

# Chapitre 10 — Acides et bases 2 : Méthodes quantitatives et applications

## Table des matières

<b>1 Méthode de la réaction prépondérante</b>	<b>1</b>
1.1 Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente . . . . .	1
1.2 Mise en œuvre de la méthode . . . . .	2
1.3 Un premier exemple simple . . . . .	3
<b>2 État final d'équilibre : acides et bases</b>	<b>6</b>
2.1 Monoacides et monobases forts dans l'eau . . . . .	6
2.2 Vérification : peut-on négliger l'autoprotolyse? . . . . .	6
2.3 Acides faibles, bases faibles . . . . .	7
2.3.1 Coefficient de dissociation $\alpha$ , loi de dilution d'Ostwald . . . . .	7
2.3.2 État d'équilibre d'une solution d'acide faible . . . . .	8
2.4 Bases faibles . . . . .	8
<b>3 État final d'équilibre : ampholytes, mélanges</b>	<b>9</b>
3.1 Ampholyte (espèce amphotère) . . . . .	9
3.2 Mélange acide faible / base conjuguée . . . . .	10
3.3 Mélange acide faible / base non conjuguée . . . . .	11
3.4 Mélange quelconque : exemple . . . . .	12
<b>4 Titrages acido-basiques</b>	<b>13</b>
4.1 Généralités sur les titrages . . . . .	13
4.2 Incertitudes en chimie des solutions . . . . .	14
4.3 Détermination du volume équivalent . . . . .	14
4.4 Titrage acide fort / base forte . . . . .	14
4.4.1 Titrages pH-métrique et colorimétriques . . . . .	15

4.4.2	Titrage conductimétrique . . . . .	18
4.5	Titrage d'un acide faible par une base forte . . . . .	20
4.6	Solutions tampons, pouvoir tampon . . . . .	24
4.7	Titrage de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases) . . . . .	25

# Chapitre 10 — Acides et bases 2 : Méthodes quantitatives et applications

Nous étudierons ici la *méthode de la réaction prépondérante*. Cette méthode a été développée pour rendre les calculs particulièrement simples en réalisant des simplifications maîtrisées et vérifiées. Cette approche vous permettra de transformer un problème complexe en une série de résolutions simples, à condition d'en vérifier scrupuleusement les hypothèses.

## 1 Méthode de la réaction prépondérante

### 1.1 Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente

#### Définition

**Réaction prépondérante.** Partant d'un système de composition connue, la réaction prépondérante (notée RP) est la réaction qui modifie de façon la plus significative l'état du système. Il s'agit de la réaction la plus avancée (bénéficiant de l'avancement volumique  $x = \xi/V$  le plus grand).

En pratique, la réaction prépondérante engage très souvent le meilleur acide et la meilleure base introduits initialement (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

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

#### Définition

**Réaction prépondérante quantitative (RPQ).** Réaction prépondérante pour lesquelles  $K > 10^4$ . On la traitera comme une réaction totale menant à une nouvelle solution équivalente (voir ci-après).

**Réaction prépondérante équilibrée (RPE).** Réaction prépondérante pour lesquelles  $K < 10^4$ . C'est elle, en première approche, qui fixera la composition finale du mélange.

Dans le cas des RPQ, on aboutit à un nouveau "point de départ" appelé solution équivalente :

#### Définition

**Solution équivalente.** Toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de solution *équivalente* au système initial. C'est le cas d'une solution obtenue après une RPQ.

