

# Réactions acido-basiques

## Plan du cours

<b>1. Une brève histoire de l'acidité.....</b>	<b>1</b>
<b>2. De l'importance des <math>H_3O^+</math> dans les solutions aqueuses.....</b>	<b>2</b>
2.1. Autoprotolyse de l'eau .....	2
2.2. Le pH .....	2
<b>3. Réaction acido-basique .....</b>	<b>3</b>
3.1. Couple acide/base .....	3
3.2. Réaction acido-basique .....	4
<b>4. Force des acides et des bases dans l'eau .....</b>	<b>4</b>
4.1. Comportement des acides et des bases dans l'eau .....	4
4.2. Constante d'acidité .....	4
4.3. Diagramme de prédominance.....	5
4.4. Diagramme de distribution .....	6
4.5. Force des acides et des bases faibles.....	6
<b>5. Retour sur la réaction entre un acide et une base .....</b>	<b>6</b>
5.1. Constante de réaction.....	6
5.2. Règle du gamma .....	6
5.3. Superposition de diagramme .....	7
<b>6. Prévision de l'état final d'un système.....</b>	<b>7</b>
6.1. Solution d'acide fort ou base forte .....	7
6.2. Solution d'acide faible ou base faible.....	8
6.3. Mélange d'acides et de bases : réaction prépondérante.....	8
<b>7. Titrages acido-basiques .....</b>	<b>8</b>
7.1. Généralités sur les titrages .....	8
7.2. Suivi d'un titrage et repérage de l'équivalence .....	9

## 1. Une brève histoire de l'acidité

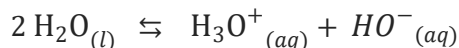
Date	Expérimentalement	Théories
Antiquité	On goûte....	Le goût acide provient d'atomes « pointus ».
1663	<b>Boyle</b> découvre que le sirop de violette n'a pas la même couleur si on ajoute un acide ou une base → 1 <sup>er</sup> indicateur coloré.	
1789		<b>Lavoisier</b> : Les acides sont des composés contenant de l'oxygène (théorie erronée !).
1884		<b>Arrhenius</b> : les acides font augmenter la concentration de $H^+$ dans l'eau ; les bases font augmenter la concentration de $HO^-$ dans l'eau.
1909	<b>Sørensen</b> définit le pH (potentiel hydrogène).	
1923		Indépendamment, <b>Brønsted</b> et <b>Lowry</b> postulent que les réactions acide-base peuvent s'interpréter comme un échange de proton $H^+$ (voir ci-après). La même année, <b>Lewis</b> interprète les réactions acide-base comme un échange de doublet d'électrons (théorie non étudiée cette année).

## 2. De l'importance des $H_3O^+$ dans les solutions aqueuses

### 2.1. Autoprotolyse de l'eau

#### Définition : Autoprotolyse de l'eau

L'eau est capable de réagir avec elle-même pour donner des ion oxonium  $H_3O^+$  et des ion hydroxyde  $HO^-$  :



On appelle cette réaction l'**autoprotolyse de l'eau**.

#### Définition : Produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre associée à cette réaction est appelée le **produit ionique de l'eau**, noté  $K_e$ , dont l'expression est :

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f}{(c^0)^2} \xrightarrow{\text{par abus}} \boxed{K_e = [H_3O^+]_f \cdot [HO^-]_f}$$

A  $\theta = 25^\circ C$ ,  $K_e = 10^{-14}$ . La réaction est donc très limitée !

Plutôt que d'utiliser directement les constantes d'équilibres, on utilise souvent le cologarithme de la constante (fonction  $-\log(\dots)$ ) qui correspond à la notation  $p$  :

$$pK = -\log(K).$$

Dans le cas de l'eau, à  $\theta = 25^\circ C$  :

$$\boxed{pK_e = -\log(K_e) = 14}$$

### 2.2. Le pH

#### Définition : Le pH (potentiel Hydrogène)

Le pH est une grandeur sans unité qui quantifie l'acidité d'une solution aqueuse. Il est défini par la relation :

$$\boxed{pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)} \Leftrightarrow [H_3O^+] = c^0 \cdot 10^{-pH}$$

