

Acides et Bases

Deuxième partie :
Titrages

Mourad AMARA

Solution Tampon

La présence d'un acide faible et de sa base conjuguée ou d'une base faible et de son acide conjugué en solution aqueuse donne lieu à un milieu tamponné, c'est-à-dire une très faible variation du pH due à l'addition d'un acide ou d'une base.

Cette solution est obtenue de plusieurs manières :

- La demi-neutralisation d'un acide ou d'une base faibles
- Le mélange à l'état initial, à proportions équimolaires, d'un acide et de sa base conjuguée, ou d'une base et de son acide conjugué.

La formule d'Henderson-Hasselbach, permet de suivre le pH en fonction des concentrations :

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

La zone tampon est celle donnant un pH dans l'intervalle : $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$ correspondant à un rapport des concentrations $[base] / [acide]$ compris entre 0,1 et 10.

Solution Tampon

Exemple : Quel est le pH du mélange de 0,2 mol de HCOOH avec 0,15 mol de HCOONa dans un volume d'un litre sachant que le $pK_a = 3,75$.

Pour ce mélange, on applique l'équation d'Henderson :

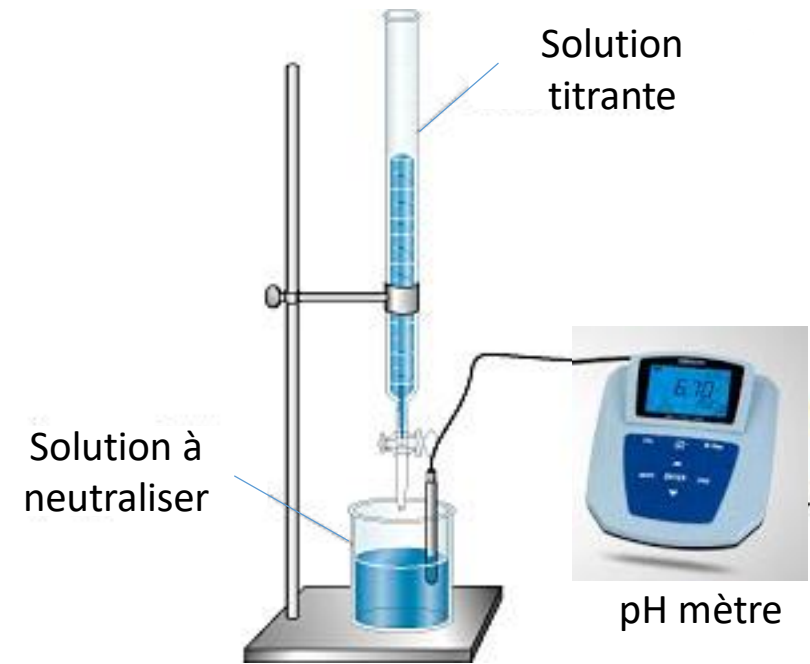
$$pH = pK_a + \log \frac{[HCOONa]}{[HCOOH]} = 3,75 + \log \frac{0,15}{0,20} = 3,62$$

La valeur du pH ainsi trouvée est très proche du pK_a . Ceci permet d'indiquer le caractère tampon du mélange.

Titrages acido-basiques

Le dosage d'un acide par une base ou d'une base par un acide appelé aussi titrage est effectué par addition contrôlée d'un acide fort ou d'une base forte à leurs antagonistes respectifs. La neutralisation est obtenue lorsqu'une quantité équivalente des deux espèces est présente en solution.

D'un point de vu pratique, le suivi du pH est réalisé grâce à un pH-mètre constitué d'une électrode spécifique et d'un afficheur de la valeur du pH obtenue grâce au potentiel correspondant, ou bien, à défaut, par utilisation d'un indicateur coloré approprié.



A l'équivalence : $C_A V_A = C_B V_B$

Titrages acido-basiques

Les indicateurs colorés sont des substances à caractère acido-basique qui changent de couleurs lorsqu'ils sont protonés ou déprotonés selon la nature du milieu dans lequel ils se trouvent.

