

# Chimie des solutions aqueuses

Préparation à l'agrégation de physique-chimie, option physique, 2024-2025

Morgane LEITE, morgane.leite@ens.psl.eu

**Définition :** Une **solution aqueuse** est obtenue par **dissolution** d'une ou plusieurs espèces chimiques (**solutés**, minoritaires) dans l'eau (**solvant**, majoritaire).

## 1. Équilibre chimique

### 1.1. Transformation chimique

Un système physico-chimique peut évoluer vers un état final dépendant des conditions expérimentales imposées. Il est alors le siège d'une **transformation chimique**.

**Définition :** Une **transformation chimique** est une réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. Il y a rupture et formation de nouvelles liaisons entre atomes.

La transformation chimique peut être modélisée par l'**équation de réaction** sous la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

avec  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique algébrique du constituant  $A_i$ .

### 1.2. Avancement d'une réaction chimique

Pour traduire l'évolution d'un système chimique subissant une transformation chimique, l'avancement de la réaction est introduit. Il est homogène à une quantité de matière.

**Définition :** L'**avancement de la réaction** est le facteur de proportionnalité commun entre les variations des quantités de matière des réactifs et des produits.

Pour chaque constituant  $A_i$  à un instant  $t$  de la réaction :  $\xi_t = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{\nu_i}$

C'est une grandeur algébrique :

- Si  $\xi > 0$ , la réaction évolue dans le **sens direct** (formation des produits)
- Si  $\xi < 0$ , la réaction évolue dans le **sens indirect** (formation des réactifs)

L'évolution des quantités de matière au cours du temps peut être représenté dans un **tableau d'avancement**. Il met alors en jeu l'avancement de la réaction  $\xi$ .

	$\alpha_1 A_1$	$+$	$\alpha_2 A_2$	$+$	$\dots$	$=$	$\alpha_3 A_3$	$+$	$\alpha_4 A_4$	$+$	$\dots$
$t = 0$	$n_{1,0}$		$n_{2,0}$				$n_{3,0}$		$n_{4,0}$		
$t$	$n_{1,0} - \alpha_1 \xi_t$		$n_{2,0} - \alpha_2 \xi_t$				$n_{3,0} + \alpha_3 \xi_t$		$n_{4,0} + \alpha_4 \xi_t$		

Chaque réactif est susceptible de disparaître pour un avancement tel que :

$$\xi_{i,\max} = \frac{n_{i,0}}{\alpha_i}$$

Parmi les valeurs de calculées, afin de déterminer l'**avancement maximal**, il faut retenir la plus petite. L'espèce dont la quantité de matière s'annule en premier est appelée **réactif limitant**.

### Application :

Considérons la réaction entre le phosphate  $\text{PO}_4^{3-}_{(\text{aq})}$  ( $n_0 = 1 \text{ mmol}$ ) et l'oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ( $n_1 = 0,03 \text{ mmol}$ ) dans un volume  $V_0 = 1 \text{ L}$  de solution. Elle produit de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{aq})}$  (déjà présent à une quantité  $n_2 = 1,0 \text{ mmol}$ ) et de l'eau. Après avoir dressé le tableau d'avancement de cette réaction, déterminer le réactif limitant.

	$\text{PO}_4^{3-}_{(\text{aq})}$	$+ 3 \text{ H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$= \text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{aq})}$	$+ 3 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{e})}$
$t = 0$	$m_0$	$m_1$	$m_2$	excès
$t$	$m_0 - \xi$	$m_1 - 3\xi$	$m_2 - \xi$	excès

\* Si  $\text{PO}_4^{3-}$  limitant  $\Rightarrow \xi_{\max_0} = m_0 = 1 \text{ mmol}$

\* Si  $\text{H}_3\text{O}^+$  limitant  $\Rightarrow \xi_{\max_1} = \frac{m_1}{3} = \frac{0,03}{3} = 0,01 \text{ mmol}$

$\Rightarrow$  comme  $\xi_{\max_1} < \xi_{\max_0}$ , le réactif limitant est  $\text{H}_3\text{O}^+$

### 1.3. Quotient de réaction

Le **quotient de réaction** permet de caractériser l'état du système chimique.

**Définition :** Le **quotient de réaction** est défini par :

$$Q = \prod_i a(A_i)^{\nu_i} = \frac{\prod_{i,\text{produits}} a(A_i)^{|\nu_i|}}{\prod_{i,\text{réactifs}} a(A_i)^{|\nu_i|}}$$

avec  $a(A_i)$  l'activité du constituant  $A_i$

$\nu_i$  le coefficient stœchiométrique algébrique relatif au constituant  $A_i$

L'activité  $a(A_i)$  est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de la nature et de l'état physique de l'espèce considérée :

- pour un gaz parfait pur à la pression  $P$  :  $a(A_i) = \frac{P}{P^\circ}$
- pour un gaz parfait en mélange à la pression partielle  $P_i$  :  $a(A_i) = \frac{P_i}{P^\circ} = x_i \times \frac{P}{P^\circ}$   
avec  $x_i$  la fraction molaire
- pour un corps pur en phase condensée (solide ou liquide) :  $a(A_i) = 1$
- pour le solvant :  $a(A_i) \approx 1$
- pour un soluté de concentration  $C_i$  :  $a(A_i) \approx \frac{C_i}{C^\circ}$

où  $P^\circ = 1$  bar (resp.  $C^\circ = 1$  mol. L<sup>-1</sup>) est la pression (concentration) standard de référence.

#### Application :

En reprenant l'exemple précédent, donner l'expression du quotient de réaction à un instant  $t$ .

$$Q_r = \frac{a(H_3PO_4) \times a(H_2O)^3}{a(H_3O^+)^3 \times a(PO_4^{3-})} = \frac{[H_3PO_4] C^\circ^3}{[H_3O^+]^3 [PO_4^{3-}]} = \frac{(m_2 + \xi) C^\circ^3 \times V^3}{(m_1 - 3\xi)^3 (m_0 - \xi)}$$

#### 1.4. Constante thermodynamique d'équilibre

L'évolution de certains systèmes subissant une transformation chimique conduit à un état où la composition du système **n'a plus tendance à évoluer** alors que **toutes les espèces engagées sont encore présentes même en quantité infinitésimale**. Il s'agit d'un état d'**équilibre chimique** (l'avancement final  $\xi_f$  est alors inférieur à l'avancement maximal  $\xi_{\max}$ ). Les activités des constituants physico-chimiques sont alors constantes. L'état d'équilibre est caractérisé par la valeur de sa **constante thermodynamique d'équilibre**  $K^\circ$  à une température donnée (tabulée à 298 K).

**Définition :** La **constante thermodynamique d'équilibre** est définie par :

$$K^\circ = \prod_i a(A_i)_{\text{eq}}^{\nu_i} = \frac{\prod_{i,\text{produits}} a(A_i)_{\text{eq}}^{|\nu_i|}}{\prod_{i,\text{réactifs}} a(A_i)_{\text{eq}}^{|\nu_i|}}$$

avec  $a(A_i)_{\text{eq}}$  l'activité du constituant  $A_i$  à l'équilibre

$\nu_i$  le coefficient stoechiométrique algébrique relatif au constituant  $A_i$

Elle dépend uniquement de la température  $T$ .

L'expression de la constante thermodynamique d'équilibre en fonction des activités à l'équilibre est appelée **loi d'action des masses** (ou loi de Guldberg et Waage).

**Remarque :** Cet équilibre chimique est un **équilibre dynamique**. Les réactions directes et inverses continuent à se produire mais sans que la composition du système n'évolue.

La valeur de la constante de réaction permet de donner une indication sur l'avancement de la réaction :

- la réaction est **quantitative** si  $K^\circ \gg 1$  (très favorable aux produits,  $\xi \approx \xi_{\max}$ )
- la réaction est **négligeable** si  $K^\circ \ll 1$  (très peu favorable aux produits,  $\xi \approx 0$ )

**Application :**

En reprenant l'exemple précédent et en sachant que l'avancement final de la réaction vaut  $\xi_{\text{eq}} = 9,98 \cdot 10^{-3}$  mmol, déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour la réaction considérée.

En utilisant la loi d'action des masses :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{(m_2 + \xi_{\text{eq}}) \times C^\circ \times V^3}{(m_1 - 3\xi_{\text{eq}})^3 (m_0 - \xi_{\text{eq}})}$$

$$K^\circ = 4,7 \cdot 10^{21}$$

### 1.5. Évolution d'un système chimique

Pour une réaction d'équation donnée, le système évolue spontanément vers un état d'équilibre de façon que la valeur du quotient de réaction  $Q$  tende vers la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$ . Pour savoir dans quel sens évolue un système, il faut comparer  $Q$  et  $K^\circ$  :

- Si  $Q < K^\circ$ , le système évolue dans le **sens direct** (consommation des réactifs, formation des produits)
- Si  $Q > K^\circ$ , le système évolue dans le **sens indirect** (consommation des produits, formation des réactifs)
- Si  $Q = K^\circ$ , le système n'évolue pas, il est déjà dans un **état d'équilibre**.

**Application :**

En reprenant l'exemple précédent, montrer que la réaction considérée évolue bien dans le sens direct.

$$Q_{r,0} = \frac{m_2 C^\circ V^3}{m_0 m_1^3} = 3,7 \cdot 10^{13} \quad \text{donc } Q_{r,0} < K^\circ$$

$\Rightarrow$  la réaction évolue dans le sens direct.

## 2. Equilibre acido-basique

### 2.1. Acides et bases de Brönsted

**Définition :** Un **acide de Brönsted** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs **protons**.

**Définition :** Une **base de Brönsted** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs **protons**.

**Attention !** Il ne faut pas les confondre les acides et bases de Lewis, respectivement accepteur et donneur de doublet non liant. Le borane, BH<sub>3</sub>, porteur d'une lacune électronique sur le bore, ou encore les organomagnésiens sont des acides de Lewis tandis qu'un ion halogénure est une base de Lewis.

**Définition :** Un acide AH et une base A<sup>-</sup> de Brönsted forment un **couple acido-basique**, noté AH/A<sup>-</sup> lorsque : AH<sub>(aq)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>(ℓ)</sub> = A<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>.

**Attention !** L'acide et la base d'un couple sont reliés par une réaction consistant en l'échange d'**un seul proton**.

**Remarque :** Le proton H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> n'existe pas tel quel en solution aqueuse. Il s'associe à une molécule d'eau pour former l'ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>.

#### Application :

Pour les couples acido-basiques suivants, écrire les réactions associées.

- CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>(aq)</sub>/NH<sub>3(aq)</sub> :  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>(ℓ)</sub> :  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_2\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- H<sub>2</sub>O<sub>(ℓ)</sub>/HO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> :  $2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_2\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

Il est possible de constater que l'ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> est susceptible de céder deux protons. Il s'agit d'un **diacide**. L'ion hydroxyde HO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>, quant à lui, est susceptible de capter deux protons. Il s'agit d'une **dibase**. De façon générale, une espèce qui peut céder (ou capter) plusieurs protons est qualifiée de **polyacide** (ou **polybase**).

L'eau, est à la fois l'acide d'un couple acido-basique et la base d'un autre couple acido-basique, il s'agit d'un **ampholyte** (une **espèce amphotère**).

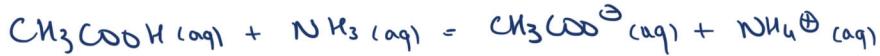
**Définition :** Un **ampholyte** (ou **espèce amphotère**) est une espèce pouvant se comporter à la fois comme un **acide** et comme une **base**.

## 2.2. Réaction acido-basique

**Définition :** Une **réaction acido-basique** est un échange de proton entre deux couples acide/base :  $A_1 H_{(aq)} + A_2^-_{(aq)} = A_1^-_{(aq)} + A_2 H_{(aq)}$ .