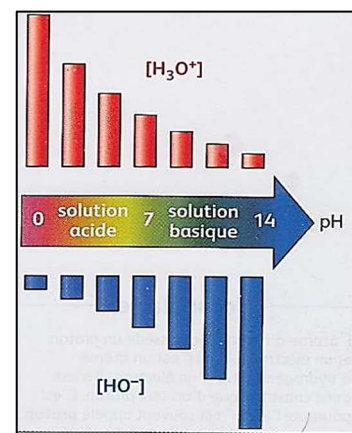
Avec :

- $[H_3O^+]$  la concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$  de l'ion oxonium  $H_3O^+$  dans la solution à l'équilibre.
- $c^0$  la *concentration standard* qui vaut  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Rmq : cette relation n'est valable que pour  $[H_3O^+] < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

On peut également retenir qu'à l'équilibre que :

$$pH = -\log\left(\frac{c^0 \cdot K_e}{[HO^-]_f}\right) = pK_e + \log\left(\frac{[HO^-]_f}{c^0}\right) \Rightarrow [HO^-]_f = c^0 \cdot 10^{pH - pK_e}$$



Représentation schématique de  $[H_3O^+]$  et  $[HO^-]$  en fonction du pH.

#### Définition : Echelle de pH

- Une solution pour laquelle  $[H_3O^+]_f > [HO^-]_f$  est une **solution acide**.
- Une solution pour laquelle  $[H_3O^+]_f < [HO^-]_f$  est une **solution basique**.
- Une solution pour laquelle  $[H_3O^+]_f = [HO^-]_f$  est une **solution neutre**.

⚠ Le pH d'une solution neutre vaut 7 à  $\theta = 25^\circ C$  car alors  $[H_3O^+]_f = [HO^-]_f = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  mais cette valeur peut changer avec la température.

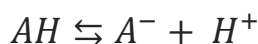
### 3. Réaction acido-basique

Nous nous plaçons ici dans le cadre de la **théorie de Brønsted-Lowry**.

#### 3.1. Couple acide/base

**Définition : Couple acide/base dans la théorie de Brønsted-Lowry**

- Un **acide** est une entité chimique susceptible de céder un ion  $H^+$  (noté de manière générale  $AH$ ).
- Une **base** est une entité chimique susceptible d'accepter un ion  $H^+$  (notée  $A^-$ ).
- Un **couple acide-base** est constitué d'un acide  $AH$  et d'une base  $A^-$  liés par l'équation d'équilibre de Bronsted :



- L'acide  $AH$  et la base  $A^-$  d'un couple sont dits **conjugués**.

On distingue :

- Les **monoacides** (monobases) capables de céder (capter) un seul  $H^+$  ;
- Les **polyacides** (polybases) capables de céder (capter) plusieurs  $H^+$  ;
- Les **ampholytes** (ou espèce amphotère) : espèces pouvant être à la fois acide et base.

#### Exemples de couples acide/base à connaître

Noms	Couple	Caractère
<b>Ion oxonium</b> <i>Eau (amphotère)</i>	$H_3O^+ / H_2O$	
<i>Eau (amphotère)</i> <b>Ion hydroxyde</b>	$H_2O / HO^-$	
<b>Acide chlorhydrique</b> <i>Ion chlorure</i>	$HCl / Cl^-$	Acide fort
<b>Acide nitrique</b> <i>Ion nitrate</i>	$HNO_3 / NO_3^-$	Acide fort
<b>Acide éthanoïque (ou acétique)</b> <i>Ion éthanoate (ou acétate)</i>	$CH_3COOH / CH_3COO^-$	Couple faible
<i>Ion ammonium</i> <b>Ammoniac</b>	$NH_4^+ / NH_3$	Couple faible
<b>Acide sulfurique (diacide)</b> <i>Ion hydrogènesulfate</i>	$H_2SO_4 / HSO_4^-$	Acide fort
<i>Ion hydrogènesulfate</i> <i>Ion sulfate</i>	$HSO_4^- / SO_4^{2-}$	Couple faible
<b>Acide phosphorique (triacide)</b> <i>Ion dihydrogénophosphate</i>	$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$	Couple faible
<i>Ion dihydrogénophosphate</i> <i>Ion hydrogénophosphate</i>	$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	Couple faible
<i>Ion hydrogénophosphate</i> <i>Ion phosphate</i>	$HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$	Couple faible
<i>Dioxyde de carbone dissous</i> <b>Ion hydrogénocarbonate (amphotère)</b>	$(H_2O, CO_2) / HCO_3^-$	Couple faible
<i>Ion hydrogénocarbonate (amphotère)</i> <i>Ion carbonate</i>	$HCO_3^- / CO_3^{2-}$	Couple faible

Cas particulier de la soude :

La soude  $NaOH$  est un composé réputé pour sa basicité mais il n'apparaît pas directement dans un couple.