Le tableau suivant donne quelques indicateurs les plus utilisés avec les zones de virage respectives

Indicateur coloré	Première couleur	Domaine du pH	Changement de couleur
Héliantine (méthylorange)	Rouge	3,1 - 4,4	Orange
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2 – 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,0 – 10	Rouge

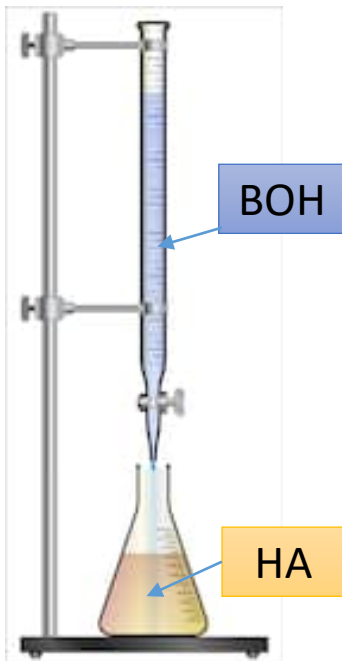
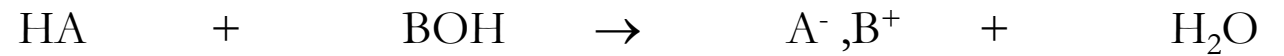
A travers la lecture du tableau, on peut dire par exemple, que la couleur d'une solution acide de $\text{pH} = 2$ est rouge, jaune ou incolore selon que l'indicateur présent est l'héliantine, le bleu de bromothymol ou le phénolphtaléine. Cette couleur devient respectivement à $\text{pH} = 11$ orange, bleue ou rouge.

Ex. Quel est le pH d'une solution incolore en présence de phénolphtaléine et bleue en présence du bleu de bromotymol?

DOSAGE D'UN ACIDE FORT PAR UNE BASE FORTE

La détermination du pH fera appel aux mêmes équations données dans la première partie du cours mais une comparaison préalable des nombres de moles est nécessaire.

Considérons l'exemple du HA et du BOH qui nous permettra de retrouver les équations :



$t = 0$	n_A	n_B	0	-
---------	-------	-------	---	---

t :

$$n_B = 0$$

1^{er} cas

2^{ème} cas

$$n_B < n_A \quad n_A - n_B \quad 0 \quad n_B \quad -$$

3^{ème} cas

$$n_B = n_A \quad 0 \quad 0 \quad n_A \text{ ou } n_B \quad -$$

4^{ème} cas

$$n_B > n_A \quad 0 \quad n_B - n_A \quad n_A \quad -$$



2) C'est l'avant neutralisation, la base ajoutée est entièrement consommée. En solution, il reste une quantité d'acide n'ayant pas réagi et un sel neutre. Le pH sera toujours calculé à l'aide de la même équation, mais des quantités restantes dans un volume total.