## 1.2 Mise en œuvre de la méthode

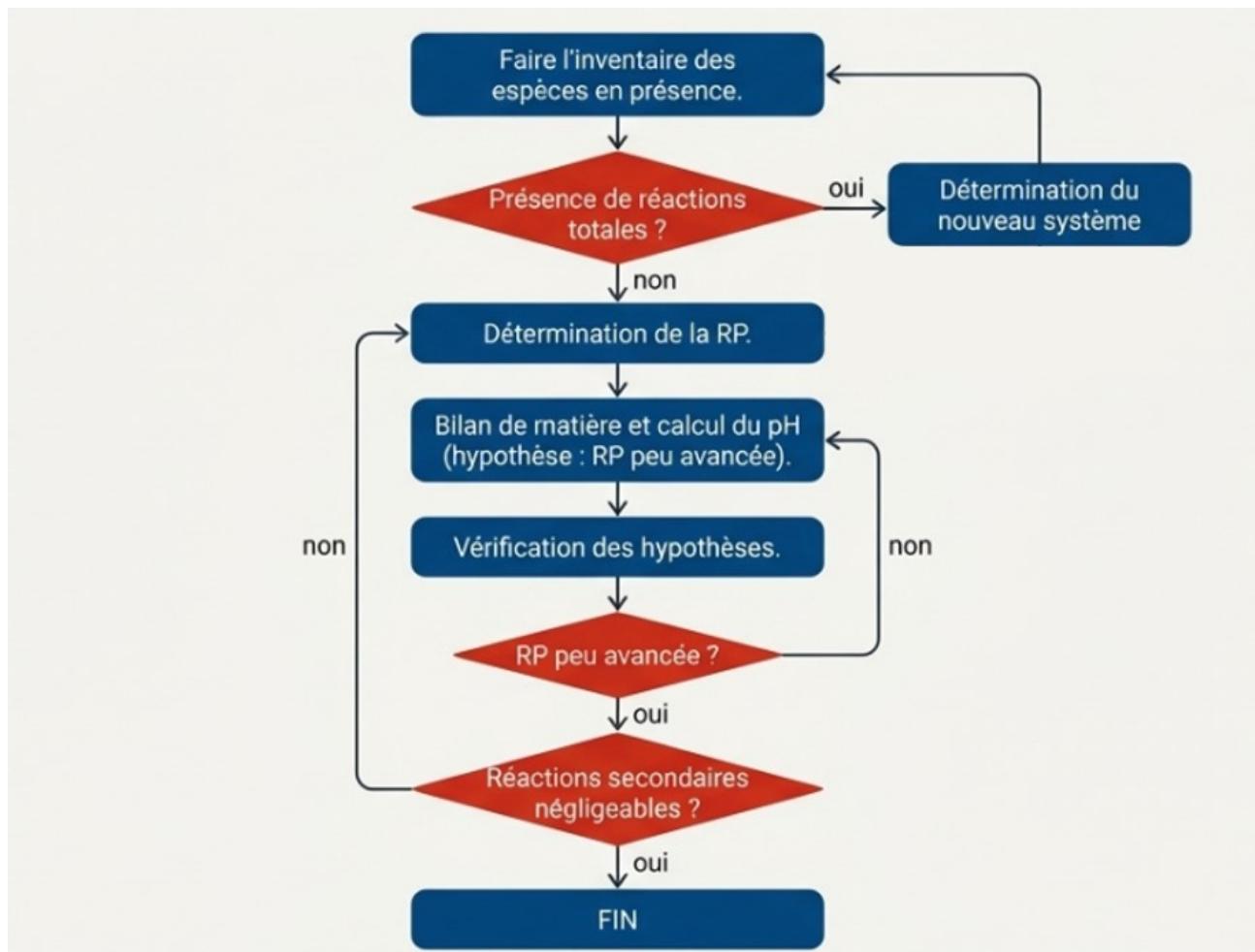


FIGURE 1

De façon pratique, on suivra systématiquement les étapes du logigramme précédent :

### Point Méthode

1. **État initial** : bilan des espèces introduites, en supposant chaque espèce initialement non dissociée (par réaction acido-basique).
  - Les couples acido-basiques sont placés sur une échelle d'acidité,
  - les espèces initialement introduites sont entourées,
  - **ne pas oublier les couples engageant le solvant  $H_2O$  (toujours présent).**
2. **Proposition de la première réaction prépondérante** : réaction entre l'acide le plus fort et la base le plus forte.
  - S'il s'agit d'une RPQ : elle est prise en compte comme réaction *totale*, aboutissant à la disparition complète du réactif limitant. Un nouveau système chimique apparaît : il s'agit d'une solution équivalente au système initial.
  - **Itération** : cette solution équivalente est prise comme nouveau système initial. Une nouvelle recherche de réaction prépondérante quantitative est effectuée, aboutissant éventuellement le cas échéant à une nouvelle solution équivalente, cela jusqu'à épuisement des réactions prépondérantes quantitatives.
  - La recherche de réaction prépondérante se solde obligatoirement par une RPE. Cette réaction permet de déterminer l'état final.
3. On peut réaliser deux hypothèses :
  - Les autres réactions (constantes plus faibles) sont en première approche négligées (ex : l'autoprotolyse).
  - La RPE peut être considérée comme peu avancée si sa constante est faible.
4. Un simple bilan de matière (tableau d'avancement) sur cette dernière réaction conduira facilement à la détermination de l'état final (un avancement par unité de volume  $x$  est introduit pour cet équilibre et il suffit d'exprimer la constante d'équilibre de cette dernière réaction).
5. **Etape essentielle** : vérification finale des hypothèses, et ajustement si nécessaire (itération.)