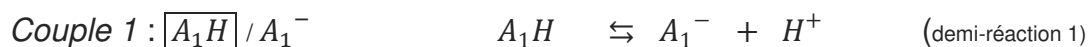
Lors de sa dissolution, des ions hydroxydes sont produits :  $NaOH \xrightarrow{\text{dissolution}} Na^+ + HO^-$ .

La soude est considérée comme une base forte (c'est en réalité l'ion hydroxyde qui est une **base forte**).

## 3.2. Réaction acido-basique

### Définition : Réaction acido-basique

Une **réaction acido-basique** correspond à un échange de proton  $H^+$ .  
L'ion  $H^+$  n'existe pas tout seul. Il est donc nécessaire d'avoir **2 couples** pour procéder à un échange de cet ion :



### Méthode : Ecrire l'équation d'une réaction acido-basique

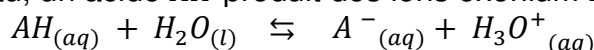
1. Identifier les réactifs de la réaction.
2. Ecrire pour chaque réactif le couple associé et entourer le réactif dans chaque couple.
3. Ecrire la demi-équation pour chaque couple en plaçant pour chacune le réactif à gauche.
4. Sommer les deux demi-réactions pour obtenir l'équation de la réaction (ne pas faire apparaître les  $H^+$  dans l'équation globale).

## 4. Force des acides et des bases dans l'eau

### 4.1. Comportement des acides et des bases dans l'eau

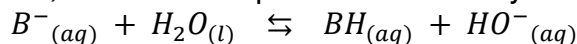
#### 4.1.1. Réaction des acides et des bases avec l'eau

- Lorsqu'il réagit avec l'eau, un acide  $AH$  produit des ions oxonium  $H_3O^+$  :



Le couple de l'eau mis en jeu ici est  $H_3O^+ / H_2O$  et l'eau est donc ici une base.

- Lorsqu'elle réagit avec l'eau, une base  $B^-$  produit des ions hydroxyde  $HO^-$  :



Le couple de l'eau mis en jeu ici est  $H_2O / HO^-$  et l'eau est donc ici un acide.

*Rmq*: On retrouve bien les définitions données par Arrhenius.

#### 4.1.2. Acide fort / acide faible

### Définition : Distinction entre acide fort et acide faible

Si un acide réagit quasi-totalement avec l'eau, il est qualifié d'**acide fort**.

Si un acide ne réagit que partiellement avec l'eau, il est qualifié d'**acide faible**.

Si une base réagit totalement avec l'eau, elle est qualifiée de **base forte**.

Si une base ne réagit que partiellement avec l'eau, elle est qualifiée de **base faible**.

## 4.2. Constante d'acidité

### Définition : Constante d'acidité

L'équilibre obtenu lors de la mise en solution dans l'eau d'un acide  $AH$  est caractérisé par sa constante d'équilibre (voir chapitre C2), appelée **constante d'acidité**  $K_a$  pour les réactions acidobasiques. La constante d'acidité est définie par :

$$K_a = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f \cdot c^0} \quad \text{avec } [A^-]_f, [H_3O^+]_f \text{ et } [AH]_f \text{ en mol.L}^{-1} \text{ et } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette constante associée au couple  $AH/A^-$  est sans unité et ne dépend que de la température. La valeur de la constante d'acidité pour chaque couple est donnée dans des tables.

En utilisant le cologarithme de cette grandeur on obtient le  $pK_a$  du couple acide/base :

$$pK_a = -\log(K_a) \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

**Définition : Coefficient de dissociation**

Le **coefficient de dissociation**  $\alpha$  correspond à la fraction de l'espèce qui a réagi pour devenir son conjugué.