### Application :

Écrire la réaction acide/base entre l'acide acétique  $CH_3COOH_{(aq)}$  et l'ammoniac  $NH_3_{(aq)}$ .



## 2.3. Force des acides et des bases

### 2.3.1. Constante d'acidité

Pour comparer la réactivité des acides et des bases (c'est-à-dire leur aptitude à céder ou capter un proton), il est nécessaire d'avoir une **réaction de référence commune** : la réaction avec l'eau. La **constante d'acidité** est alors définie comme étant la **constante thermodynamique d'équilibre** de la réaction de l'acide du couple acido-basique et de l'eau. Sa valeur est caractéristique du couple et dépend de la température  $T$ .

**Définition :** La **constante d'acidité** d'un couple acido-basique  $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$  est associée à la réaction :  $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  et est définie par :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot C^\circ}$$

Le  $pK_a$  est également utilisé. Il est défini par :  $pK_a = -\log K_a$ .

### Application :

Pour les couples acido-basiques suivants, écrire les constantes d'acidités associées.

- $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$  :  $K_{a_1} = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} C^\circ}$

- $NH_4^+_{(aq)}/NH_3_{(aq)}$  :  $K_{a_2} = \frac{[NH_3]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq} C^\circ}$

De manière identique, il est possible de définir le  $pK_b$  qui est associé à la réaction de la base avec l'eau  $B_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = BH_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$  et qui est définie par :  $K_b = \frac{[BH^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{[B]_{eq} \cdot C^\circ}$ .

### 2.3.2. Cas particulier de l'eau

L'eau en tant que base appartient au couple acido-basique  $H_3O_{(aq)}^+/H_2O_{(\ell)}$ , et le  $pK_a$  de ce couple vaut **0 à 25°C**.

L'eau en tant qu'acide appartient au couple acido-basique  $H_2O_{(\ell)}/HO_{(aq)}^-$ , et le  $pK_a$  de ce couple vaut **14 à 25°C**.

L'eau étant acide et base de Brönsted, elle peut réagir sur elle-même selon la réaction d'**autoprotolyse** de l'eau :  $2H_2O_{(\ell)} = H_3O_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$ . Sa constante de réaction  $K_e$  est appelée **produit ionique de l'eau** et s'exprime :

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}}{C^\circ} = 10^{-14}$$

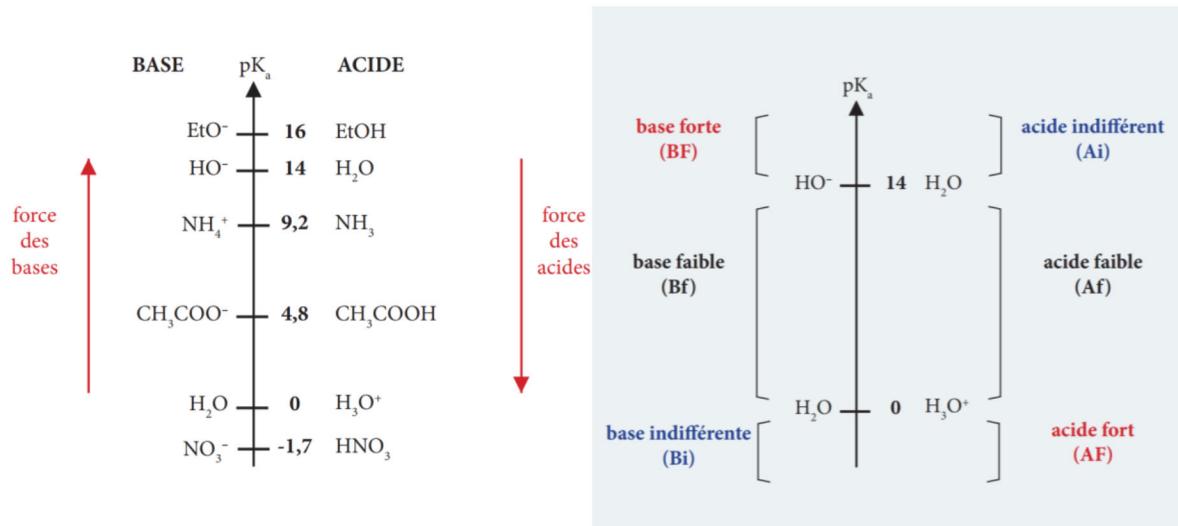
De la même manière que le  $pK_a$ , le  $pK_e$  est défini par  $pK_e = -\log K_e$  et vaut 14 à 25°C.

### 2.3.3. Comparaison des acides et des bases

Un acide est **d'autant plus fort** qu'il **cède facilement un proton**. Ainsi, la réaction de l'acide avec l'eau est favorable à la formation des produits si  $K_a$  est grand, soit  $pK_a$  petit.

Une base est **d'autant plus forte** qu'elle **capte facilement un proton**. Ainsi, la réaction de la base avec l'eau est favorable à la formation des produits si  $K_b$  est grand donc  $K_a$  est petit, soit  $pK_a$  grand.

Il est possible de représenter les différents acides et bases sur un axe de  $pK_a$ .



Trois grands domaines sur l'échelle de  $pK_a$  se distinguent par rapport aux couples de l'eau :

- $pK_a < 0$  : l'**acide** est considéré comme **totalement dissocié** dans l'eau : il n'existe pas dans l'eau et seule sa base conjuguée est présente. Il s'agit d'un **acide fort** et sa base conjuguée est appelée **base indifférente** dans l'eau.
- $pK_a > 14$  : la **base** est considérée comme **totalement dissociée** dans l'eau : elle n'existe pas dans l'eau et seul son acide conjugué est présent : il s'agit d'une **base forte** et son acide conjugué est appelé **acide indifférent** dans l'eau.
- $0 < pK_a < 14$  : l'**acide** et sa **base conjuguée coexistent** dans l'eau. Ce sont des **acides** et des **bases faibles**.

**Exemples :**

- Acides forts/base indifférentes :  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  (acide nitrique/ion nitrate),  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$  (acide chlorhydrique/ion chlorure)
- Acides indifférents/bases fortes :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  (éthanol/ion éthanolate),  $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$  (ammoniaque/ion amidure)
- Acides faibles/bases faibles :  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  (acide éthanoïque/ion acétate),  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  (ion ammonium/ammoniac)

## 2.4. Diagramme de prédominance

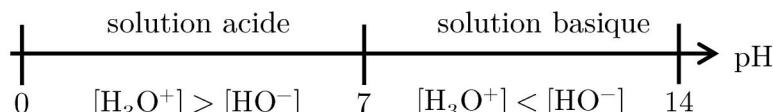
### 2.4.1. Notion de pH

**Définition :** Le pH traduit la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  et est défini par :

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+)) \approx -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) \text{ en solution diluée}$$

Le pH d'une solution varie entre 0 et 14.

Une solution est acide (resp. basique) si les ions  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  (resp.  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$ ) prédominent par rapport aux ions  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$  (resp.  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ ) dans la solution.



### 2.4.2. Relation de Henderson

La relation de Henderson est démontrée à partir de la définition de la constante d'acidité.

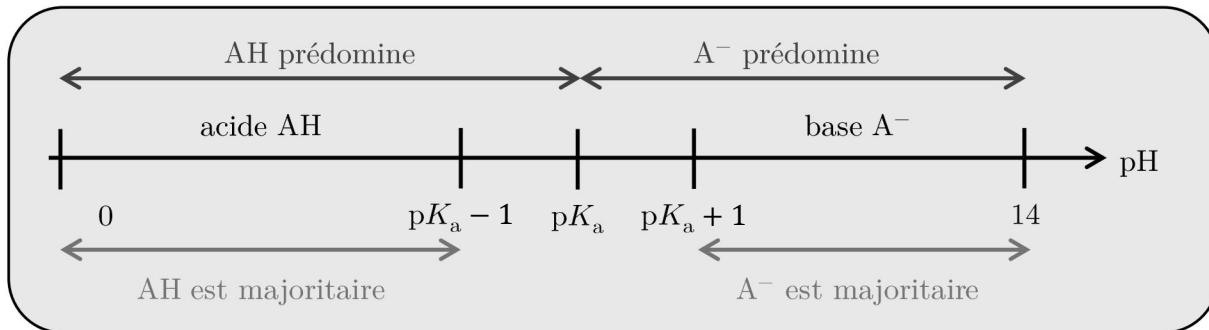
**Relation de Henderson :**  $\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right)$

### 2.4.3. Prédominance d'une espèce

Une espèce A est **prédominante** devant une espèce B si  $[A] > [B]$ .

Une espèce A est **majoritaire** devant une espèce B si  $[A] > 10 \cdot [B]$ .

Les domaines de prédominance des deux espèces d'un couple acido-basique sont représentés sur un axe gradué en pH.

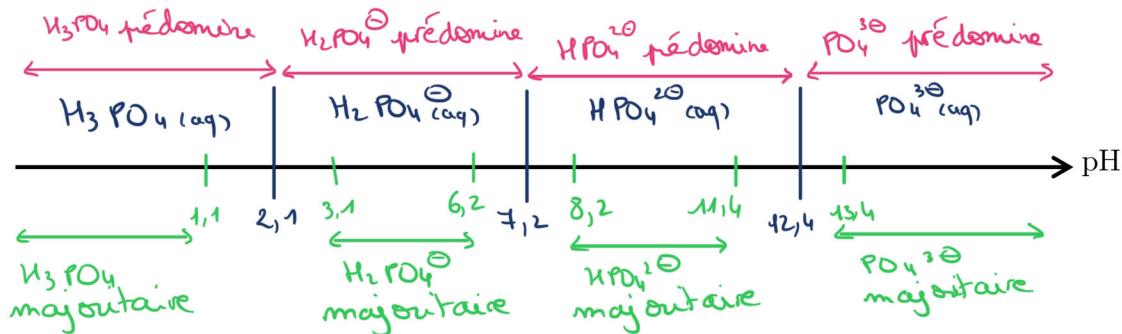


L'espèce AH (respectivement l'espèce A<sup>-</sup>) **prédomine** par rapport à A<sup>-</sup> (respectivement AH) pour pH < pK<sub>a</sub> (respectivement pH > pK<sub>a</sub>).

L'espèce AH (respectivement l'espèce A<sup>-</sup>) est **majoritaire** par rapport à A<sup>-</sup> (respectivement AH) pour pH < pK<sub>a</sub> - 1 (respectivement pH > pK<sub>a</sub> + 1).

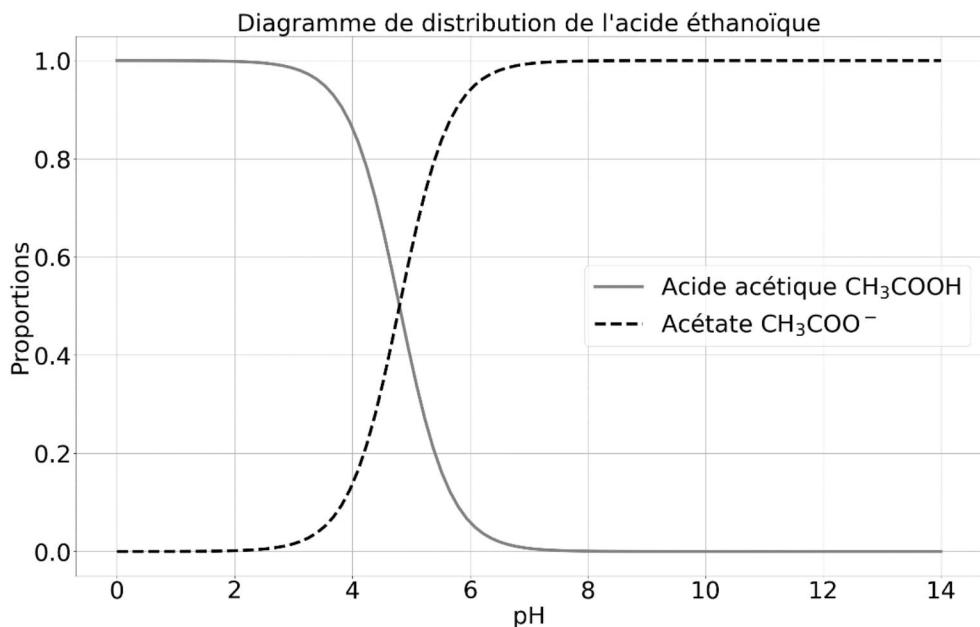
#### Application :

Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4(aq)</sub> dont les pK<sub>a</sub> relatifs aux différents couples acido-basiques sont de 2,1 ; 7,2 et 12,4. Indiquer alors les zones de prédominance ainsi que les zones où l'espèce considérée est majoritaire.