### Attention

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

## 1.3 Un premier exemple simple

Un mélange d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  (concentration initiale dans le milieu  $c_{0,1} = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ) et d'ammoniac  $NH_3$  (concentration initiale dans le milieu  $c_{0,2} = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ) est réalisé. Déterminer la composition de l'état final et le pH correspondant sachant que

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 \text{ et } pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8.$$

Le bilan initial est réalisé, les espèces présentes entourées (voir figure 2).

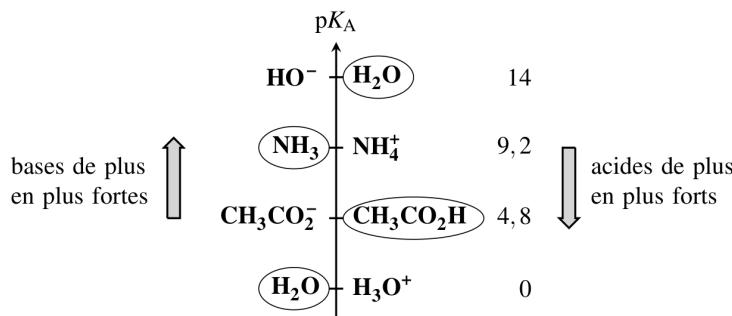
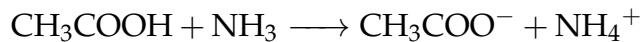


FIGURE 2 – Classement des espèces

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



de constante d'équilibre

$$K = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4} > 10^4$$

Il s'agit donc d'une réaction totale (RPQ), qui conduit à la consommation totale du réactif limitant (ici l'ammoniac).

Réaction	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$+$	$\text{NH}_3$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+$	$\text{NH}_4^+$
EI	0,2		0,1		0		0
EF	0,1		$\varepsilon$		0,1		0,1

Le système obtenu (solution équivalente n° 1) contient l'acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), l'ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Ce système est pris comme nouveau système initial, les espèces sont placées sur une échelle d'acidité et entourées (voir figure 3).

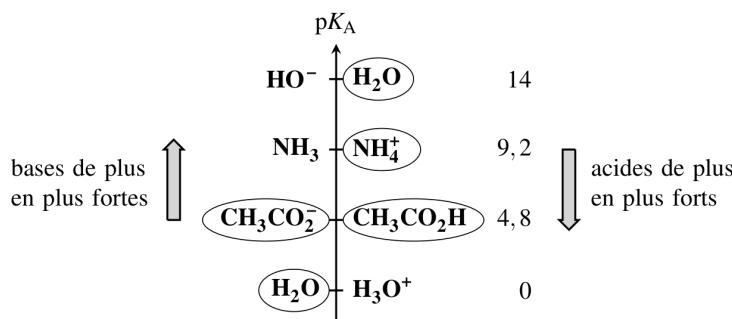


FIGURE 3 – Classement des espèces

Il n'y a plus de réaction prépondérante quantitative, la RPE choisie est celle de plus forte constante d'équilibre engageant l'acide le plus fort et la base la plus forte :



de constante d'équilibre  $K_T^\circ = 1$ .

Cette réaction prépondérante ne modifie pas les concentrations en présence (le bilan est réalisé immédiatement) mais conduit à l'équilibre (état final). L'état final de la solution affiche donc les concentrations :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour le pH, il suffit de constater que les espèces  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sont présentes en même concentration dans la solution équivalente ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). On peut alors écrire l'expression du  $K_a$  du couple :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

On a alors  $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$ . L'équation de Henderson conduit également directement à ce résultat (cf chapitre 1).

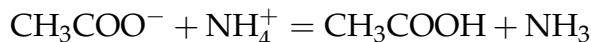
C'est un résultat bien connu : le mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée permet d'obtenir une solution tampon de  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .

### Vérification des hypothèses

Voici toutes les réactions secondaires que nous avons négligé pour réaliser ce calcul :

Réaction	Constante d'équilibre $K$
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$	$10^{-4,4}$
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$10^{-4,8}$
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	$10^{-9,2}$
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-$	$10^{-9,2}$
$2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$	$10^{-14}$

La première réaction négligée est la suivante :



Si cette réaction devait être prise en compte, cela signifierait que la consommation des ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  pour produire  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ne permettrait plus d'écrire  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .

On aurait en effet :

$$K_a = \frac{(0,1 - x) [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{0,1 + x}$$

où  $x$  correspond à l'avancement volumique de la réaction secondaire.

Réaction	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+$	$\text{NH}_4^+$	$=$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$+$	$\text{NH}_3$
État initial	0,1		$\epsilon$		0,1		0,1
État final	$0,1 - x$		$\epsilon'$		$0,1 + x$		$0,1 + x$

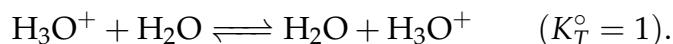
La valeur de l'avancement  $x$  est forcément négligeable devant 0,1. En effet,  $\text{NH}_4^+$  est le réactif limitant. Or celui-ci est ultraminoritaire, et sa concentration est donc négligeable devant celle des autres espèces en présence ; cela impose que  $x \ll 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La première réaction secondaire est donc négligeable, ce qui confirme notre résultat.

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

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

RPE acide fort :

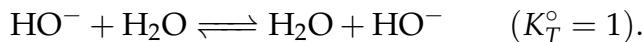


Elle ne modifie pas les concentrations, à l'équilibre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0.$$

$$pH = -\log c_0 = pc_0$$

RPE base forte :



Elle ne modifie pas les concentrations, à l'équilibre :  $[\text{HO}^-] = c_0$ .

$$pOH = pc_0.$$

### 2.2 Vérification : peut-on négliger l'autoprotolyse ?

S'il on doit prendre en compte l'autoprotolyse, la concentration en ions oxonium sera modifiée comme suit :

Réaction	$2\text{H}_2\text{O}$	$=$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$+$	$\text{HO}^-$
EI	solvant		$c_0$		0
EF	solvant		$c_0 + \omega$		$\omega$

Soit à l'équilibre :

$$h = c_0 + \omega$$

Les termes  $c_0$  et  $\omega$  représentent respectivement les ions oxonium apportés par la dissociation de l'acide fort et l'autoprotolyse. Cette dernière est négligeable à condition que  $\omega \ll c_0$  ce qui revient au final à  $\omega \ll h$  d'après l'équation ci-dessus.

Or la constante d'autoprotolyse impose :  $K_e = 10^{-14} = h \cdot \omega$

Soit

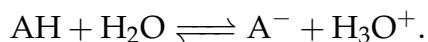
$$\omega \ll h \Leftrightarrow h \cdot \omega \ll h^2 \Leftrightarrow h^2 \gg K_e$$

Cette condition est donc satisfaite lorsque  $\text{pH} < 6,5$ . De même, dans le cas d'un milieu basique, on pourra considérer que l'autoprotolyse est négligeable lorsque  $\text{pH} > 7,5$ .

## 2.3 Acides faibles, bases faibles

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

RPE acide faible :



Coefficient de dissociation :

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

Tableau d'avancement volumique :

	AH	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
EI	$c_0$	solvant	0	0
EF	$c_0(1 - \alpha)$	solvant	$\alpha c_0$	$\alpha c_0$

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

Hypothèse faible dissociation :  $\alpha \ll 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_0}}.$$

### À retenir

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

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

Bilan de matière sur la RPE retenue en introduisant l'avancement volumique  $x = h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  :

	AH	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{A}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
EI	$c_0$	solvant	0	0
EF	$c_0 - h$	solvant	$h$	$h$

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

Réaction faiblement avancée :  $[\text{AH}] > 10[\text{A}^-]$  On néglige  $[\text{A}^-]$  devant  $[\text{AH}]$   $c_0 - h \approx c_0$ .

$$K_A = \frac{h^2}{c_0} \implies h = [\text{A}^-] = \sqrt{K_A c_0}.$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log c_0) = \frac{1}{2} (pK_A + pc_0)$$

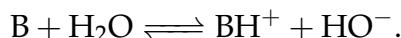
La dissociation est effectivement négligeable si on se situe dans le domaine de prédominance de l'acide soit :

$$pH \leq pK_A - 1.$$

## 2.4 Bases faibles

Les raisonnements menés pour les acides faibles sont transposables aux bases faibles :  $\omega = [\text{HO}^-]$  remplace  $h$  et  $K_B$  remplace  $K_A$ .