Si on a introduit une espèce acide  $AH$  à la concentration  $c_{ini}(AH)$ , à l'équilibre on a ainsi :

$$\begin{cases} [A^-]_f = \alpha \cdot c_{ini}(AH) \\ [AH]_f = (1 - \alpha) \cdot c_{ini}(AH) \end{cases}$$

**Définition : Constante de basicité**

L'équilibre obtenu lors de la mise en solution dans l'eau d'une base  $A^-$  est caractérisé par sa constante d'équilibre (voir chapitre C2), appelée **constante de basicité**  $K_b$ , définie par :

$$K_b = \frac{[AH]_f \cdot [HO^-]_f}{[A^-]_f \cdot c^0} = \frac{K_e}{K_a} \quad \text{avec } [A^-]_f, [H_3O^+]_f \text{ et } [AH]_f \text{ en mol.L}^{-1} \text{ et } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

En utilisant le cologarithme de cette grandeur on obtient le  $pK_b$  du couple acide/base :

$$pK_b = -\log(K_b) = pK_e - pK_a$$

**4.3. Diagramme de prédominance**

Pour une solution contenant un couple acide-base à l'équilibre chimique, en appliquant le cologarithme à la définition du  $K_a$  on démontre facilement que :

$$\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 10^{pH - pK_a} \Leftrightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}\right)$$

On distingue deux situations distinctes en fonction de la valeur du pH :

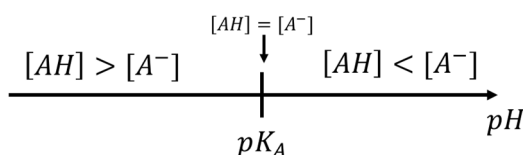
- Si  $pH < pK_a$  :  $[A^-]_f / [AH]_f < 1$  → la forme acide du couple prédomine.
- Si  $pH = pK_a$  :  $[A^-]_f / [AH]_f = 1$  →  $[A^-]_f = [AH]_f$
- Si  $pH > pK_a$  :  $[A^-]_f / [AH]_f > 1$  → la forme basique du couple prédomine.

**Définition : Diagramme de prédominance**

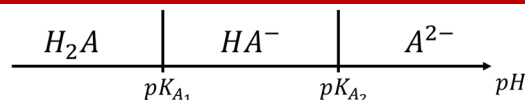
Pour un  $pH$  inférieur au  $pK_a$  du couple, la forme acide prédomine.

Pour un  $pH$  supérieur au  $pK_a$  du couple, la forme basique prédomine.

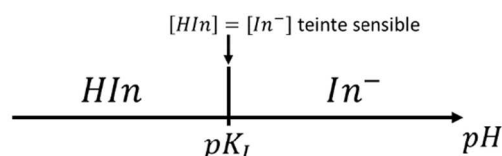
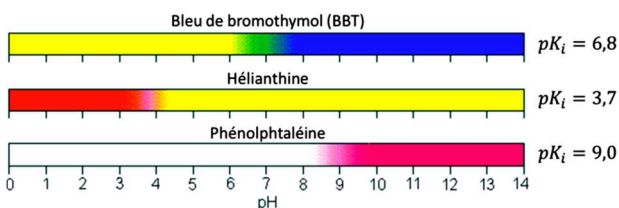
On le représente sous forme d'un diagramme appelé **diagramme de prédominance** :



**Remarque ①** : dans le cas d'un polyacide, on indiquera sur le diagramme les  $pK_a$  successifs :



**Remarque ②** : Pour les indicateurs colorés, chaque zone du diagramme correspond à une couleur distincte :



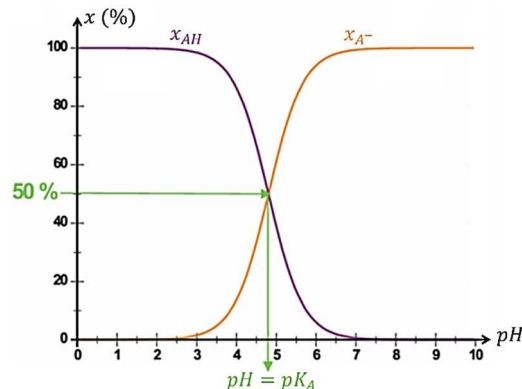
## 4.4. Diagramme de distribution

### Définition : Diagramme de distribution

Un **diagramme de distribution** est l'ensemble des courbes présentant l'évolution des fractions molaires des différentes formes de/des couple(s) en fonction du pH.