### 2.5. Diagramme de distribution

Les diagrammes de prédominance sont informatifs, mais restent peu précis. Pour connaître les **proportions relatives** des deux espèces du couple AH/A<sup>-</sup> dans une solution de concentration totale  $c_0 = [AH] + [A^-]$  constante, **en fonction du pH**, il est possible d'utiliser un **diagramme de distribution**. Ce diagramme est obtenu en utilisant la relation de Henderson présentée précédemment.

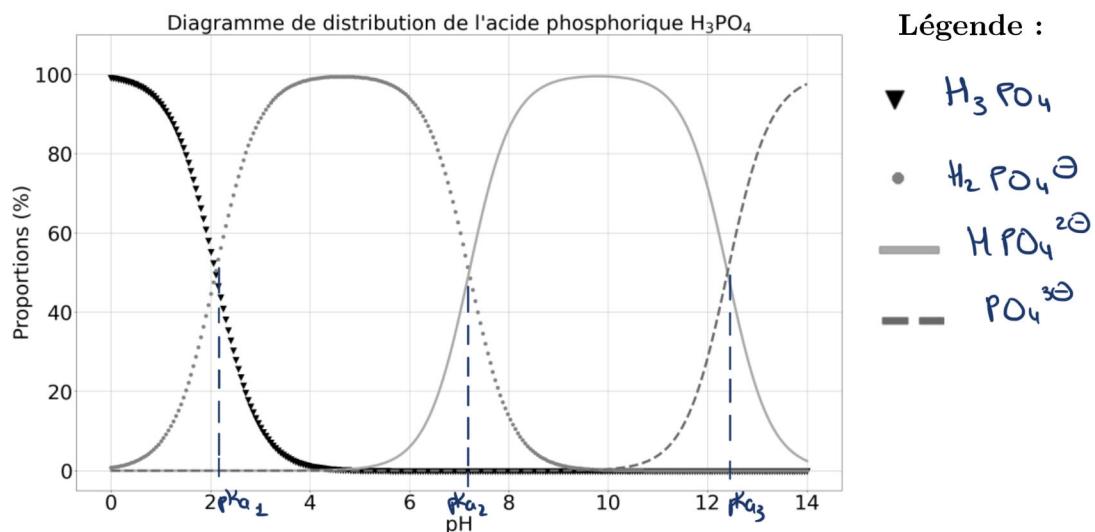


À l'**intersection** des courbes de distributions de  $\text{AH}$  et  $\text{A}^-$ , le  $\text{p}K_a$  peut **être lu** sur l'axe des **abscisses**. Dans le cas de l'acide acétique, il vaut 4,8.

#### Application :

Le diagramme de distribution de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{(aq)}$  est donné ci-dessous.

Attribuer chaque courbe à l'acide associé. Déterminer le  $\text{p}K_a$  associé à chaque couple.



$$\text{p}K_{a_1} = \text{p}K_a (\text{H}_3\text{PO}_4 | \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$$

$$\text{p}K_{a_2} = \text{p}K_a (\text{H}_2\text{PO}_4^- | \text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$$

$$\text{p}K_{a_3} = \text{p}K_a (\text{HPO}_4^{2-} | \text{PO}_4^{3-}) = 12,4$$

## 2.6. Prévision du sens de l'échange de protons

Dans un mélange d'acides et de bases, la réaction thermodynamiquement la plus favorable à la formation de produits correspond à la **réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte**.

Considérons la réaction acido-basique mettant en jeu l'acide du couple  $A_1H_{(aq)}/A_1^{-}_{(aq)}$  de  $pK_{a1}$  et la base du couple  $A_2H_{(aq)}/A_2^{-}_{(aq)}$  de  $pK_{a2}$  :  $A_1H_{(aq)} + A_2^{-}_{(aq)} = A_1^{-}_{(aq)} + A_2H_{(aq)}$ .

Pour prédire si cette réaction est favorable, deux manières existent :

- Utilisation d'un **diagramme de prédominance**
- Comparaison des constantes d'acidité avec la **règle du gamma**

### 2.6.1. Calcul de la constante thermodynamique d'équilibre

Une première façon pour déterminer si la réaction est thermodynamiquement favorable, est de déterminer la constante thermodynamique d'équilibre.

À partir des données des valeurs de  $pK_a$ , il est possible de déterminer la constante d'équilibre.

$$K^\circ = \frac{[A_1^-]_{eq} \cdot [A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq} \cdot [A_2^-]_{eq}} = \frac{[A_1^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A_1H]_{eq} \cdot C^\circ} \times \frac{[A_2H]_{eq} \cdot C^\circ}{[A_2^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

La constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acido-basique se calcule par :

$$K^\circ = \frac{K_{acide}}{K_{base}} = 10^{pK_{base} - pK_{acide}}$$

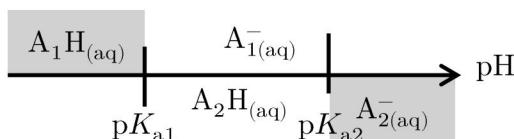
Si  $pK_{a2} > pK_{a1}$ , alors  $pK_{a2} - pK_{a1} > 0$  et donc  $K^\circ > 1$  et la réaction est thermodynamiquement favorable.

Si  $pK_{a2} < pK_{a1}$ , alors  $pK_{a2} - pK_{a1} < 0$  et donc  $K^\circ < 1$  et la réaction est thermodynamiquement défavorable.

### 2.6.2. Utilisation d'un diagramme de prédominance

La superposition des diagrammes de prédominance des deux couples acido-basiques permet de prévoir le sens de l'échange de proton.

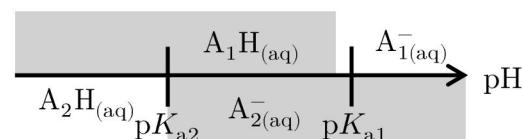
**Cas où  $pK_{a1} < pK_{a2}$**



Les espèces  $A_1H_{(aq)}$  et  $A_2^{-}_{(aq)}$  ont des domaines **disjoints**. La réaction est thermodynamiquement **favorable**.

Ainsi,  $K^\circ = 10^{+|\Delta pK_a|}$ .

**Cas où  $pK_{a1} > pK_{a2}$**



Les espèces  $A_1H_{(aq)}$  et  $A_2^{-}_{(aq)}$  ont des domaines **communs**. La réaction est thermodynamiquement **défavorable**.

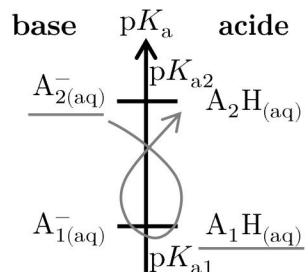
Ainsi,  $K^\circ = 10^{-|\Delta pK_a|}$ .

### 2.6.3. Comparaison des constantes d'acidité avec la règle du gamma

Afin de comparer les différentes espèces mises en jeu et de prédire si la réaction est thermodynamiquement favorable, une échelle de  $pK_a$  verticale peut être utilisée.

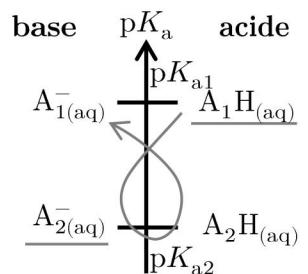
#### Cas où $pK_{a1} < pK_{a2}$

Après recensement des espèces présentes, la réaction entre l'acide le plus fort (ici  $A_1H_{(aq)}$ ) et la base la plus forte (ici  $A_{2(aq)}^-$ ), le **gamma** tracé est dans le « **bon sens** ». La réaction est thermodynamiquement **favorable**. Ainsi,  $K^\circ = 10^{+|\Delta pK_a|}$ .



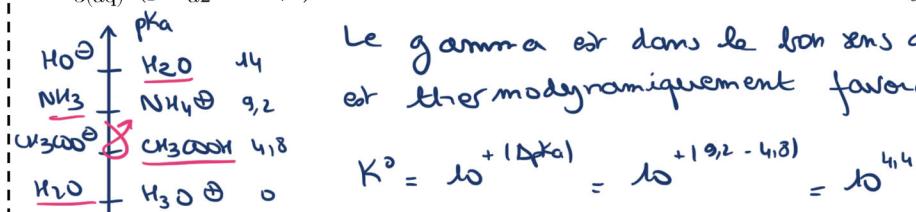
#### Cas où $pK_{a1} > pK_{a2}$

Après recensement des espèces présentes, la réaction entre l'acide le plus fort (ici  $A_1H_{(aq)}$ ) et la base la plus forte (ici  $A_{2(aq)}^-$ ), le **gamma** tracé est dans le « **mauvais sens** ». La réaction est thermodynamiquement **défavorable**. Ainsi,  $K^\circ = 10^{-|\Delta pK_a|}$ .



#### Application :

Indiquer si la réaction entre l'acide acétique  $CH_3COOH_{(aq)}$  ( $pK_{a1}$  de 4,8) et l'ammoniac  $NH_3(aq)$  ( $pK_{a2}$  de 9,2) est favorable. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre.



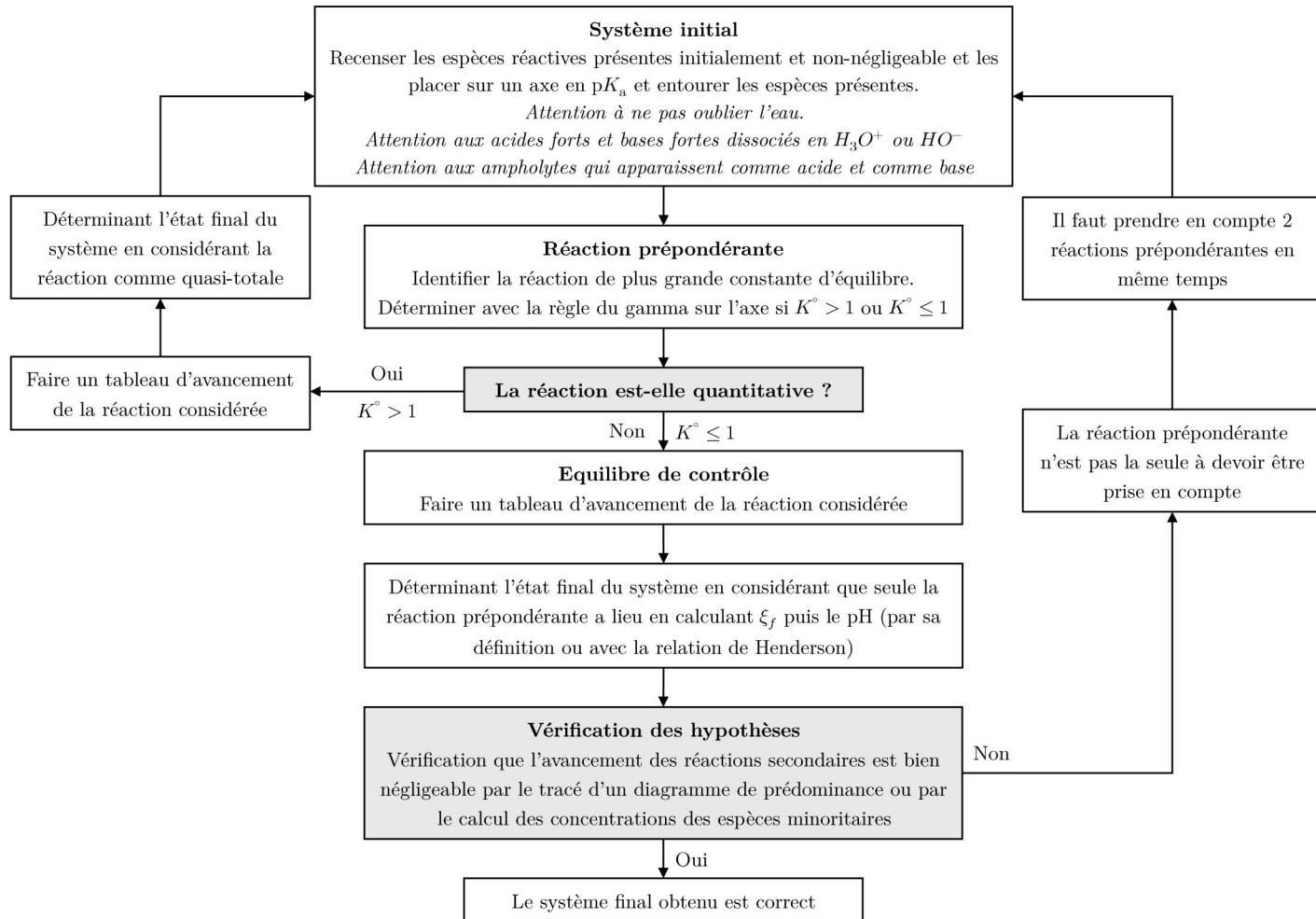
### 2.7. Méthode de la réaction prépondérante