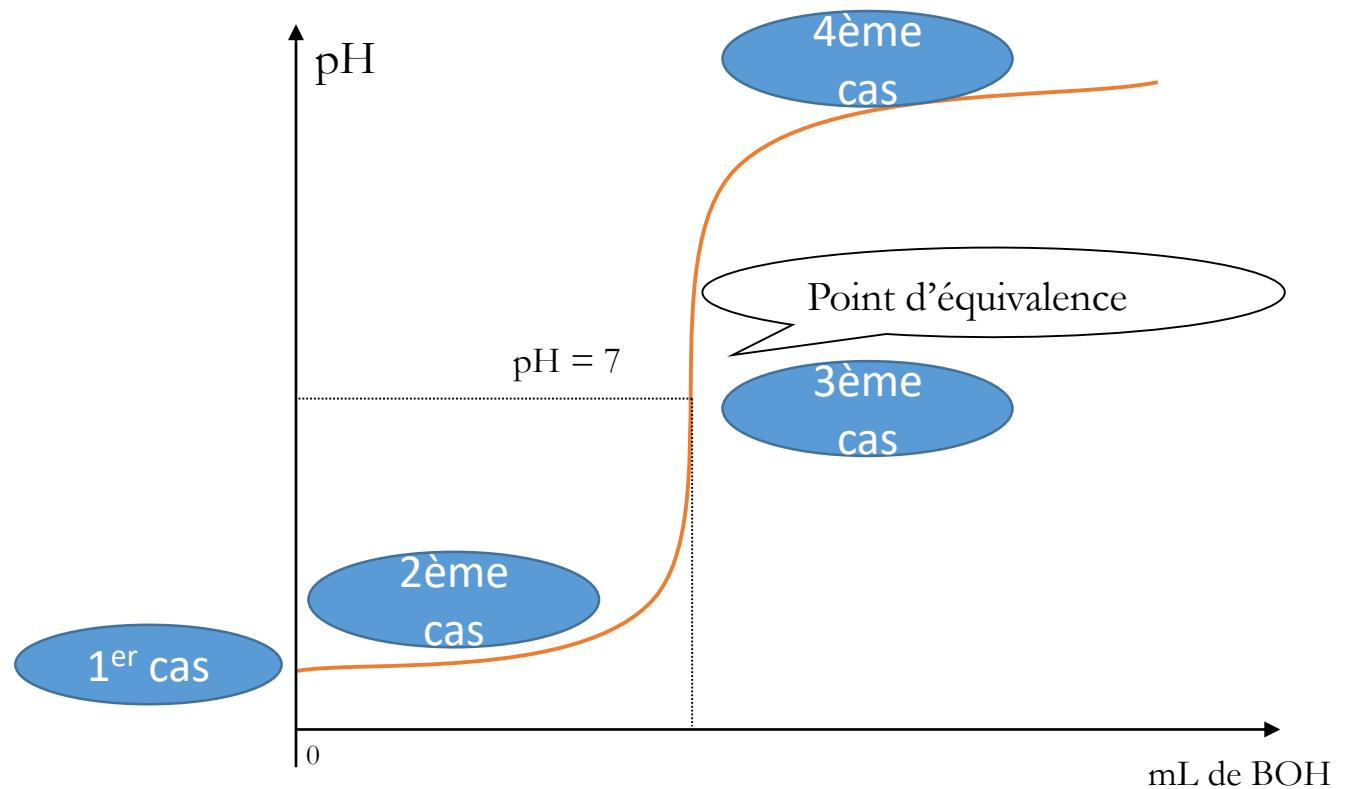
$$pH = -\log C = -\log \frac{n_A - n_B}{V_A + V_B}$$

4) La base forte est en excès, l'acide est totalement neutralisé. Le pH sera celui de la base forte. On applique l'équation correspondante :

$$pH = 14 + \log C = 14 + \log \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B}$$

1) La solution contient l'acide fort dans l'eau, l'expression du pH est alors :

$$pH = -\log C = -\log \frac{n_A}{V_A}$$

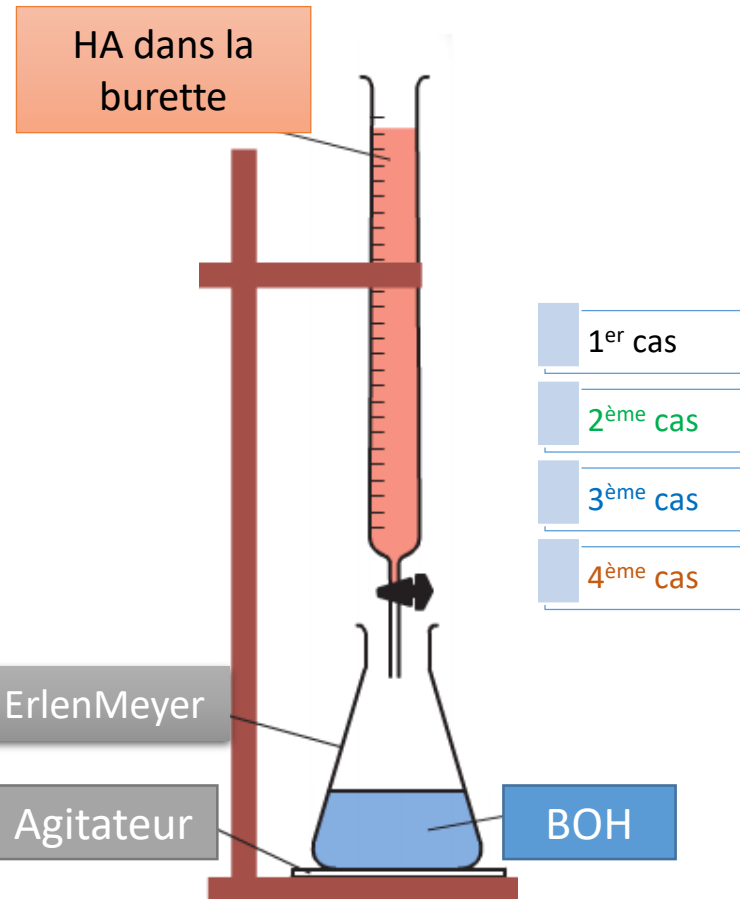


3) C'est la neutralisation complète, la totalité de l'acide fort est consommée par une quantité équivalente de la base forte. La solution ne contient que le sel neutre.

