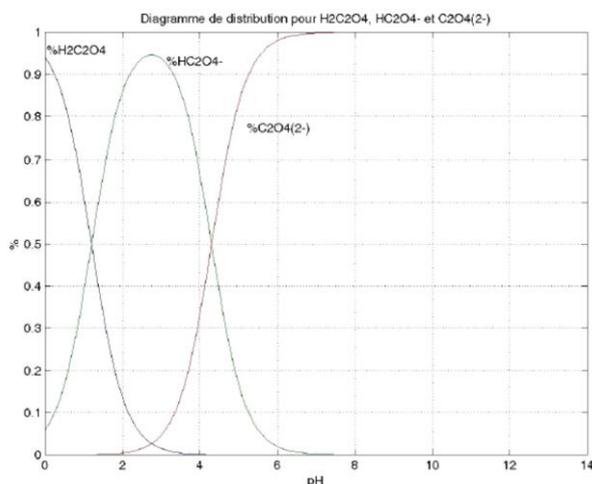
$$C_0 = [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{AH}_2] \left(1 + \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}_2]} \right)$$

$$\text{Or} \quad K_{a1} = \frac{[\text{AH}^-]h}{[\text{AH}_2]} \quad \text{et} \quad K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}]h^2}{[\text{AH}_2]}$$

$$\text{Ainsi :} \quad C_0 = [\text{AH}_2] \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} \right)$$

et de la même manière que pour le monoacide :

$$\frac{[\text{AH}_2]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}}$$



ANNEXE 3 : QUELQUES COUPLES ACIDO-BASIQUES CLASSES SELON LEUR FORCE

nom de l'acide	formule de l'acide	pK _{Ai}
acide oxalique	H ₂ C ₂ O ₄	1,2 ; 4,3
acide dichloroacétique	CHCl ₂ COOH	1,3
ion hydrogénosulfate	HSO ₄ ⁻	1,9
dioxyde de soufre	SO ₂	2,0 ; 7,6
éthylénediamminetétracétique (E.D.T.A.)	H ₄ Y	2,0 ; 2,8 ; 6,2 ; 10,3
acide phosphorique	H ₃ PO ₄	2,15 ; 7,2 ; 12,1
acide arsénique	H ₃ AsO ₄	2,2
acide malonique	CH ₂ (COOH) ₂	2,8 ; 5,8
acide tellureux	H ₂ TeO ₃	2,8 ; 7,7
acide chloroacétique	CH ₂ ClCOOH	2,9
acide tartrique	(CH(OH)COOH) ₂	3,0 ; 4,3
acide citrique	H ₃ Cit	3,1 ; 4,8 ; 6,4
acide fluorhydrique	HF	3,2
acide nitreux	HNO ₂	3,2
acide acétylsalicylique	C ₈ H ₇ COOH	3,5
acide formique	HCOOH	3,8
acide lactique	CH ₃ CHOHCOOH	3,9
acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	4,05
acide benzoïque	C ₆ H ₅ COOH	4,20
acide salicylique	C ₆ H ₄ OHCOOH	4,4
ion anilinium	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	4,5
acide acétique	CH ₃ COOH	4,7
acide propanoïque	C ₂ H ₅ COOH	4,8
ion pyridinium	C ₆ H ₆ N ⁺	5,2
ion hydroxylammonium	NH ₃ OH ⁺	6,1
dioxyde de carbone	CO ₂	6,4 ; 10,3
acide sulfhydrique	H ₂ S	7,0 ; 13,0
acide hypochloreux	HClO	7,5
acide arsénieux	H ₃ AsO ₃	9,1
ion ammonium	NH ₄ ⁺	9,2
acide borique	HBO ₂	9,2
acide cyanhydrique	HCN	9,3
ion triméthylammonium	(CH ₃) ₃ NH ⁺	9,9
phénol	C ₆ H ₅ OH	10,0
ion méthylammonium	CH ₃ NH ₃ ⁺	10,7
ion diméthylammonium	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	11,0

ANNEXE 4 : SOLUTIONS TAMPON

a) Définition

■ Solution tampon²

solution dont le **pH varie (très) peu** lors d'une **dilution** modérée ou **de l'ajout d'acide fort ou de base forte modérés**.

b) Domaine d'Henderson et solution tampon

Dosage d'un acide faible par une base forte (ou d'une base faible par un acide fort) : à la **demi-équivalence** la pente de la tangente à la courbe est minimale, donc la **variation du pH en fonction du volume ajouté d'agent titrant minimale** : **domaine d'Henderson**³.

Solution tampon : toute solution acido-basique correspondant au mélange quasi équimolaire d'un acide faible et de sa base faible conjuguée (c'est-à-dire domaine d'Henderson). Le pH de la solution tampon est alors voisin du pK_A du couple HA/A- considéré.

■ Méthode de réalisation d'une solution tampon

Chercher un couple acido-basique A/B dont le pK_A est proche du pH recherché, et réaliser le mélange acide-base permettant d'obtenir ce pH (exploitation de la L.A.M.), que ce soit par :

- Mélange direct de A et B en proportions comparables
- Mélange d'un acide faible et d'ions HO⁻ en se plaçant au voisinage de la ½ équivalence
- Mélange d'une base faible et d'ions H₃O⁺ en se plaçant au voisinage de la ½ équivalence.

ANNEXE 5 : INDICATEURS COLORES ACIDO-BASIQUES

	Couleur acide	$pK_{A,i}$	Couleur basique	Zone de virage
Méthyl violet	jaune		bleu	0 – 1,6
Cristal violet	jaune		bleu	0 – 1,8
Bleu de thymol	rouge	1,7	jaune	1,2 – 2,8
Erythrosine	orange		rouge	2,2 – 3,6
Jaune de méthyle	rouge		jaune	2,9 – 4,0
Hélianthine	rouge	3,7	jaune	3,1 – 4,4
Vert de bromocrésol	jaune	4,8	bleu	3,8 – 5,4
Rouge de méthyle	rouge	5,2	jaune	4,4 – 6,2
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	7,1	bleu	6,0 – 7,6
Rouge de crésol	Jaune orange		violet	7,4 – 9,0
Phénolphthaléine	incolore	9,0	rose	8,2 - 10
Bleu de thymol	rouge		bleu	8,0 – 9,6
Thymolphthaléine	incolore	10,1	bleu	
Jaune alizarine	jaune	11,2	rouge	10,1 – 12,0

² La notion de « tampon » est très importante en biochimie, étant donné qu'un grand nombre de composés ne peuvent exister que dans une zone de pH bien définie. Il faut donc souvent que le milieu se comporte comme un milieu tampon, ce qui est notamment le cas du **sang**. Cette notion est de manière plus générale très importante en chimie, et des solutions tampon sont utilisées dès lors que l'on souhaite effectuer des réactions à pH constant, ou que l'on souhaite disposer d'un milieu de pH fixé. C'est par exemple le cas des solutions tampon utilisées pour l'étalonnage des pH-mètres, ou des réactions redox consommant des ions H⁺ que l'on souhaite réaliser à un pH donné (souvent pH = 0 en oxydoréduction).

³ **Domaine d'Henderson** : domaine tel que la tangente à la courbe $pH = f(x)$ (ou $pH = g(V)$) en $x = \frac{1}{2}$ est pratiquement confondue avec cette courbe ; le pH varie alors peu par ajout de soude ou d'acide chlorhydrique, et l'expression du pH est *indépendante de la concentration*, donc le pH ne varie pas par dilution (tant que les réactions sur l'eau restent négligeables).