Dans le cas d'un monoacide, couple  $AH/A^-$  :

$$x_{AH} = \frac{[AH]_f}{[AH]_f + [A^-]_f} \text{ et } x_{A^-} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f + [A^-]_f}$$



### Méthode : Repérer le $pK_a$ d'un couple sur le diagramme de distribution

Sur un diagramme de distribution, le  $pK_a$  correspond au pH pour lequel  $x_{AH} = x_{A^-} = 50\%$ .

## 4.5. Force des acides et des bases faibles

- La force d'un **acide** caractérise sa **capacité à produire des ions oxoniums  $H_3O^+$**  lors de sa réaction avec l'eau.
- La force d'une **base** caractérise sa **capacité à produire des ions hydroxyde  $HO^-$**  lors de sa réaction avec l'eau.

### Loi : Force d'un acide et de sa base conjuguée

Plus la constante d'acidité  $K_a$  d'un couple acide-base  $AH/A^-$  est grande (donc plus son  $pK_a$  est petit) et :

- ➔ Plus la force de l'acide  $AH$  est élevée.
- ➔ Plus la force de sa base conjuguée  $A^-$  est petite.

*Remarque* : les couples de l'eau limitent l'échelle des  $pK_a$  entre 0 et 14. En dessus de 14 on a les bases fortes, et en dessous de 0 on a les acides forts.

	pKa à 25 °C	
$C_2H_5O^-$	15,9	$C_2H_5OH$
$HO^-$	14	$H_2O$
$CO_3^{2-}$	10,3	$HCO_3^-$
$NH_3$	9,2	$NH_4^+$
$HCO_3^-$	6,35	$CO_2, H_2O$
$CH_3COO^-$	4,8	$CH_3COOH$
$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$
$H_2O$	0	$H_3O^+$
$NO_3^-$	-1,8	$HNO_3$
$Cl^-$	-6,3	$HCl$

Force de la base ↑ (à gauche) / Force de l'acide ↓ (à droite)

## 5. Retour sur la réaction acidobasique

### 5.1. Constante de réaction

### Méthode : Obtenir la constante d'équilibre d'une réaction acidobasique à partir des $pK_a$

On considère de nouveau l'équation générale :  $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K^0 = \frac{[A_1^-]_f \cdot [A_2H]_f}{[A_1H]_f \cdot [A_2^-]_f} = \frac{[A_1^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[A_1H]_f \cdot c^0} \cdot \frac{c^0 \cdot [A_2H]_f}{[H_3O^+]_f \cdot [A_2^-]_f} = \frac{K_{a1}(A_1H/A_1^-)}{K_{a2}(A_2H/A_2^-)}$$

➔ La constante d'équilibre  $K$  de la réaction s'obtient comme le rapport du  $K_{a1}$  du couple de l'acide et du  $K_{a2}$  du couple de la base.

➔ La constante d'équilibre  $K$  de la réaction vaut :  $K^0 = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$

### Définition : Réaction quantitative

▪ **Réaction quantitative**  $\Leftrightarrow K^0 > 10^2$  :

On considérera la réaction totale : on peut alors négliger au moins un des réactifs qu'on assimilera à un réactif limitant, devant les quantités de produits formés.

▪ **Réaction non-quantitative**  $\Leftrightarrow 10^{-2} < K^0 < 10^2$  :

On ne peut négliger aucun réactif ni produit. L'avancement final se déduit à l'aide de la constante de réaction  $K$ .

▪ **Réaction non-quantitative et peu avancée (nulle)**  $\Leftrightarrow K^0 < 10^{-2}$  :

On peut négliger la quantité de produit formée devant la quantité de réactifs.