Le pH est alors neutre $pH = 7$.

DOSAGE D'UNE BASE FORTE PAR UN ACIDE FORT

De la même manière que dans le cas précédent, le suivi du titrage se fera en adéquation avec la comparaison des nombres de moles.



	BOH	+	HA		A^-, B^+	+	H_2O
$t = 0$	n_B		n_A		0		-

t :

$$n_A = 0$$

$$n_A < n_B \quad n_B - n_A \quad 0 \quad n_A \quad -$$

$$n_A = n_B \quad 0 \quad 0 \quad n_A \text{ ou } n_B \quad -$$

$$n_A > n_B \quad 0 \quad n_A - n_B \quad n_B \quad -$$



2) C'est l'avant neutralisation, l'acide ajouté est entièrement consommé. En solution, il reste une quantité de base n'ayant pas réagi et un sel neutre. Le pH sera toujours calculé à l'aide de la même équation, mais des quantités restantes dans un volume total.

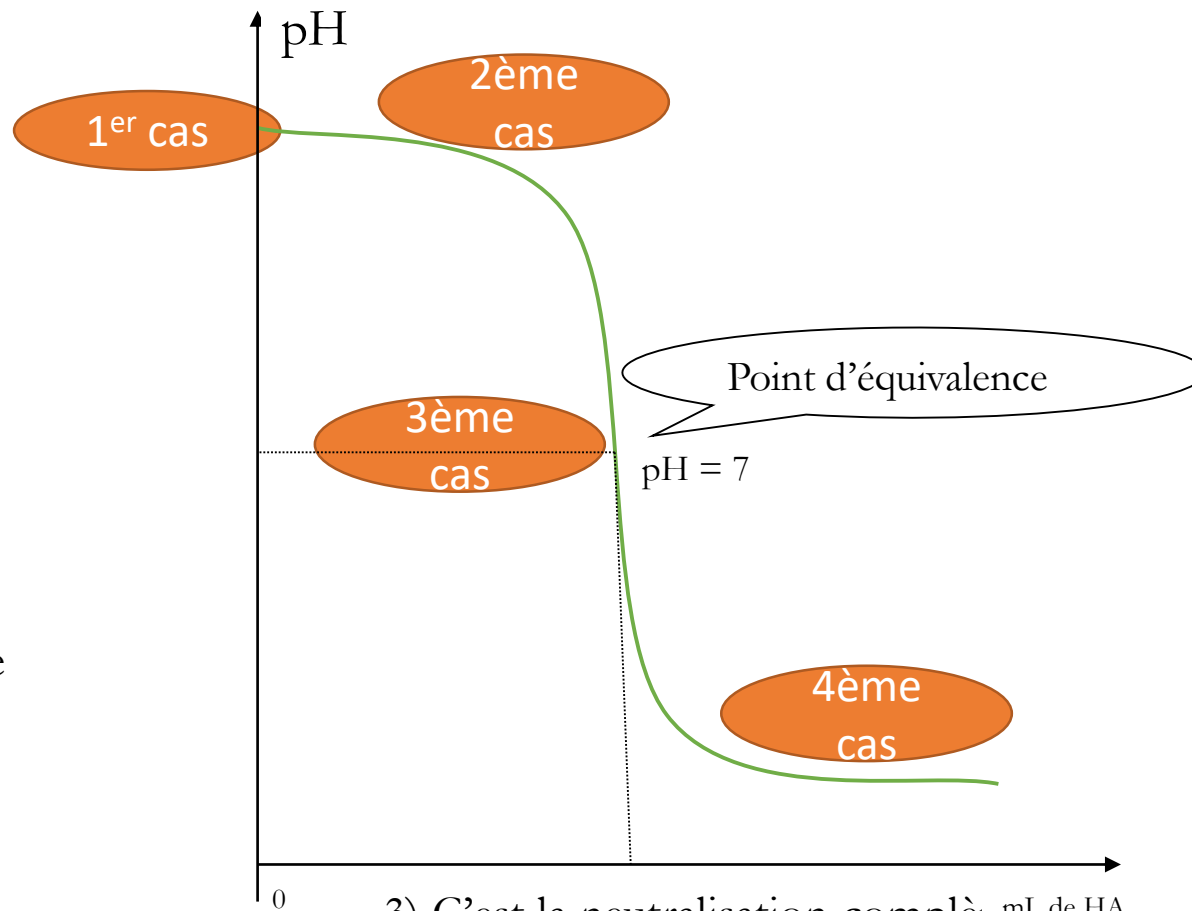
$$pH = 14 + \log C = 14 + \log \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B}$$