RPE :



$x = \omega = [\text{HO}^-]$  :

	B	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{BH}^+$	$\text{HO}^-$
EI	$c_0$	solvant	0	0
EF	$c_0 - \omega$	solvant	$\omega$	$\omega$

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

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

soit :

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B + pc_0)$$

mais suppose que l'espèce B est prédominante devant l'espèce  $\text{BH}^+$ . Autrement dit, l'hypothèse formulée suppose :

$$p\text{OH} \leq pK_B - 1 \quad \text{ou plus pratiquement} \quad pH \geq pK_A + 1.$$

Dans ce cas :

$$pH = 14 - p\text{OH} = 14 - \frac{1}{2}(pK_B + pc_0) = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log c_0).$$

Cette expression simple suppose que  $pH \geq pK_A + 1$ .

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

#### 3.1 Ampholyte (espèce amphotère)

Envisageons une solution dans laquelle a été introduit l'ampholyte  $\text{AH}^-$  à la concentration initiale  $c_0$ . L'ampholyte appartient aux couples  $\text{AH}_2 / \text{AH}^-$  ( $pK_{A1}$ ) et  $\text{AH}^- / \text{A}^{2-}$  ( $pK_{A2}$ ).

D'après l'échelle d'acidité présentée figure 4, nous proposons la RPE de constante d'équilibre  $K_T^\circ$ , engageant un échange de proton entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite ( $\text{AH}^-$  dans les deux cas) :

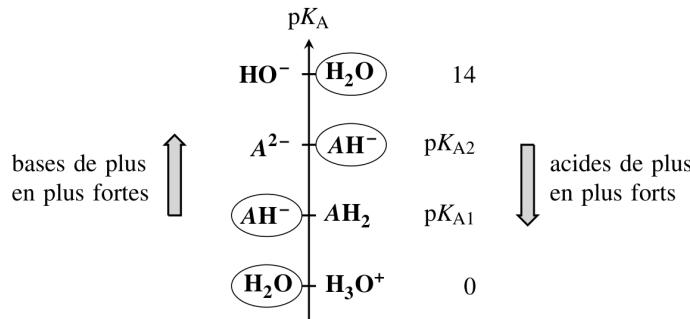
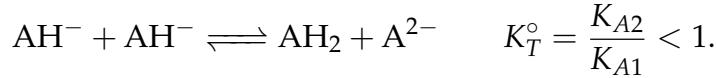
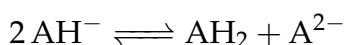


FIGURE 4 – Classement des espèces

Réalisons un bilan de matière sur la RPE en introduisant l'avancement volumique  $x$  :



	$\text{AH}^-$	$\text{AH}_2$	$\text{A}^{2-}$
EI	$c_0$	0	0
EF	$c_0 - 2x$	$x$	$x$

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

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

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

$$[\text{AH}_2] = [\text{A}^{2-}] = c_0 \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}} \quad \text{et} \quad [\text{AH}^-] \simeq c_0.$$

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

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}^+][\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}$$

et

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log\left(\frac{K_{A1}}{K_{A2}}\right)$$

qui fournit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}).$$

### 3.2 Mélange acide faible / base conjuguée

Supposons un mélange formé par l'introduction d'un acide AH (concentration initiale  $c_{0,1}$ ) et de sa base conjuguée  $\text{A}^-$  (concentration initiale  $c_{0,2}$ ). Réalisons une échelle d'acidité (voir figure 5).