Les règles précédentes se traduisent sur les  $pK_a$  par :

- Réaction **quantitative**  $\Leftrightarrow pK_{a2} > pK_{a1} + 2$
- Réaction **non-quantitative**  $\Leftrightarrow |pK_{a2} - pK_{a1}| < 2$
- Réaction **non-quantitative et peu avancée (nulle)**  $\Leftrightarrow pK_{a2} < pK_{a1} - 2$

## 5.2. Règle du gamma

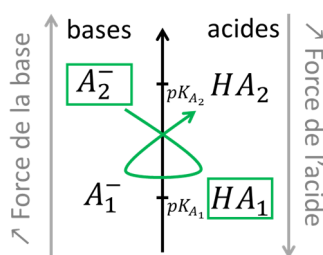
### Propriété : Sens de réaction thermodynamiquement favorisé

Si  $K^0 > 1$ , donc si  $pK_{a2} > pK_{a1}$ , alors le **sens direct** est thermodynamiquement favorisé.  
 Si  $K^0 < 1$ , donc si  $pK_{a2} < pK_{a1}$ , alors le **sens inverse** est thermodynamiquement favorisé.

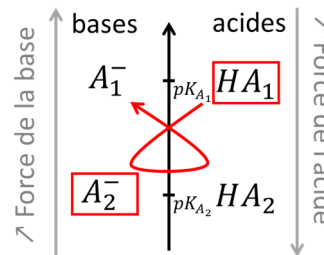
### Méthode : Règle du gamma

Un moyen de retenir ceci, et de le visualiser directement, est la **“règle du gamma”** :

1. On place les couples en présence sur une **échelle verticale** de  $pK_a$ , avec **les bases à gauches et les acides à droite**.
2. Si on peut faire un gamma dans le « bon sens » (vers la droite) entre les deux réactifs, alors la réaction est thermodynamiquement favorisée (son  $K^0 > 1$ ).



La réaction entre  $HA_1$  et  $A_2^-$  est favorisée



La réaction entre  $HA_1$  et  $A_2^-$  n'est **pas** favorisée

Remarque : cette règle indique si  $K^0 > 1$  ou  $K^0 < 1$ . Pour réellement savoir si la réaction a lieu dans le sens direct ou indirect, il faut comparer  $Q_{r,ini}$  à  $K^0$ .

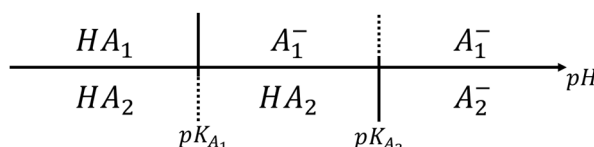
## 5.3. Superposition de diagrammes de prédominance

Le diagramme de prédominance peut également servir à savoir si deux espèces vont réagir entre elles.

### Méthode : Superposition de diagrammes de prédominance

En effet, deux espèces qui ont des zones de prédominances disjointes (avec aucune partie en commun) ne peuvent pas coexister en solution : elles réagissent.

Exemple :



- $HA_1$  et  $A_2^-$  n'ont **pas** de zone de prédominance en commun : elles vont réagir.
- $HA_2$  et  $A_1^-$  ont une zone de prédominance en commun : elles peuvent coexister sans qu'une réaction entre elles ait lieu.

## 6. Prévision de l'état final d'un système

### 6.1. Solution d'acide fort ou base forte

- Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau. En négligeant la contribution de l'autoprotolyse de l'eau, une **solution d'acide fort**, de concentration en soluté apporté  $c_{ini}$ , a un  $pH$  de :

$$[H_3O^+]_f = c_{ini} \Rightarrow \boxed{pH = -\log(c_{ini})} \quad (\text{valable si } pH < 6)$$

- Une base forte est totalement dissociée dans l'eau. En négligeant la contribution de l'autoprotolyse de l'eau, une **solution de base forte**, de concentration en soluté apporté  $c_{ini}$ , a un  $pH$  de :

$$[HO^-]_f = c_{ini} \Rightarrow [H_3O^+]_f = \frac{K_e}{c_{ini}} \Rightarrow \boxed{pH = 14 + \log(c_{ini})} \quad (\text{valable si } pH > 8)$$

## 6.2. Solution d'acide faible ou base faible

### 6.2.1. $pH$ d'une solution d'acide faible de $pK_a$ connu

On place un **acide faible** en concentration  $c_{ini}$  dans l'eau. Dans le cas où cet acide est faiblement dissocié ( $pH < pK_a - 1$ ) :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(c_{ini})) \quad (\text{valable si } pH < 6 \text{ et } c_{ini} > 10^{2-pK_a})$$

### 6.2.2. $pH$ d'une solution de base faible de $pK_a$ connu

On place une **base faible** en concentration  $c_{ini}$  dans l'eau. Dans le cas où cette base est faiblement dissociée ( $pH > pK_a + 1$ ) :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log(c_{ini})) \quad (\text{valable si } pH < 8 \text{ et } c_{ini} > 10^{pK_a-12})$$

## 6.3. Mélange d'acides et de bases : réaction prépondérante

Il se peut que plusieurs réactions acidobasiques puissent avoir lieu simultanément. Lorsque c'est le cas, on cherche la **réaction prépondérante** : c'est celle qui a la plus grande constante d'équilibre  $K^0$ , et donc celle pour laquelle on peut tracer le plus grand  $\gamma$  dans le bon sens.