Le but de la **méthode de la réaction prépondérante** est de trouver l'état d'équilibre en choisissant le **chemin le plus simple possible** pour effectuer les calculs. Certaines hypothèses sont donc réalisées. Son principe est présenté page suivante.

**Attention !** Lorsque  $K^\circ > 1$ , la réaction est traitée comme totale même si elle ne l'est pas dans la réalité. Cela revient à passer par un **chemin fictif** plus simple que le chemin réel

**Définition :** La réaction prépondérante notée RP est la réaction qui **modifie de façon la plus significative** l'état du système. C'est celle qui a la **plus grande constante thermodynamique d'équilibre**. Elle engage l'**acide le plus fort** et la **base la plus forte**. Deux cas sont possibles :

- $K^\circ > 1$  : réaction prépondérante quantitative RPQ
- $K^\circ \leq 1$  : réaction prépondérante d'équilibre ou équilibre de contrôle EC



### Application :

À un volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de solution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  ( $\text{p}K_a$  du couple valant 4,8) de concentration  $c_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  est ajouté un volume  $V = 10 \text{ mL}$  d'une solution de soude ( $\text{p}K_a$  du couple valant 14) de concentration  $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ .

- Déterminer la composition du système à l'état initial.

On réalise une dilution en mélangeant les deux solutions.

$$c' = c_0 \times \frac{V_0}{V+V_0} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c_1' = c_1 \times \frac{V}{V+V_0} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- À l'aide de la règle du gamma, déterminer la réaction prépondérante puis tracer le tableau d'avancement associé à cette réaction.

$\text{p}K_a$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^\ominus_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^\ominus_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$				
$\text{HO}^\ominus$	$c_0'$	$c_1'$	0	excès	
$\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$	$c_0' - x$	$c_1' - x$	$x$	excès	
$\text{H}_2\text{O}$					

Diagramme de稀釋 (dilution) pour la première réaction :

- Sur l'axe des concentrations,  $\text{HO}^\ominus$  est à 14 et  $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$  est à 4,8.
- Sur l'axe des concentrations,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est à  $c_0$  et  $\text{H}_2\text{O}$  est à 0.
- Sur l'axe des concentrations,  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$  est à 0 et  $\text{HO}^\ominus$  est à  $c_1$ .

- En déduire le système obtenu.

On suppose la réaction quasi-totale avec  $x_{\max} = c_0'$ .

$$\text{Ainsi } [\text{CH}_3\text{COO}^\ominus] = 0 \text{ mol/L} ; [\text{HO}^\ominus] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

- À l'aide de la règle du gamma, déterminer la seconde réaction prépondérante.

Permet-elle de déterminer la concentration en acide acétique ? Choisir alors la réaction prépondérante suivante et tracer le tableau d'avancement associé à cette réaction.

L'équilibre de contrôle est :  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{HO}^\ominus_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{HO}^\ominus_{(\text{aq})}$

$\text{p}K_a$	$\text{CH}_3\text{COO}^\ominus_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^\ominus_{(\text{aq})}$				
$\text{HO}^\ominus$	$c_0'$	excès	0	$c_1' - c_0'$	
$\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$	$c_0' - x_{\text{eq}}$	excès	$x_{\text{eq}}$	$c_1' - c_0' + x_{\text{eq}}$	
$\text{H}_2\text{O}$					

Diagramme de稀釋 (dilution) pour la seconde réaction :

- Sur l'axe des concentrations,  $\text{HO}^\ominus$  est à 14 et  $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$  est à 4,8.
- Sur l'axe des concentrations,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est à  $c_0$  et  $\text{H}_2\text{O}$  est à 0.
- Sur l'axe des concentrations,  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$  est à 0 et  $\text{HO}^\ominus$  est à  $c_1$ .

### Suite de l'application :

5. En déduire le système obtenu.

$$\text{On a } K^\circ = 10^{-9,2} = \frac{(c_1 - c_0 + x_{\text{eq}}) x_{\text{eq}}}{(c_0 - x_{\text{eq}}) c_0} \Rightarrow x_{\text{eq}} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{Ainsi, } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L ; } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

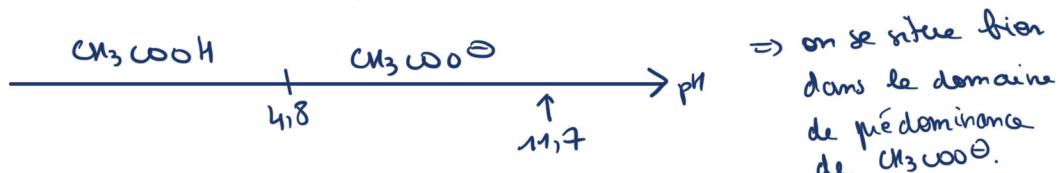
6. Calculer le pH de la solution.

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c_0} \right) \text{ ou } K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c_0^2}$$

$$\text{donc } \text{pH} = -\log (K_e) - \log \left( \frac{c_0}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} \right) = 14 + \log \left( \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c_0} \right) = 11,7$$

7. Vérifier si le système obtenu est correct.

$$\text{On a bien } x \gg x_{\text{eq}} \quad (5 \cdot 10^{-4} \gg 4 \cdot 10^{-11})$$



## 2.8. Solution tampon

**Définition :** Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu par dilution ou par ajout modéré d'acide ou de base.

Une solution qui possède ces propriétés est un mélange de Henderson c'est-à-dire un mélange acide-base conjugué. Pour avoir une solution tampon efficace, il faut se situer dans des proportions proches du mélange équimolaire.

Pour préparer une solution tampon, il est possible de :

- mélanger deux volumes identiques d'une solution d'acide faible et d'une solution de sa base conjuguée à la même concentration
- ajouter une solution de base forte dans une d'acide faible jusqu'à la demi-équivalence
- ajouter une solution d'acide fort dans une de base faible jusqu'à la demi-équivalence

La qualité du tampon est mesurée par le **pouvoir tampon**.

**Définition :** Le **pouvoir tampon** est défini par :  $\beta = \left| \frac{dC}{dpH} \right|$

avec  $dC$  la variation infinitésimale de concentration d'acide ou de base provoquant la variation infinitésimale de pH, notée  $dpH$ .

Le pouvoir tampon mesure la variation de pH par ajout d'acide ou de base forte. Plus le pouvoir tampon est grand, plus le tampon est efficace. Il est maximal pour un mélange équimolaire d'acide et de base faibles conjugués.

# Chimie des solutions aqueuses

Préparation à l'agrégation de physique-chimie, option physique, 2024-2025

Morgane LEITE, morgane.leite@ens.psl.eu

## 3. Généralités sur les notions de dosage et de titrage

### 3.1. Définitions

**Définition :** Un dosage d'une espèce chimique en solution consiste à déterminer sa quantité de matière dans un échantillon donné. Sa concentration peut ensuite être déduite.

Les dosages sont des méthodes utilisées par exemple dans le cas de contrôle qualité. C'est également une méthode qui peut permettre de déterminer des grandeurs caractéristiques des espèces considérées (par exemple le  $pK_a$  d'un couple acide/base faible).

Il existe deux types de dosage :

- le dosage par titrage (ou titrage) : il fait intervenir des réactions chimiques qui consomment l'espèce à doser. C'est une méthode destructive. Par exemple, le suivi du pH en fonction du volume de réactif titrant versé est un dosage par titrage.
- le dosage par étalonnage : il fait intervenir le tracé d'une courbe d'étalonnage qui est obtenu en mesurant une grandeur physique de la solution dont la valeur dépend de la concentration de l'espèce à doser. C'est une méthode non-destructive. Par exemple, la détermination d'une concentration à partir d'une mesure d'absorbance utilisant une courbe d'étalonnage est un dosage par étalonnage.

Dans la suite de ce cours, nous nous intéresserons uniquement aux dosages par titrage.

### 3.2. Dosage par titrage

Une réaction de titrage doit être rapide, unique et quantitative.

#### 3.2.1. Titrages directs et indirects

**Définition :** Dans un titrage direct, l'espèce chimique à doser est celle qui réagit avec l'espèce titrante.

**Exemple :**

Lors de la détermination de la concentration en acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$  dans le vinaigre, l'acide acétique réagit directement avec les ions hydroxydes  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$  selon la réaction :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^- = \text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ .

Cependant, si l'espèce réactive ne peut **pas être titrée directement** ou que la réaction de titrage **n'est pas rapide**, il est nécessaire de transformer l'espèce à titrer. Dans ce cas, un **titrage indirect** est réalisé.

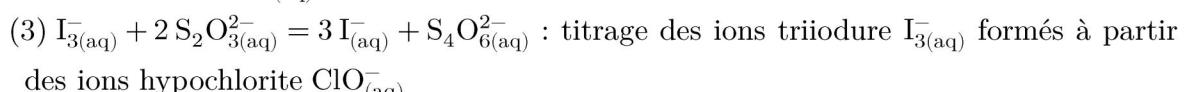
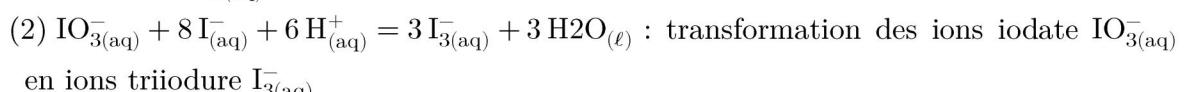
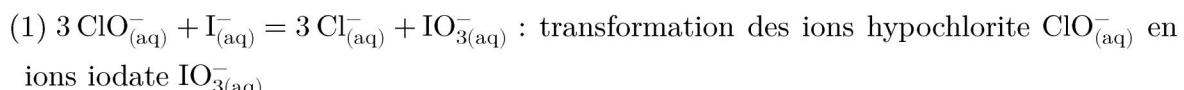
**Définition :** Dans un **titrage indirect**, l'espèce chimique à doser est transformée à l'aide d'un autre réactif. Le produit obtenu ou l'excès du réactif introduit réagit avec l'espèce titrante.

Deux méthodes de titrage indirect sont possibles :

- le **titrage indirect par déplacement** : après réaction du composé d'intérêt avec un réactif ajouté en excès, le **produit issu de la réaction est titré**.