4) L'acide fort est en excès, la base est totalement neutralisée. Le pH sera celui de l'acide fort. On applique l'équation correspondante :

$$pH = -\log C = -\log \frac{n_A - n_B}{V_A + V_B}$$

1) La solution contient la base forte dans l'eau, l'expression du pH est alors :

$$pH = 14 + \log C = 14 + \log \frac{n_B}{V_B}$$

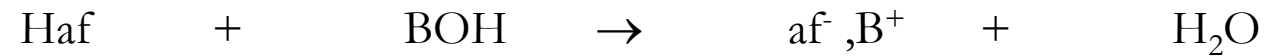


3) C'est la neutralisation complète. La totalité de la base forte est consommée par une quantité équivalente de l'acide fort. La solution ne contient que le sel neutre.

Le pH est alors neutre $\Rightarrow pH = 7$.

DOSAGE D'UN ACIDE FAIBLE PAR UNE BASE FORTE

Là aussi, le titrage sera suivi à l'aide du tableau d'avancement de la réaction. Considérant le cas général d'un acide faible noté Haf réagissant avec une base forte notée BOH , on a :



$t = 0$	n_a	n_B	0	-
---------	-------	-------	---	---

t :

1^{er} cas

$$n_B = 0$$

2^{ème} cas

$$n_B < n_a \quad n_a - n_B \quad 0 \quad n_B \quad -$$

3^{ème} cas

$$n_B = n_a \quad 0 \quad 0 \quad n_{\text{sel}} = n_a = n_B$$

4^{ème} cas

$$n_B > n_a \quad - \quad 0 \quad n_B - n_a \quad n_a \quad -$$



2) L'addition de la base permet une neutralisation partielle. L'examen du tableau d'avancement permet de voir que dans ce cas, il reste une quantité de l'acide faible non dissocié (Haf) en plus du sel basique faible

4) Dans ce cas, il y a un excès de base forte et une consommation totale de l'acide avec formation du sel basique faible correspondant. Pour calculer le pH, il sera considéré en solution la présence des deux espèces basiques BOH et af. Cette dernière sera négligée puisque le calcul rigoureux conduira au même résultat.

1) C'est seulement Le pH sera donc celui de la base forte :