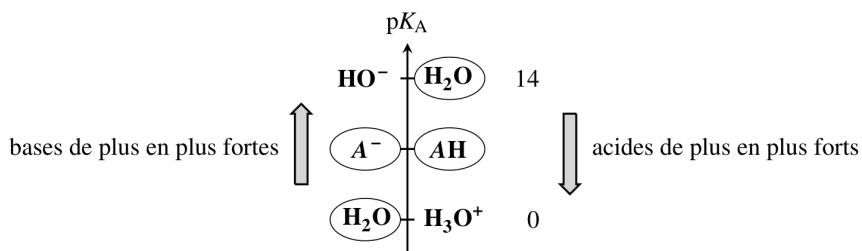
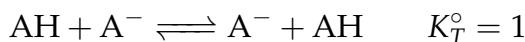


FIGURE 5 – Classement des espèces

La RPE engageant l'échange de  $\text{H}^+$  entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite est :



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

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

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

### 3.3 Mélange acide faible / base non conjuguée

Deux cas de figure peuvent se présenter : une échelle d'acidité étant tracée, si la réaction prépondérante envisagée est une réaction prépondérante quantitative, il faut en tenir compte et aboutir à la disparition du réactif limitant. Sur le nouveau système (solution équivalente), un nouveau choix de réaction prépondérante est effectué, et ce, jusqu'à rencontrer une RPE correspondant à l'une des situations précédemment évoquées. Si la réaction prépondérante envisagée entre acide et base non conjuguée est déjà un équilibre de contrôle, un calcul du produit des constantes d'acidité est nécessaire. Envisageons le mélange d'un acide  $A_2H$  et de la base  $A_1^-$  (aux concentrations initiales respectives  $c_{0,2}$  et  $c_{0,1}$ ). Les  $pK_A$  des couples engagés sont notés  $pK_{A1}$  (pour le couple  $A_1H/A_1^-$ ) et  $pK_{A2}$  (pour le couple  $A_2H/A_2^-$ ). Le positionnement des couples sur une échelle d'acidité est présenté à la figure 6.

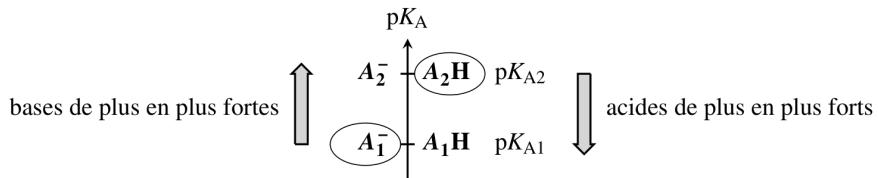


FIGURE 6 – Classement des espèces

La solution est le siège de la RPE de constante d'équilibre  $K_T^\circ$  :



Réalisons un bilan de matière sur la RPE retenue en introduisant l'avancement volumique  $x$  :



	$A_1^-$	$A_2H$	$A_1H$	$A_2^-$
EI	$c_{0,1}$	$c_{0,2}$	0	0
EF	$c_{0,1} - x$	$c_{0,2} - x$	$x$	$x$

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

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

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

$$[\text{A}_1\text{H}] = [\text{A}_2^-] = \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}} c_{0,1} c_{0,2}$$

et :

$$[\text{A}_1^-] \simeq c_{0,1} \quad \text{et} \quad [\text{A}_2\text{H}] \simeq c_{0,2}.$$

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

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_1^-]}{[\text{A}_1\text{H}]} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log\left(\frac{K_{A1}}{K_{A2}} \frac{c_{0,1}}{c_{0,2}}\right)$$

qui fournit :

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

### 3.4 Mélange quelconque : exemple

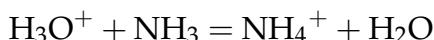
Soit un mélange constitué d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  (à la concentration initiale  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  (à la concentration initiale  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (à la concentration initiale  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Le but est de calculer l'état final d'équilibre de la solution mélange connaissant  $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ .

La première réaction prépondérante envisagée est une RPQ :



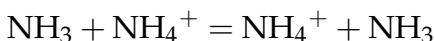
La solution équivalente après prise en compte de la réaction est constituée par le mélange :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et  $\text{NH}_3$  ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (nouveau point de départ).

La réaction prépondérante suivante est toujours une RPQ :



La solution équivalente après prise en compte de cette réaction prépondérante quantitative est constituée d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Nous sommes ramenés à un cas connu : le mélange acide/base conjuguée. La réaction prépondérante proposée alors est une RPE :



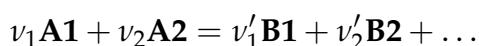
qui ne modifie pas les concentrations. L'état d'équilibre est donc constitué par un mélange d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). La méthode de la réaction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

## 4 Titrages acido-basiques

### 4.1 Généralités sur les titrages

#### Définition

Un titrage est une opération qui permet de déterminer la quantité de matière d'un composé (noté **A1**) dans une solution donnée à partir de la mesure de la quantité de réactif (noté **A2**) qui réagit avec lui de façon totale et rapide. Le bilan de la réaction totale (réaction de titrage) s'écrit :



La solution analysée contenant l'espèce **A1** est appelée solution à titrer ou solution titrée. Elle est usuellement placée dans un erlenmeyer ou un bêcher.