**Exemple :**

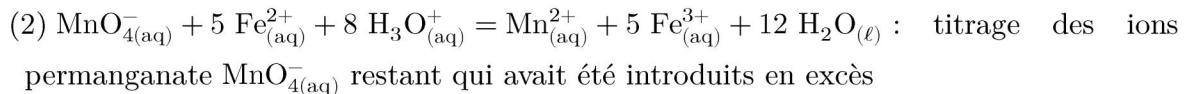
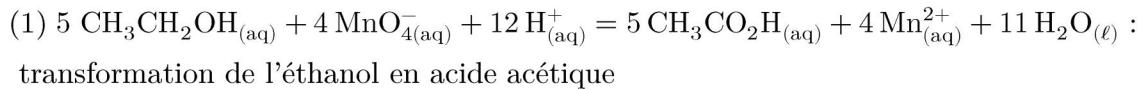
Lors de la détermination de la concentration en ions hypochlorites  $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$  dans l'eau de Javel, deux réactions ont lieu avant l'étape de titrage :



- le **titrage indirect en retour** : après réaction du composé d'intérêt avec un réactif ajouté en excès et dont la quantité de matière est connue, **l'excès de ce réactif est titré**.

**Exemple :**

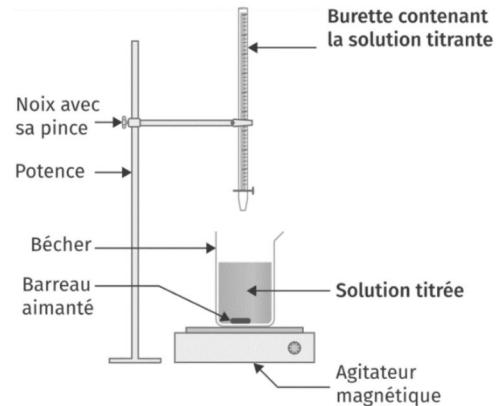
Lors de la détermination de la concentration en éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$  dans le vin, une réaction a lieu avant l'étape de titrage :



### 3.2.2. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé est présenté ci-contre. Le **réactif titrant** dont la **concentration est connue** est placé dans la **burette**. Le **réactif titré** est quant à lui placé dans le **bécher** et a été prélevé à l'aide d'une **pipette jaugée**. La solution dans le bécher est sous **agitation** magnétique afin d'avoir une solution **homogène**. Le réactif titrant est ajouté au fur et à mesure dans la solution, afin de déterminer le volume à l'équivalence.

Pour déterminer le volume à l'équivalence, différentes techniques existent et reposent sur un **changement brusque d'une propriété physico-chimique**. Ce changement peut être lié au changement de couleur de la solution mais il peut également être lié à un saut de pH par exemple. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter un pH-mètre dans le bécher afin de suivre l'évolution du pH en fonction du volume de solution titrante versée.



### 3.2.3. Équivalence et détermination de la quantité de matière

Lorsque le système est **à l'équivalence**, les **réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques**. Dans le cas d'une réaction de titrage de type  $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$  où A est le réactif titré et B le réactif titrant, la quantité de matière de A est reliée à celle de B à l'équivalence par :

$$\frac{n(A)_{\text{initial}}}{\alpha} = \frac{n(B)_{\text{versée}}}{\beta} \quad \text{ce qui peut se réécrire : } \frac{C_A \cdot V_0}{\alpha} = \frac{C_B \cdot V_{\text{éq}}}{\beta}$$

#### Application :

Une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a$  (volume titrant  $V_0$ ) est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b$ . Le volume à l'équivalence est noté  $V_{\text{éq}}$ . Donner la relation obtenue à l'équivalence.



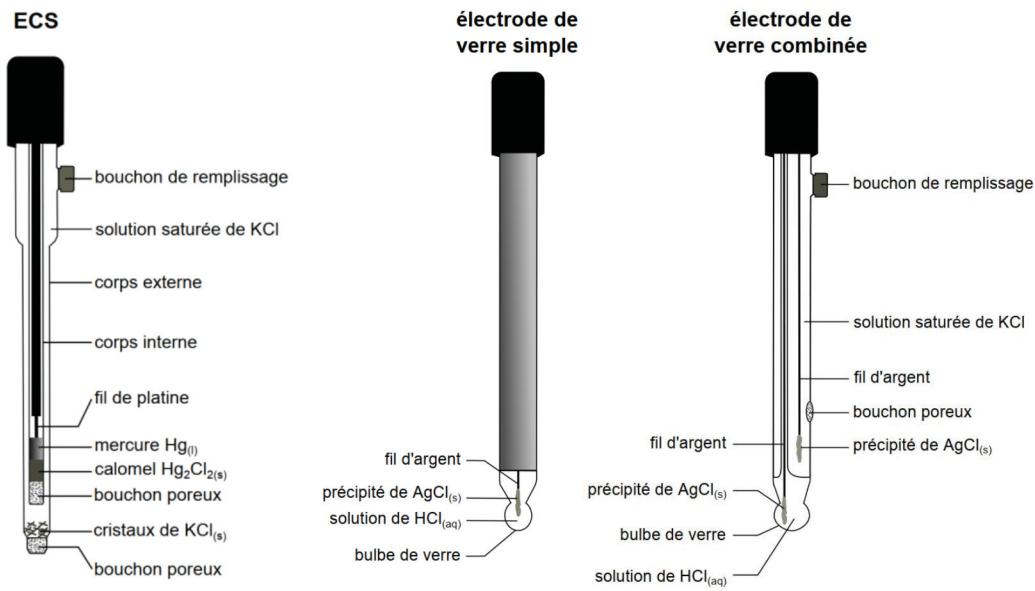
## 4. Titrage acido-basique

### 4.1. Titrage pH-métrique

#### 4.1.1. Principe de la pH-métrie

Le **pH** d'une solution se mesure grâce à un **pH-mètre**. Il mesure la **différence de potentiel** entre une **électrode de verre** (figure du milieu page suivante) et une **électrode de référence** (figure de gauche page suivante). Il existe également des électrodes combinées qui réunissent les deux électrodes dans la même électrode (figure de droite page suivante). Le pH est affiché directement par le pH-mètre car il existe une **relation affine** entre la différence de potentiel et le pH :  $\Delta E = a \cdot \text{pH} + b$ . C'est pourquoi, lors de l'étalonnage du pH-mètre deux solutions étalons sont nécessaires.

**Remarque :** La pH-métrie est un cas particulier de la potentiométrie (voir partie 5).



L'**électrode de verre** permet de mesurer le potentiel de membrane dû à la **différence de pH** entre la solution interne et la solution externe.

L'**électrode de référence** a un **potentiel fixe** et permet donc la mesure d'une différence de potentiel.

#### 4.1.2. Méthode de détermination du volume à l'équivalence

La courbe du **pH en fonction du volume** de réactif titrant ajouté obtenue présente un **brusque saut de pH** qui permet de déterminer le volume à l'équivalence. Plusieurs méthodes existent pour déterminer le pH à l'équivalence :

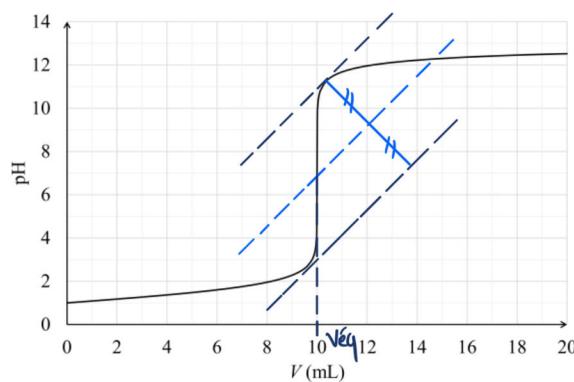
- **Méthode des tangentes** : tracer les deux tangentes parallèles entre elles à la courbe de titrage avant et après le saut de pH puis repérer la droite équidistante qui intercepte la courbe de titrage au point d'abscisse  $V_{éq}$ .

##### Application :

En reprenant l'exemple de la partie 3.2.3. avec  $V_0 = 10 \text{ mL}$  et  $C_b = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la courbe obtenue à l'issue du titrage est présentée ci-contre. Déterminer le volume à l'équivalence puis calculer la concentration de la solution d'acide chlorhydrique.

$$\text{On a } V_{éq} = 10 \text{ mL}$$

$$\text{On avait } C_a = \frac{C_b V_0}{V_0} \text{ donc } C_a = 0,1 \text{ mol/L}$$

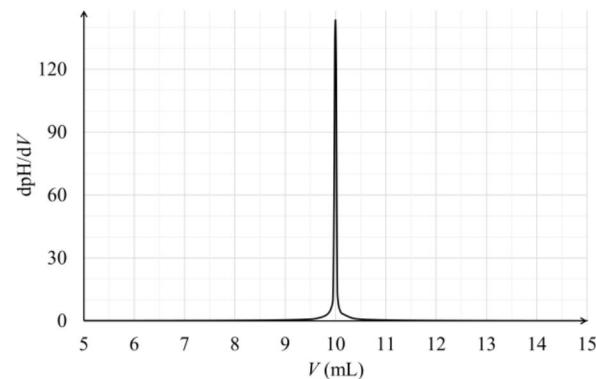


- **Méthode de la dérivée** (resp. **dérivée seconde**) : tracer la dérivée (resp. dérivée seconde) de  $\text{pH} = f(V)$  et en déduire son extremum (resp. annulation) qui correspond au point d'inflexion de la courbe.

**Application :**

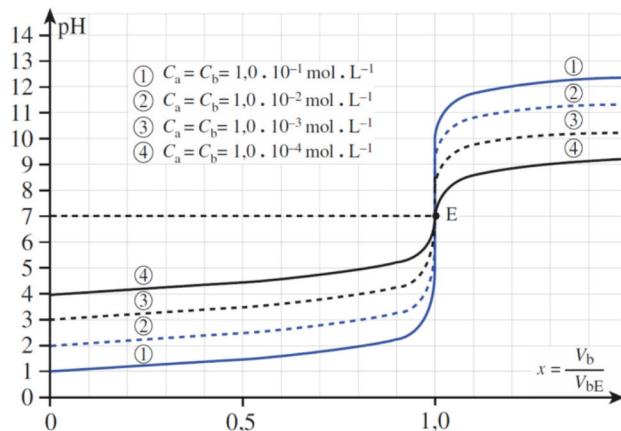
À partir des données obtenues précédemment, la courbe de la dérivée du pH en fonction du volume est tracée et présentée ci-contre. Déterminer le volume à l'équivalence.

On lit à l'extremum de la courbe,  $V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$

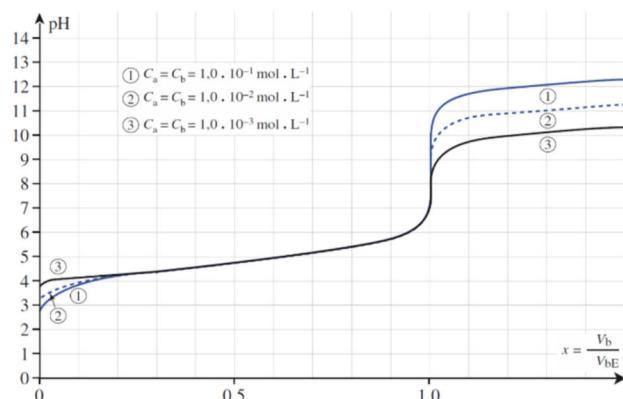


#### 4.1.3. Effet de la dilution sur la courbe de titrage

La **dilution** de la solution titrée **ne change pas le volume à l'équivalence** mais diminue l'amplitude du saut de pH. Dans le cas où les **électrodes ne sont pas totalement immergées**, il est donc possible **d'ajouter au début du titrage de l'eau** pour les immerger dans la solution.