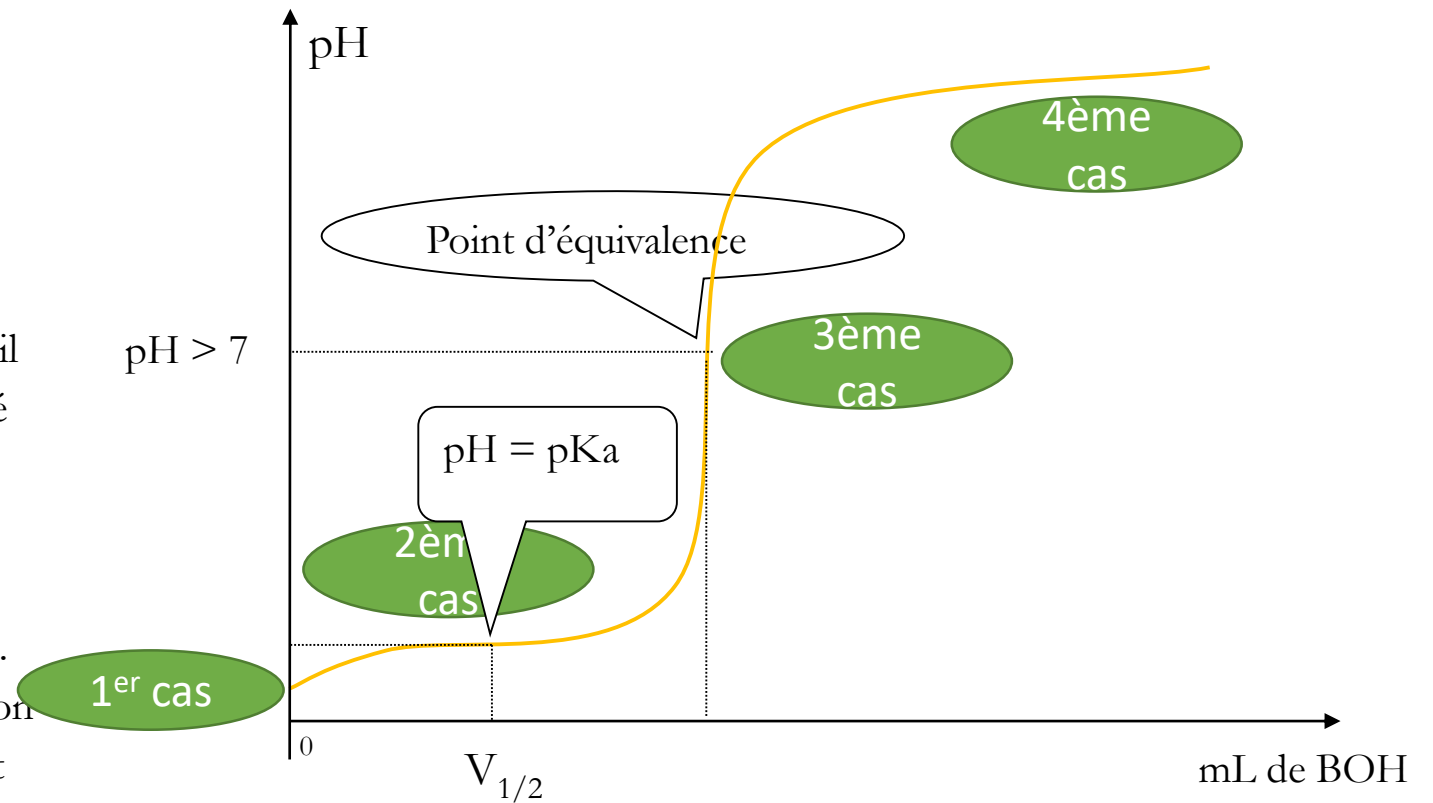
$$pH = 14 + \log C = 14 + \log \frac{n_B - n_a}{V_a + V_B}$$

tion contient
ondante :
)

3) C'est la neutralisation complète, la totalité de l'acide faible a été consommée par l'équivalent de la base forte. La solution finale contient seulement le sel d'une quantité égale à l'acide initial.

Le sel étant basique faible, l'équation du calcul du pH est :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + 14 + \log C) = \frac{1}{2} \left(pK_a + 14 + \log \frac{n_{sel}}{(V_a + V_B)} \right)$$



DOSAGE D'UNE BASE FAIBLE PAR UN ACIDE FORT

Le tableau d'avancement de la réaction permet d'établir les équations correspondantes aux calculs du pH.
Considérons le cas général d'une base faible noté bf réagissant avec un acide fort HA, on a :



t = 0	n_b	n_A	0	-
-------	-------	-------	---	---

t :

$$n_A = 0$$

$$n_A < n_b \quad n_b - n_A \quad 0 \quad n_A \quad -$$

$$n_A = n_b \quad 0 \quad 0 \quad n_{\text{sel}} = n_A = n_b$$

$$n_A > n_b \quad - \quad 0 \quad n_A - n_b \quad n_b \quad -$$

1^{er} cas

2^{ème} cas

3^{ème} cas

4^{ème} cas



1) C'est le cas du début du titrage, avant addition du titrant, la solution contient seulement la base faible. Le pH se calcule grâce à l'équation

corrè 2) L'addition de l'acide permet une neutralisation partielle. L'examen du tableau d'avancement permet de voir que dans ce cas, il reste une quantité de base non protonée (bf) en plus du sel acide faible correspondant (Hbf^+ , A^-).