### Méthode : Méthode de la réaction prépondérante (méthode simplifiée)

1. Placer les couples en présence sur une échelle des  $pK_a$  (avec ceux de l'eau, toujours présents). Les bases sont à gauche, les acides à droite !
2. Entourer les espèces chimiques présentes.
3. Grâce à la règle du  $\gamma$ , identifier la **réaction prépondérante**, c'est-à-dire la réaction dont la constante de réaction est la plus élevée. Il s'agit du plus grand  $\gamma$  direct, ou du plus petit  $\gamma$  indirect.
4. Si la réaction prépondérante est **quantitative** (R.P.Q.), on la suppose totale et on cherche alors le réactif limitant. On détermine ainsi les quantités de matière de chaque espèce produite, puis on retourne au **3** pour trouver la réaction prépondérante suivante.
4. Si la réaction prépondérante est non-quantitative, on utilise l'équilibre associé pour calculer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces, ainsi que le  $pH$ . On parle alors d'**équilibre de contrôle** et on appelle cette réaction la **Réaction Prépondérante d'Équilibre** (R.P.E.). On a alors terminé.

## 7. Titrages acido-basiques

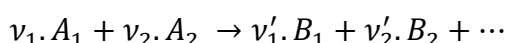
### 7.1. Généralités sur les titrages

#### Définition : Titrage

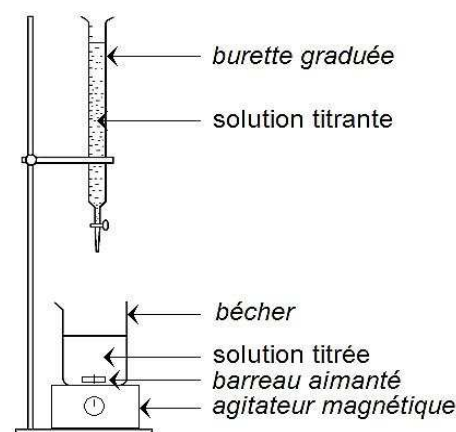
Un titrage est une opération qui permet de **déterminer la quantité de matière** d'une espèce chimique  $A_1$  dans une solution donnée en utilisant une réaction chimique avec une espèce chimique  $A_2$ .

Le réactif  $A_1$  est appelé **réactif titré**. Le réactif  $A_2$  est appelé **réactif titrant**.

La réaction, appelée **réaction support** du titrage, doit être **rapide** et **totale**. L'équation bilan associée s'écrit donc :



Le montage expérimental est donné ci-contre.



Montage permettant de réaliser un titrage (appareil de mesure à rajouter si nécessaire).



**Définition : Conditions sur la réaction de titrage**

Pour qu'une réaction chimique soit utilisée comme réaction de titrage, elle doit :

- être **univoque** : il faut que les deux réactifs, titré et titrant, réagissent selon une seule et unique réaction ;
- être **totale** : un des deux réactifs mis en présence doit disparaître complètement ;
- être **rapide** : la réaction doit être quasi immédiate du point de vue de l'observateur
- pouvoir être suivie par une méthode physique ou chimique.

**Définition : Equivalence du titrage**

L'objectif de l'expérimentateur est le repérage expérimental de l'**équivalence** du titrage : cela correspond à la situation où les deux réactifs  $A_1$  et  $A_2$  ont été introduits dans **les proportions stœchiométriques** (les deux réactifs ne sont alors plus présents).