Dans le cas du titrage d'un acide faible par une base forte, la **dilution a le même effet excepté au début du titrage**. En effet, l'acide faible est partiellement (très peu) dissocié. Il y a donc un faible pourcentage d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  au début, ce qui fait que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'acide faible AH sont dosés en même temps.



Avec cette courbe, il est possible de constater que plus l'acide est dilué ( $1 \rightarrow 3$ ), plus il est dissocié et se comporte comme un acide fort : c'est la **loi d'Ostwald**.

#### 4.1.4. Titrage d'un acide fort par une base forte

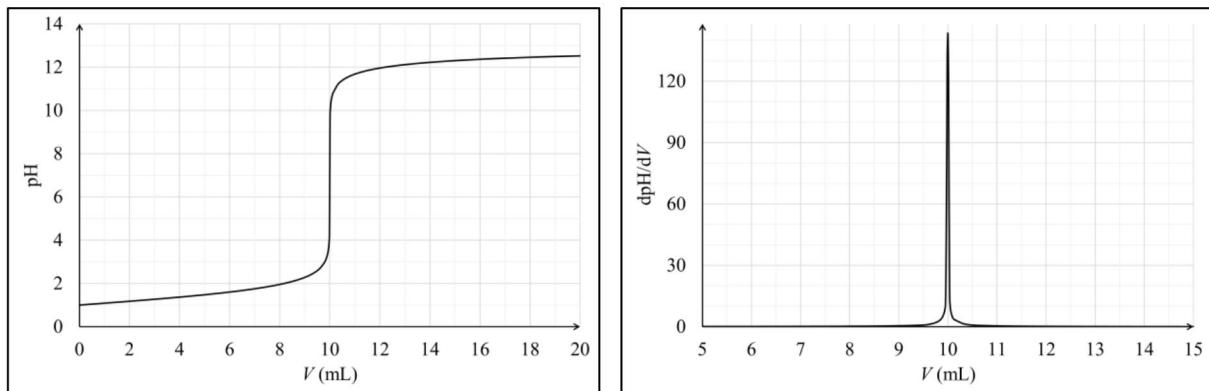
L'équation de titrage d'un acide fort par une base forte est :



À l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques donc :

$$n(\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+)_{\text{initial}} = n(\text{HO}_{(\text{aq})}^-)_{\text{versé}} \text{ soit } C_a \cdot V_0 = C_b \cdot V_{\text{éq}}$$

Les courbes du pH et de la dérivée du pH en fonction du volume de solution titrante sont présentées ci-dessous.



L'expression de la courbe du pH en fonction du volume au cours du titrage est donnée par :

mol	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$	$=$	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$0 < V < V_{\text{éq}}$	$C_a V_0 - C_b V$ $= C_b (V_{\text{éq}} - V)$	0		excès
$V = V_{\text{éq}}$	0	0		excès
$V > V_{\text{éq}}$	0	$C_b (V - V_{\text{éq}})$		excès

- Avant l'équivalence

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}}{C_e} \right) = -\log \left( \frac{C_b (V_{\text{éq}} - V)}{(V_0 + V) C_e} \right)$$

- À l'équivalence

La solution ne contient que de l'eau donc  $\text{pH} = 7$

- Après l'équivalence

$$\text{pH} = \text{pH}_0 + \log \left( \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) = \text{pH}_0 + \log \left( \frac{C_a (V - V_{\text{eq}})}{(V_0 + V) C^\circ} \right)$$

#### 4.1.5. Titrage d'une base forte par un acide fort

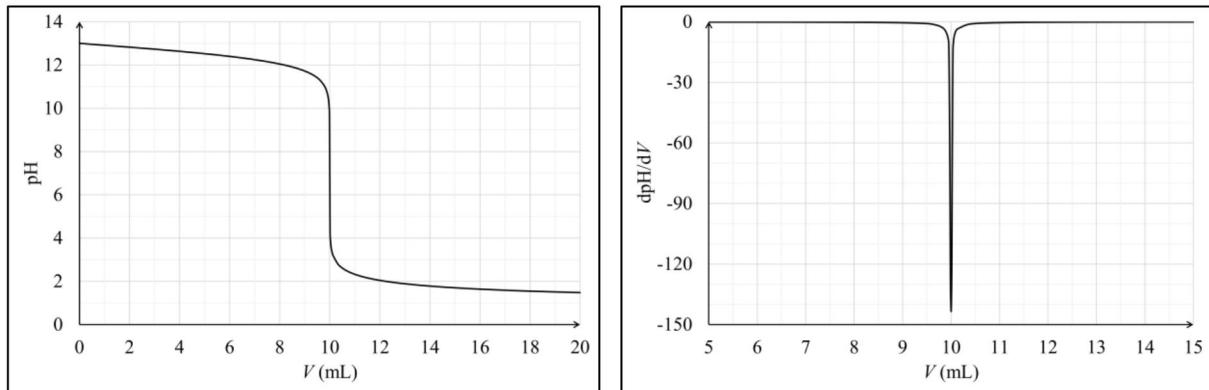
L'équation de titrage d'une base forte par un acide est :



À l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques donc :

$$n(\text{HO}_{(\text{aq})}^-)_{\text{initial}} = n(\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+)_{\text{versé}} \text{ soit } C_b \cdot V_0 = C_a \cdot V_{\text{eq}}$$

Les courbes du pH et de la dérivée du pH en fonction du volume de solution titrante sont présentées ci-dessous.



L'expression de la courbe du pH en fonction du volume au cours du titrage est donnée par :

	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$	=	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$0 < V < V_{\text{eq}}$	$C_b \cdot V_0 - C_a \cdot V$ $= C_a \cdot V_{\text{eq}} - C_a \cdot V$		0		excès
$V = V_{\text{eq}}$	0		0		excès
$V > V_{\text{eq}}$	0		$C_a \cdot (V - V_{\text{eq}})$		excès

- Avant l'équivalence

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right) = 14 + \log \left( \frac{[\text{HO}^-]}{C^\circ} \right) = 14 + \log \left( \frac{C_a \cdot (V_{\text{eq}} - V)}{(V_0 + V) \cdot C^\circ} \right)$$

- À l'équivalence

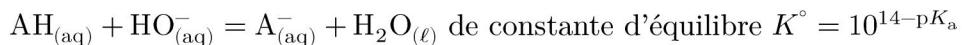
La solution ne contient que de l'eau donc  $\text{pH} = 7$ .

- Après l'équivalence

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right) = \log \left( \frac{C_a \cdot (V - V_{\text{eq}})}{(V_0 + V) \cdot C^\circ} \right)$$

#### 4.1.6. Titrage d'un acide faible par une base forte

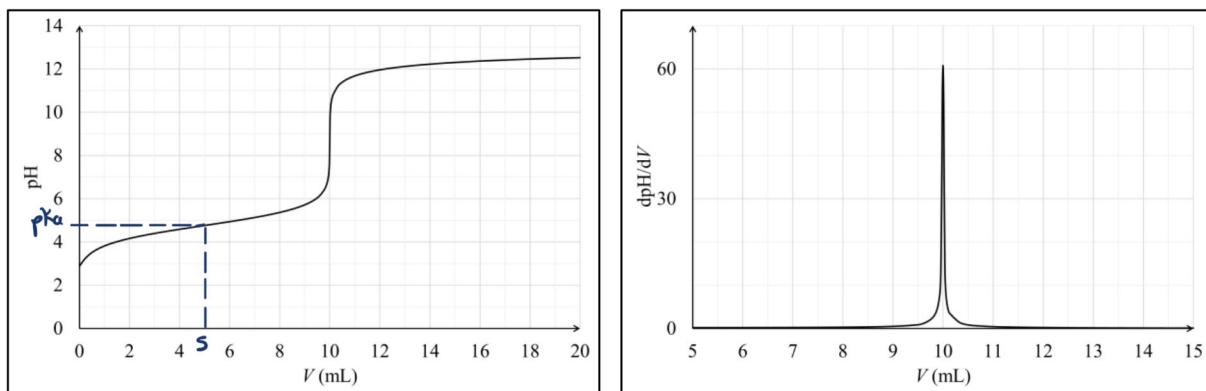
L'équation de titrage d'un acide faible par une base forte est :



À l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques donc :

$$n(\text{AH}_{(\text{aq})})_{\text{initial}} = n(\text{HO}_{(\text{aq})}^-)_{\text{versé}} \text{ soit } C_a \cdot V_0 = C_b \cdot V_{\text{éq}}$$

Les courbes du pH et de la dérivée du pH en fonction du volume de solution titrante sont présentées ci-dessous.



À la **demi-équivalence** (soit  $V_{\text{éq}}/2$ ), le  $\text{p}K_a$  du couple acido-basique  $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}_{(\text{aq})}^-$  peut être déterminé graphiquement.

#### Application :

Déterminer le  $\text{p}K_a$  du couple acido-basique utilisé lors de ce titrage.

On a  $V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$  donc  $\frac{V_{\text{éq}}}{2} = 5 \text{ mL}$  et  $\text{p}K_a = 4,18$ .

L'expression de la courbe du pH en fonction du volume au cours du titrage est donnée par :

	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$	=	$\text{A}_{(\text{aq})}^-$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$0 < V < V_{\text{éq}}$	$C_a \cdot V_0 - C_b \cdot V$ $= C_b \cdot V_{\text{éq}} - C_b \cdot V$		0		$C_b \cdot V$		excès
$V = V_{\text{éq}}$	0		0		$C_b \cdot V_{\text{éq}}$		excès
$V > V_{\text{éq}}$	0		$C_b \cdot (V - V_{\text{éq}})$		$C_b \cdot V_{\text{éq}}$		excès

- **Avant l'équivalence**

Les deux espèces du couple acido-basique  $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}_{(\text{aq})}^-$  sont présentes en solution. La relation de Henderson est donc utilisée.

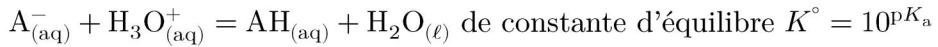
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) = \text{p}K_a + \log \left( \frac{C_b \cdot V}{C_b \cdot V_{\text{éq}} - C_b \cdot V} \right) = \text{p}K_a + \log \left( \frac{V}{V_{\text{éq}} - V} \right)$$

- **Après l'équivalence**

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right) = 14 + \log \left( \frac{[\text{HO}^-]}{C^\circ} \right) = 14 + \log \left( \frac{C_b \cdot (V - V_{\text{éq}})}{(V_0 + V) \cdot C^\circ} \right)$$

#### 4.1.7. Titrage d'une base forte par un acide fort

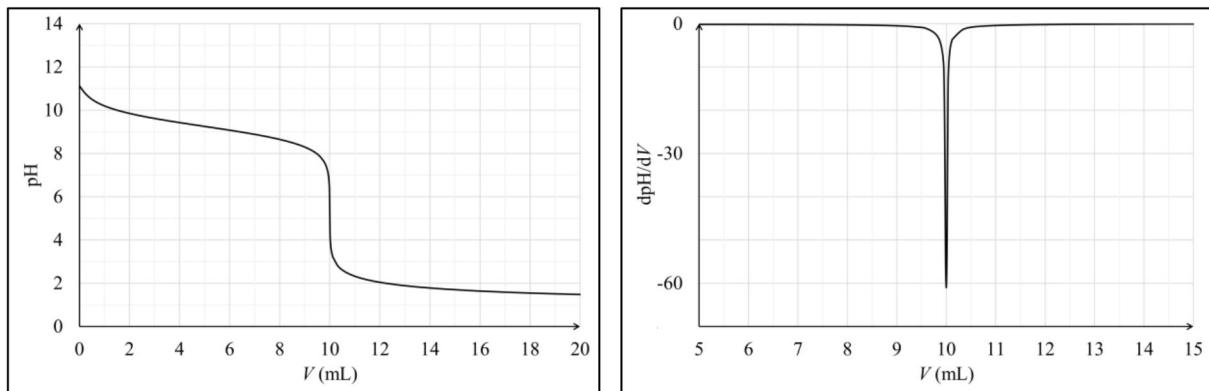
L'équation de titrage d'une base forte par un acide est :



À l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques donc :

$$n(\text{A}^-(\text{aq}))_{\text{initial}} = n(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))_{\text{versé}} \text{ soit } C_b \cdot V_0 = C_a \cdot V_{\text{éq}}$$

Les courbes du pH et de la dérivée du pH en fonction du volume de solution titrante sont présentées ci-dessous.