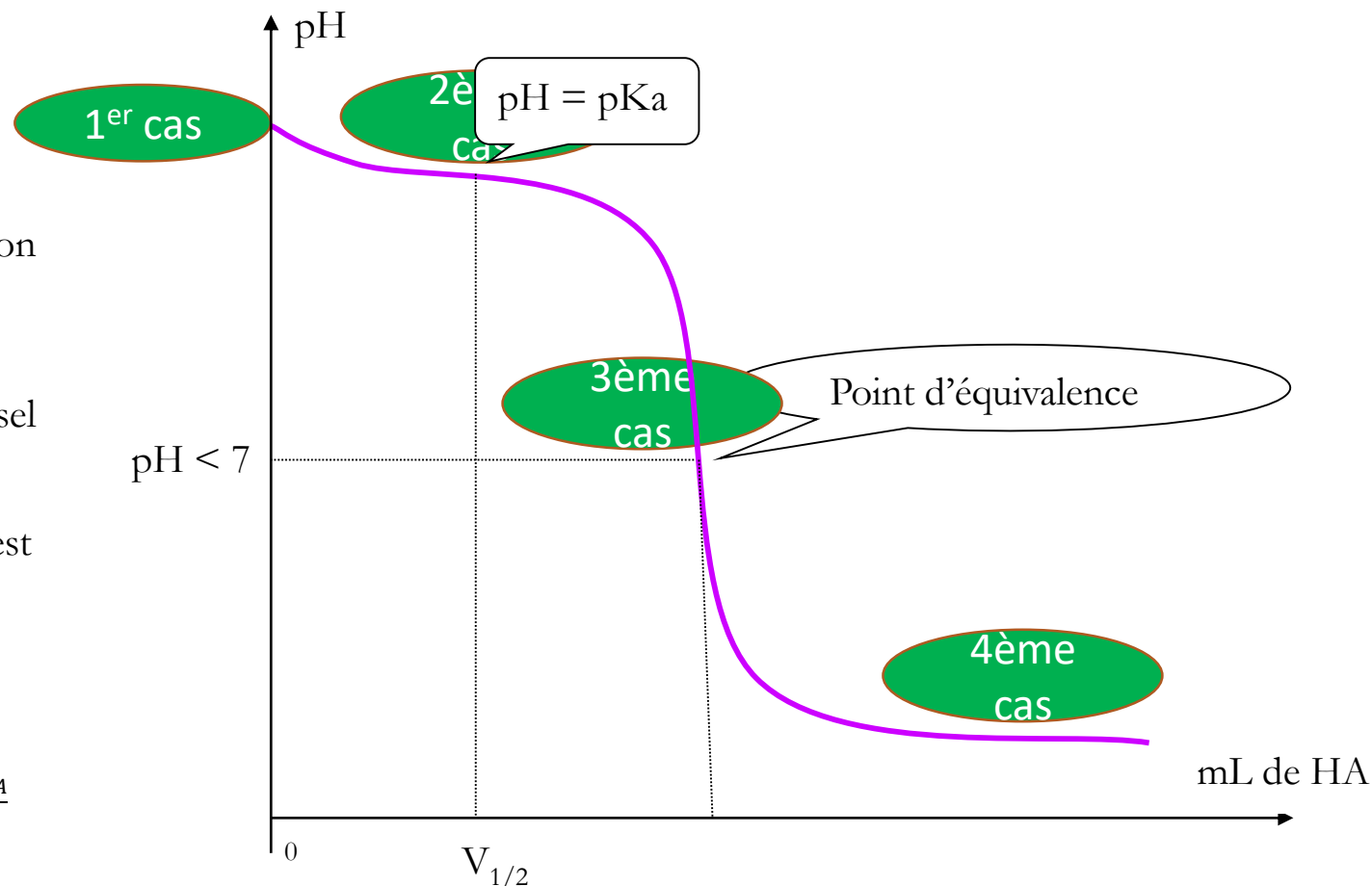
4) Dans ce cas, il y a un excès de l'acide fort et il est une consommation totale de la base avec formation du sel acide faible correspondant. Pour calculer le pH, il sera considéré en solution la présence des deux espèces acides HA et Hbf^+ . Ce dernier sera négligé puisque le calcul rigoureux conduira au même résultat.