Le réactif **A2** ajouté est appelé réactif titrant. Il est délivré par une burette graduée.

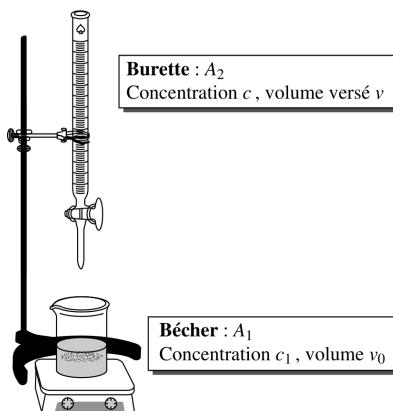


FIGURE 7 – Dispositif expérimental utilisé pour un titrage

#### À retenir

L'équivalence est la situation pour laquelle les substances **A1** et **A2** sont mis en présence dans les proportions stœchiométriques. On peut alors écrire :

$$\frac{n(\mathbf{A1})_0}{\nu_1} = \frac{n_{\text{éq}}(\mathbf{A2})}{\nu_2}$$

en notant  $n(\mathbf{A1})_0$  la quantité de matière initiale en substance **A1** (*a priori* inconnue) et  $n_{\text{éq}}(\mathbf{A2})$  la quantité de matière en substance **A2** ajoutée à l'équivalence (*a priori* mesurée expérimentalement).

Cas le plus fréquent :

$$n_{\text{éq}}(\mathbf{A2}) = c v_{\text{éq}}$$

avec  $c$  la concentration du réactif titrant (donc connue) et  $v_{\text{éq}}$  le volume équivalent (volume de titrant délivré à l'équivalence).

La quantité de matière  $n(\mathbf{A1})_0$  s'exprime par :

$$n(\mathbf{A}\mathbf{1})_0 = c_1 v_0$$

avec  $c_1$  la concentration de l'espèce titrée dans la solution initiale et  $v_0$  le volume de la solution initiale analysée.

## 4.2 Incertitudes en chimie des solutions

cf cours

### 4.3 Détermination du volume équivalent

Le volume équivalent peut être déterminé par un indicateur, ou bien le titrage peut être suivi par pH-métrie ou conductimétrie, avec traitement ultérieur des données acquises.

Une **électrode de verre** est elle-même constituée d'une électrode de référence plongeant dans une solution de pH fixé : électrode Ag(s)/AgCl(s) dans une solution d'acide chlorhydrique à la concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Une fine paroi de verre ( $50 \mu\text{m}$ ) sépare cette solution de la solution extérieure dont on cherche à mesurer le pH (voir figure 8).



FIGURE 8 – Photo d'une électrode de verre

## 4.4 Titrage acide fort / base forte

**Position de l'équivalence** Lors du titrage, le bécher est le siège de la réaction de titrage :



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

À l'équivalence, la relation suivante est vérifiée :

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

On peut réécrire cette relation comme suit :

$$c_1 \cdot v_0 = c \cdot v_{\text{éq}}$$

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

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

#### 4.4.1 Titrages pH-métrique et colorimétriques

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

—  $v = 0$  : le bécher contient un acide fort :

$$\text{pH} = -\log c_1.$$

—  $0 < v < v_{\text{éq}}$  :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{c_1 v_0 - cv}{v_0 + v}\right) = -\log\left(\frac{c(v_{\text{éq}} - v)}{v_0 + v}\right)$$

en utilisant la relation à l'équivalence. Il s'agit d'une courbe dont la pente est croissante.