À la **demi-équivalence** (soit  $V_{\text{éq}}/2$ ), le  $\text{p}K_a$  du couple acido-basique  $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^-(\text{aq})$  peut être déterminé graphiquement.

L'expression de la courbe du pH en fonction du volume au cours du titrage est donnée par :

	$\text{A}^-(\text{aq})$	$+ \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$=$	$\text{AH}(\text{aq})$	$+ \text{H}_2\text{O}(\ell)$
$0 < V < V_{\text{éq}}$	$C_b \cdot V_0 - C_a \cdot V$ $= C_a \cdot V_{\text{éq}} - C_a \cdot V$	0		$C_a \cdot V$	excès
$V = V_{\text{éq}}$	0	0		$C_a \cdot V_{\text{éq}}$	excès
$V > V_{\text{éq}}$	0	$C_a \cdot (V - V_{\text{éq}})$		$C_a \cdot V_{\text{éq}}$	excès

- **Avant l'équivalence**

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) = \text{p}K_a + \log \left( \frac{C_a \cdot V_{\text{éq}} - C_a \cdot V}{C_a \cdot V} \right) = \text{p}K_a + \log \left( \frac{V_{\text{éq}} - V}{V} \right)$$

- **Après l'équivalence**

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ} \right) = -\log \left( \frac{C_a \cdot (V - V_{\text{éq}})}{(V_0 + V) \cdot C^\circ} \right)$$

#### 4.1.8. Titrage d'un polyacide (polybase) ou d'un mélange d'acides (de bases)

La première question à se poser est de savoir s'il s'agit de titrages **successifs** (un saut de pH par espèce titrée) ou **simultanés** (un saut de pH correspond au titrage de plusieurs espèces). Pour ce faire, considérons les équations suivantes (cas d'un polyacide) :



Deux titrages sont considérés **successifs** si lors du premier titrage 99 % de  $\text{AH}_2$  a été titré alors que moins de 1 % de  $\text{A}^{2-}$  a été formé. Ces hypothèses sont traduites par les relations :

$$[\text{AH}_2] < 0,01 \cdot [\text{AH}^-] \text{ et } [\text{A}^{2-}] < 0,01 \cdot [\text{AH}^-]$$

$$\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = \frac{K_{\text{a}1}}{K_{\text{a}2}} = \frac{[\text{AH}^-]^2}{[\text{AH}_2] \cdot [\text{A}^{2-}]} > 100 \times 100 = 10^4$$

$$\log(K_{\text{a}1}) - \log(K_{\text{a}2}) = pK_{\text{a}2} - pK_{\text{a}1} > 4$$

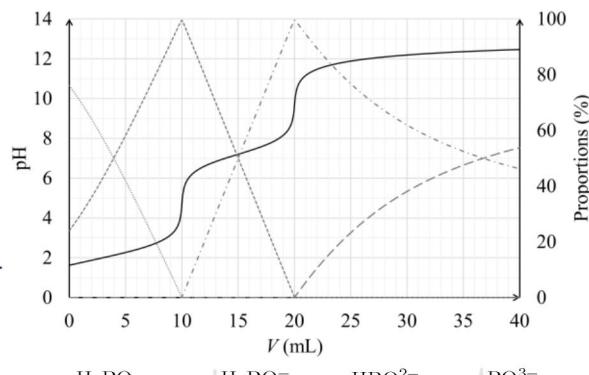
Deux titrages sont :

- **successifs** si  $\Delta pK_a > 4$  et deux sauts de pH sont observés
- **simultanés** si  $\Delta pK_a < 4$  et un unique saut de pH est observé

#### Application :

Indiquer si les titrages des deux premières acidités de l'acide phosphorique ( $pK_a$  des différents couples de 2,1 ; 7,2 ; 12,4) sont successifs ou simultanés.

On a  $\Delta pK_a = 7,2 - 2,1 = 5,1$   
donc  $\Delta pK_a > 4$ . Les deux titrages sont successifs. On voit bien deux sauts de pH.



La troisième acidité de l'acide phosphorique est-elle théoriquement titrée simultanément avec la deuxième acidité ?

$\Delta pK_a = 12,4 - 7,2 = 5,2$ . On a  $\Delta pK_a > 4$ , donc en théorie, la troisième acidité n'est pas titrée simultanément avec la deuxième.

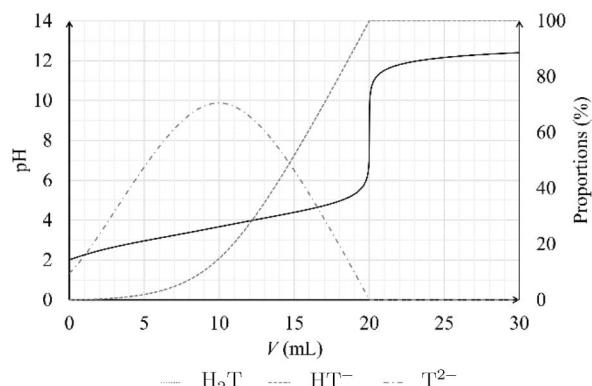
**Remarque :** Le titrage de la troisième acidité n'est pas visible. Cela s'explique grâce à la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de titrage entre les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  et les ions  $\text{HO}^-$  qui vaut  $10^{1,6}$  impliquant que la réaction n'est pas quantitative.

### Exemple d'un titrage simultané :

L'acide tartrique, noté  $\text{H}_2\text{T}$ , est un diacide dont les  $pK_a$  valent 3 et 4,5. La différence des  $pK_a$  vaut 1,5 donc la titrage est simultané. Un seul saut de pH est donc observé lorsqu'il est titré par les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ .

**Remarque :** Pour remonter à la concentration en acide tartrique dans la solution, il faut donc prendre en compte le fait que l'espèce a été titrée deux fois.

Ainsi,  $2 \cdot n(\text{H}_2\text{T})_{\text{initiale}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée}}$ .



## 4.2. Titrage conductimétrique

### 4.2.1. Principe de la conductimétrie

La **conductivité**  $\sigma$  d'une solution se mesure grâce à un **conductimètre**. Le conductimètre est un **ohmmètre** qui mesure la **résistance de la solution** entre deux plaques de surface  $S$  distantes d'une longueur  $l$  (figure de gauche). L'appareil indique la conductivité  $\sigma$  en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  reliée à la conductance  $G$  en  $\text{S}$  (siemens) (inverse de la résistance) via la constante de cellule  $k(T)$  avec la relation  $\sigma = k \cdot G = \frac{l}{S} \cdot G$ . Afin de déterminer la constante de cellule du conductimètre, il est nécessaire de l'étalonner à l'aide d'une solution étalon.

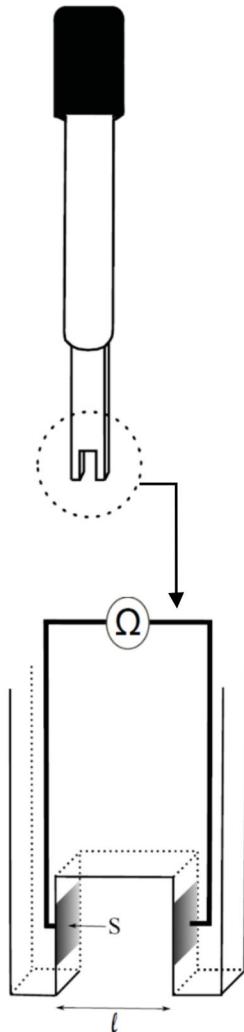
La conductivité d'une solution est liée à la concentration des ions présents par la loi de Kohlrausch.

$$\text{Loi de Kohlrausch : } \sigma = \sum_{\text{ions}} |z_i| \cdot \lambda_i^\circ \cdot C_i$$

avec  $z_i$  la charge de l'ion

$\lambda_i^\circ$  la conductivité molaire ionique à dilution infinie  
(grandeur tabulée)

$C_i$  la concentration en l'ion considéré



**Attention !** Il ne faut pas oublier les contre ions lors de l'utilisation de cette formule.

à 298 K	$\text{HO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\lambda^\circ (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	19,8	35,0	5,01	7,63	7,35	4,1	16,0

#### 4.2.2. Méthode de détermination du volume à l'équivalence

La courbe de la **conductivité en fonction du volume** de réactif titrant ajouté obtenue présente une **rupture de pente** qui permet de déterminer le volume à l'équivalence. Ces courbes sont des hyperboles assimilables à des droites si la dilution est négligeable. Pour simplifier l'exploitation des courbes, il est possible de les linéariser en traçant la **conductivité corrigée** en fonction du volume versé  $V$ .

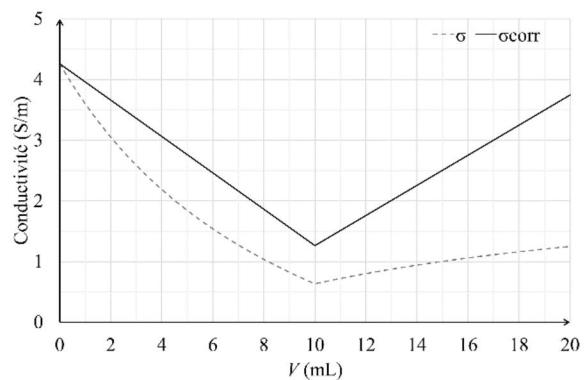
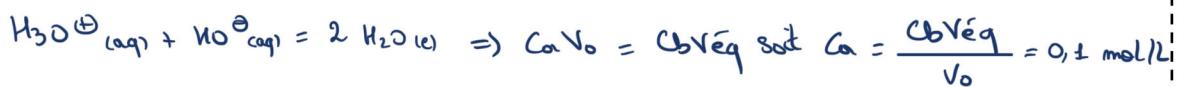
**Définition :** La **conductivité corrigée** est obtenue grâce à la relation :

$$\sigma_{\text{corr}} = \sigma \cdot \frac{V + V_0}{V_0}$$

##### Application :

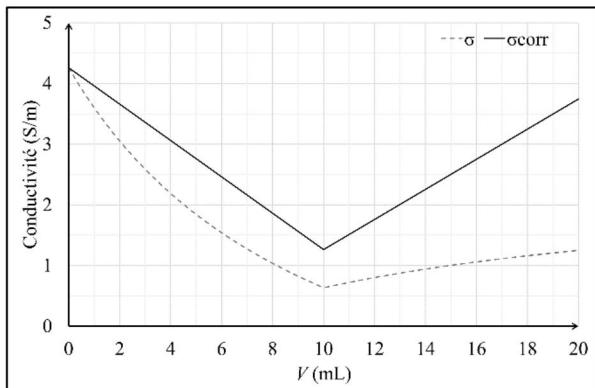
Une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a$  (volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$ ) est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium (concentration  $C_b = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). La courbe obtenue à l'issue du titrage est présentée ci-contre. Déterminer le volume à l'équivalence puis calculer la concentration de la solution d'acide chlorhydrique.

A la rupture de pente, on lit  $V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$ .