On peut alors écrire la **relation à l'équivalence** entre les quantités de matières :

$$\frac{n_0(A_1)}{\nu_1} = \frac{n_{Eq}(A_2)}{\nu_2}$$

avec  $n_0(A_1)$  la quantité de matière initiale du réactif  $A_1$  (*a priori* inconnue) et avec  $n_{Eq}(A_2)$  la quantité de matière ajoutée à l'équivalence du réactif  $A_2$  (**déterminer expérimentalement**).

**Remarque** : On peut aussi utiliser un **titrage indirect**. On ajoute le réactif  $A_2$  en excès et, pour remonter à  $n_0(A_1)$ , on effectue alors le titrage de l'un des produits de la réaction. On peut également effectuer le titrage de la quantité de  $A_2$  restant à l'issue de la réaction (on parle de ce cas de **titrage en retour**).

## 7.2. Suivi d'un titrage et repérage de l'équivalence

**Méthode : Importance de l'équivalence**

On repère expérimentalement l'équivalence grâce au **changement brutale** d'une grandeur physique (couleur, pH, conductivité...).

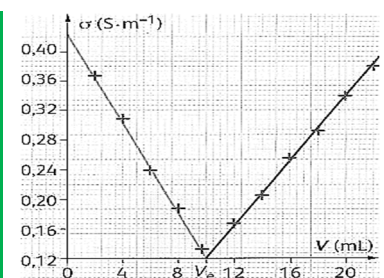
En mesurant le **volume de solution titrante versée à l'équivalence**  $V_{Eq}$ , on peut déterminer  $n_{Eq}(A_2)$  en connaissant la concentration  $c_2$  de  $A_2$  dans la solution titrante :

$$n_{Eq}(A_2) = c_2 \cdot V_{Eq}$$

Pour mesurer le volume de solution titrante versée, on utilise une **burette graduée**.

**Méthode : Repérer l'équivalence (titrage conductimétrique)**

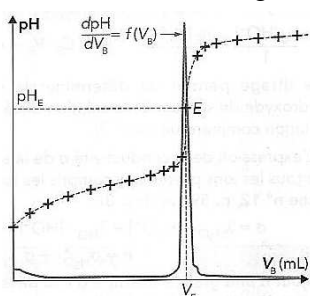
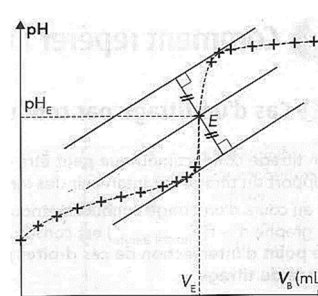
- Méthode utilisée lorsque des **ions** sont présents dans l'équation de la réaction servant de support.
- On utilise la loi de Kohlrausch.
- Puisque les ions ont des conductivités molaires différentes, le changement de réactif limitant lors de l'équivalence se traduit par un **changement de pente** sur la courbe  $\sigma = f(V)$  où  $V$  est le volume de solution titrante ajoutée.



Exemple de courbe obtenue lors d'un titrage conductimétrique.

**Méthode : Repérer l'équivalence (titrage pH-métrique)**

- Méthode à utiliser quand la réaction servant de support est acido-basique.
- L'équivalence se traduit par une **variation brutale du pH**. On peut la déterminer en traçant la courbe  $pH = f(V)$  et utiliser l'une des 2 méthodes suivantes :

**Méthode des tangentes****Méthode de la dérivée**

- On peut également utiliser un **indicateur coloré** dont la zone de virage est comprise dans le saut de  $pH$ . On parle alors de **titrage colorimétrique**.

**AU PROGRAMME**

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
<b>Réactions acido-basiques</b>		
Constante d'acidité. Diagramme de prédominance, de distribution. Exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Identifier le caractère acido-basique d'une réaction en solution aqueuse.</li> <li>▪ Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH...) et des observations expérimentales.</li> <li>▪ Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.</li> <li>▪ Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</li> <li>▪ Utiliser un diagramme de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</li> <li>▪ <b>Mettre en œuvre une réaction acide-base pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.</b></li> </ul>	
<b>Titrages</b>		
Réaliser des dosages par titrage. Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, indicateurs colorés de fin de titrage.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé).</li> <li>▪ Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.</li> <li>▪ Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect.</li> <li>▪ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.</li> </ul>	
Exploiter des courbes expérimentales de titrage.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration en espèce titrée.</li> <li>▪ Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.</li> <li>▪ Distinguer l'équivalence et le repérage du virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.</li> </ul>	