Le pH sera donc celui de l'acide fort :

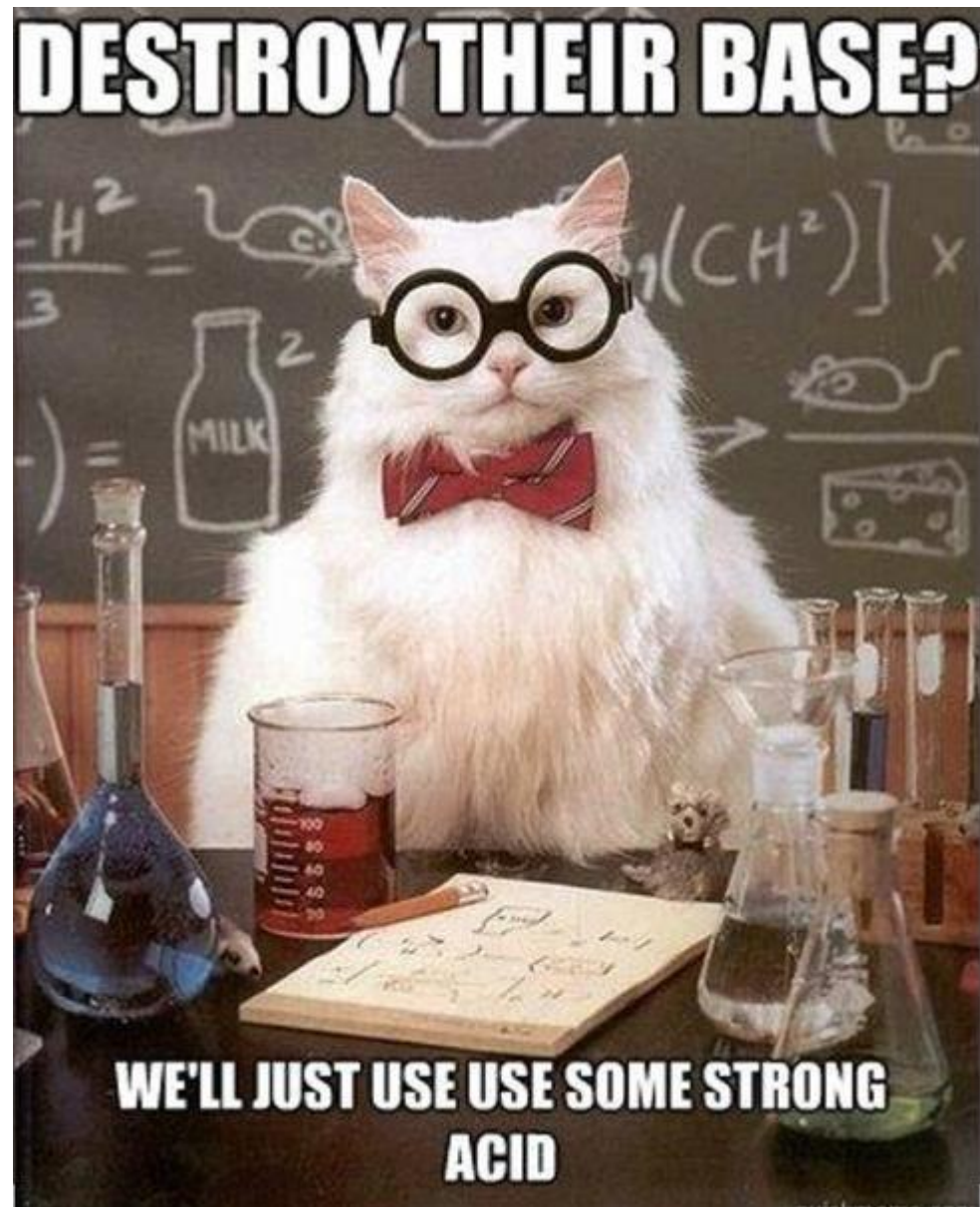
$$\text{pH} = -\log C = -\log \frac{n_A - n_b}{V_A + V_b}$$

Le sel étant acide faible, l'équation du calcul du pH est :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C) = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \frac{n_{\text{sel}}}{(V_A + V_b)} \right)$$



ie, la totalité de la base faible a été consommée par l'équivalent de ntient seulement le sel d'une quantité égale à la base initiale.



MERCI