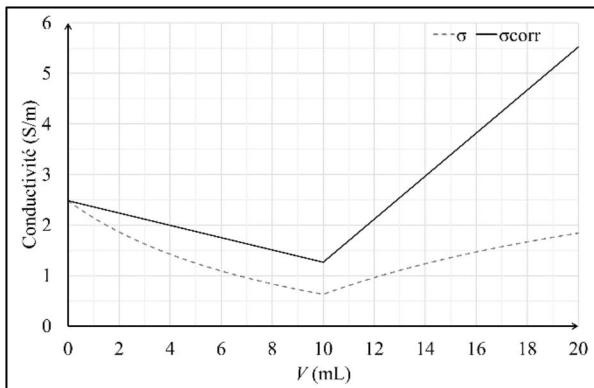


#### 4.2.3. Titrage d'un acide (base) fort par une base (acide) forte

Les courbes de la conductivité et de la conductivité corrigée en fonction du volume de solution titrante sont présentées ci-dessous.



Titrage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude.



Titrage d'une solution de soude par une solution d'acide chlorhydrique.

L'expression de la courbe de conductivité en fonction du volume au cours du titrage dans le cas du titrage d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH) est donnée par :

	$\text{H}_3\text{O}^{\oplus}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{\ominus}_{(\text{aq})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$m(\text{Na}^{\oplus})$	$m(\text{H}^{\oplus})$
$0 < V < V_{\text{éq}}$	$\frac{C_a V_0 - C_b V}{C_b (V_{\text{éq}} - V)}$	0	excès
$V > V_{\text{éq}}$	0	$C_b (V - V_{\text{éq}})$	excès

- Avant l'équivalence

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}} \frac{C_b (V_{\text{éq}} - V)}{V_0 + V} + \lambda_{\text{Na}^{\oplus}} \frac{C_b V}{V_0 + V} + \lambda_{\text{H}^{\oplus}} \frac{C_b V_{\text{éq}}}{V_0 + V}$$

$$\times \frac{V_0 + V}{V_0} \quad \leftarrow \sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}} + \lambda_{\text{H}^{\oplus}}) \frac{V_{\text{éq}} C_b}{V_0 + V} + (\lambda_{\text{Na}^{\oplus}} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}) \frac{C_b V}{V_0 + V}$$

$$\sigma_{\text{corr}} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}} + \lambda_{\text{H}^{\oplus}}) \frac{V_{\text{éq}} C_b}{V_0} + \underbrace{(\lambda_{\text{Na}^{\oplus}} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}) \frac{C_b V}{V_0}}_{\text{coefficients directeur}}$$

- Après l'équivalence

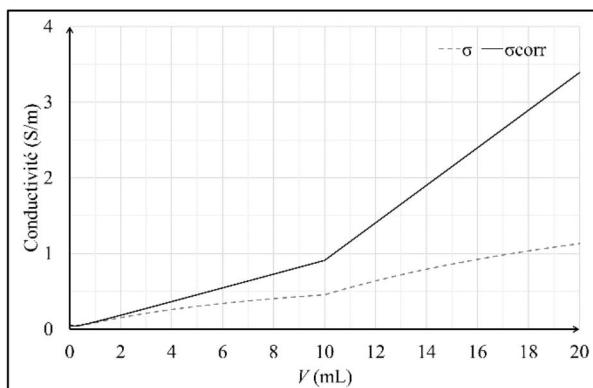
$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^{\oplus}} C_b \frac{(V - V_{\text{éq}})}{V + V_0} + \lambda_{\text{Na}^{\oplus}} \frac{C_b V}{V + V_0} + \lambda_{\text{H}^{\oplus}} \frac{C_b V_{\text{éq}}}{V_0 + V}$$

$$\times \frac{V_0 + V}{V_0} \quad \leftarrow \sigma = (\lambda_{\text{H}^{\oplus}} - \lambda_{\text{Na}^{\oplus}}) \frac{C_b V_{\text{éq}}}{V + V_0} + (\lambda_{\text{Na}^{\oplus}} + \lambda_{\text{H}^{\oplus}}) \frac{C_b V}{V_0 + V}$$

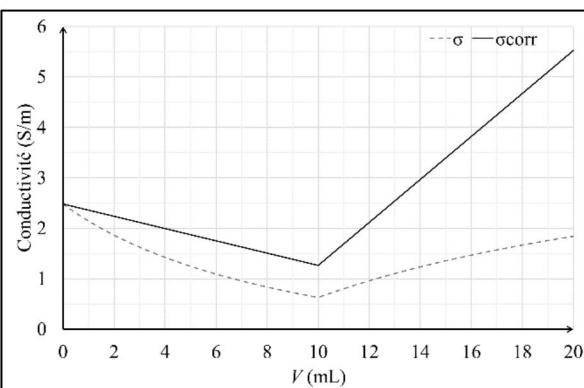
$$\sigma_{\text{corr}} = (\lambda_{\text{H}^{\oplus}} - \lambda_{\text{Na}^{\oplus}}) \frac{C_b V_{\text{éq}}}{V_0} + \underbrace{(\lambda_{\text{Na}^{\oplus}} + \lambda_{\text{H}^{\oplus}}) \frac{C_b V}{V_0}}_{\text{coefficients directeur}} . \sqrt{V}$$

#### 4.2.4. Titrage d'un acide (base) faible par une base (acide) forte

Les courbes de la conductivité et de la conductivité corrigée en fonction du volume de solution titrante sont présentées ci-dessous.



Titrage d'une solution d'acide acétique par une solution de soude.



Titrage d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique.

L'expression de la courbe de conductivité en fonction du volume au cours du titrage dans le cas du titrage d'un acide fort par une base forte est donnée par :

	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	=	$\text{A}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$n(\text{Na}^+)$
$0 < V < V_{\text{éq}}$	$C_a \cdot V_0 - C_b \cdot V$ $= C_b \cdot V_{\text{éq}} - C_b \cdot V$		0		$C_b \cdot V$		excès	$C_b \cdot V$
$V > V_{\text{éq}}$	0		$C_b \cdot (V - V_{\text{éq}})$		$C_b \cdot V_{\text{éq}}$		excès	$C_b \cdot V$

- **Avant l'équivalence**

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{A}^-) \cdot [\text{A}^-] + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+]$$

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{A}^-) \cdot \frac{C_b \cdot V}{V_0 + V} + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \cdot \frac{C_b \cdot V}{V_0 + V}$$

$$\sigma_{\text{corr}} = \left( \lambda^\circ(\text{A}^-) + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \right) \cdot \frac{C_b \cdot V}{V_0 + V} \cdot \frac{V_0 + V}{V_0}$$

$$\sigma_{\text{corr}} = \underbrace{\left( \lambda^\circ(\text{A}^-) + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \right) \cdot \frac{C_b}{V_0} \cdot V}_{\text{coefficients directeurs}}$$

- **Après l'équivalence**

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-] + \lambda^\circ(\text{A}^-) \cdot [\text{A}^-] + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+]$$

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{HO}^-) \cdot \frac{C_b \cdot (V - V_{\text{éq}})}{V_0 + V} + \lambda^\circ(\text{A}^-) \cdot \frac{C_b \cdot V_{\text{éq}}}{V_0 + V} + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \cdot \frac{C_b \cdot V}{V_0 + V}$$

$$\sigma_{\text{corr}} = \left( \lambda^\circ(\text{HO}^-) \cdot (V - V_{\text{éq}}) + \lambda^\circ(\text{A}^-) \cdot V_{\text{éq}} + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \cdot V \right) \cdot \frac{C_b}{V_0 + V} \cdot \frac{V_0 + V}{V_0}$$

$$\sigma_{\text{corr}} = \left( \lambda^\circ(\text{A}^-) - \lambda^\circ(\text{HO}^-) \right) \cdot \frac{C_b \cdot V_{\text{éq}}}{V_0} + \underbrace{\left( \lambda^\circ(\text{HO}^-) + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \right) \cdot \frac{C_b}{V_0} \cdot V}_{\text{coefficients directeurs}}$$

### 4.3. Titrage colorimétrique

#### 4.3.1. Principe de la colorimétrie

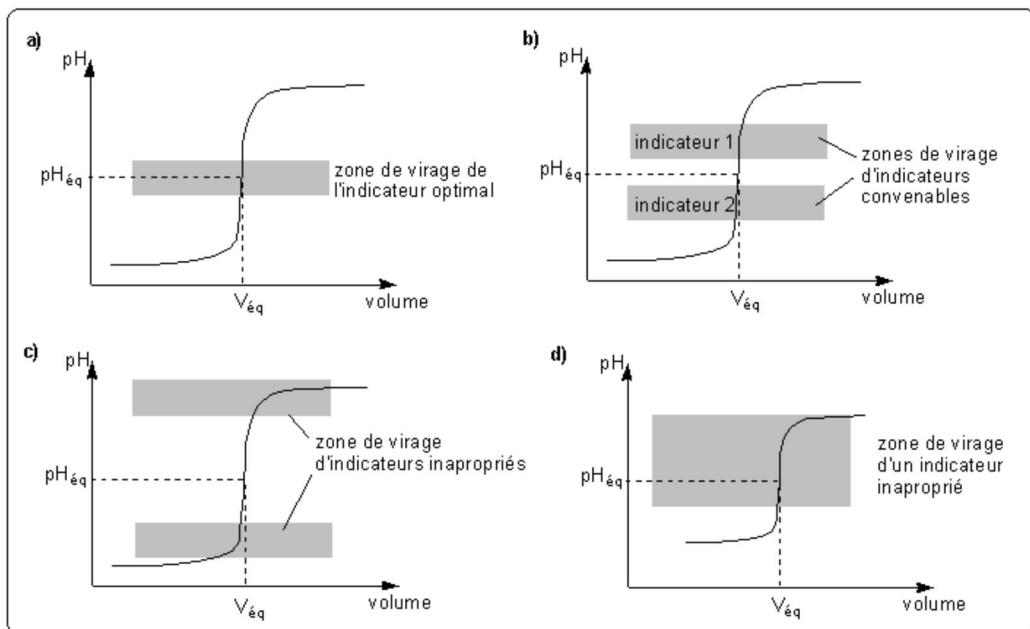
Le titrage colorimétrique met en jeu un **indicateur coloré acido-basique**. Il s'agit d'un couple acide/base pour lequel la forme acide et la forme basique conduisent à des solutions de couleurs différentes.

#### 4.3.2. Méthode de détermination du volume à l'équivalence

L'équivalence est donc mise en évidence par une **variation brusque de couleur de la solution**. La valeur du  $pK_a$  du couple détermine la zone de pH dans laquelle le changement de couleur a lieu. Cette zone est appelée **zone de virage**.

### 4.3.3. Choix de l'indicateur coloré

Pour permettre un repérage efficace, la zone de virage de l'indicateur coloré doit être la plus étroite possible et centrée dans la zone où la variation de pH est la plus importante, idéalement de  $pK_a(I) = pH_{éq}$  (figure a). Si le saut de pH est important, un indicateur dont le  $pK_a(I)$  est éloigné du pH à l'équivalence  $pH_{éq}$  peut également convenir (figure b). Mais si l'écart entre son  $pK_a(I)$  et  $pH_{éq}$  est trop important (figure c), ou si sa zone de virage est trop large (figure d), alors l'indicateur coloré est **inapproprié**.



Différents indicateurs colorés existent. Une liste non exhaustive est présentée ci-dessous.

indicateurs	$pK_a(I)$ à 25 °C	couleur acide	couleur basique	zone de virage
bleu de thymol (1 <sup>ère</sup> acidité)	1,7	rouge	jaune	1,2 – 2,8
hélianthine	3,7	rouge	jaune	3,1 – 4,4
vert de bromocrésol	5,0	rouge	jaune	3,8 – 5,4
bleu de bromothymol	7,0	jaune	bleu	6,0 – 7,6
bleu de thymol (2 <sup>ème</sup> acidité)	8,9	jaune	bleu	8,0 – 9,6
phénolphthaleïne	9,6	incolore	rose	8,2 – 9,8

#### Application :

Proposer un ou plusieurs indicateurs colorés permettant de suivre le titrage dont la courbe est présentée ci-contre.

Le saut de pH est entre 4 et 10  
On peut utiliser le bleu de bromothymol et le bleu de thymol (2<sup>e</sup> acidité).