—  $v = v_{\text{éq}}$  : la solution équivalente ne contient que de l'eau, l'équilibre de contrôle est la réaction d'autoprotolyse qui conduit à  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ . Le pH vaut donc :

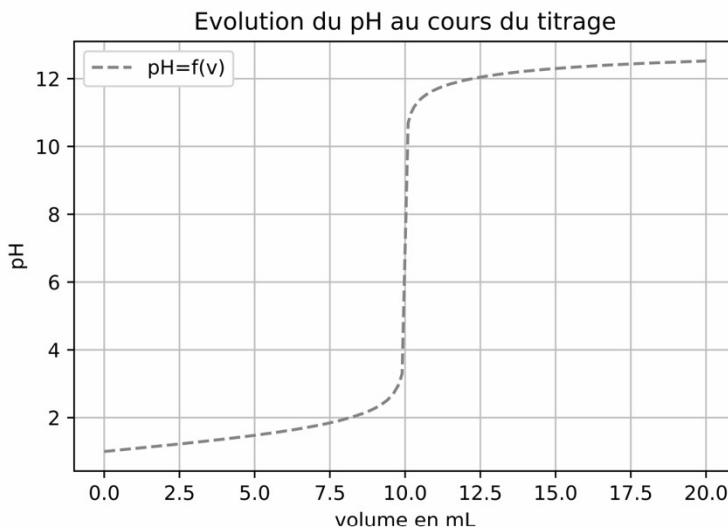
$$\text{pH} = 7,0.$$

—  $v > v_{\text{éq}}$  : la base ajoutée est en excès dans le milieu et impose le pH. Ainsi :

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

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

**Allure de la courbe et localisation expérimentale de l'équivalence** La courbe peut être tracée en utilisant le langage de programmation Python. On obtient le graphe suivant :



### ⚠ À retenir

**Méthode de la dérivée** L'équivalence est caractérisée par un **point d'inflexion** : changement de signe de la dérivée seconde (ou maximum de la dérivée). Il est donc possible, lorsque le nombre de points expérimentaux est suffisant, de tracer la dérivée  $\frac{dpH}{dv} = g(v)$ .

Le point équivalent correspondant à un point d'inflexion de la courbe  $pH = f(v)$  est rencontré pour le volume  $v$  correspondant au maximum de la courbe dérivée.

Le programme Python suivant montre comment il est possible de déterminer la dérivée en un point n°  $i$  de coordonnées  $(v_i, pH_i)$  par  $\frac{pH_{i+1} - pH_{i-1}}{v_{i+1} - v_{i-1}}$  puis de tracer l'évolution  $\frac{dpH}{dv} = g(v)$ .

```
import matplotlib.pyplot as plt
import csv

source = open('dosage_acide.csv', 'r') # Ouvre le fichier en mode lecture.

v, pH = [], [] # Déclare deux listes vides.

for row in csv.reader(source, delimiter = ';'): # Parcourt le csv en ligne,
    # row est une ligne contenant toutes les valeurs d'une ligne.
    v1, pH1 = map(float, row) # Sépare les valeurs de la liste et
    # les définit comme nombres décimaux.
```

```

v.append(v1) # Ajoute v1 à la liste v.
pH.append(pH1) # Ajoute pH1 à la liste pH.

v1, pH1 = map(float, row) # Sépare les valeurs de la liste et
# les définit comme nombres décimaux.
v.append(v1) # Ajoute v1 à la liste v.
pH.append(pH1) # Ajoute pH1 à la liste pH.

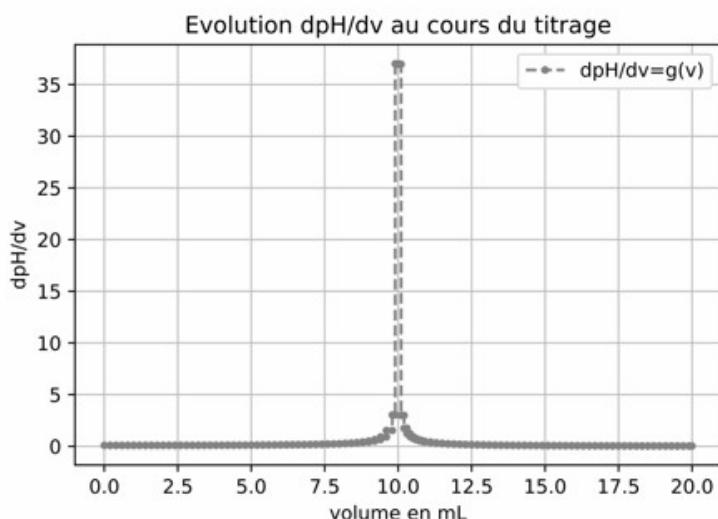
def derivation(v, pH): # On définit la fonction de dérivation.
vbis, D = [], [] # On crée deux listes qui contiendront le volume et
# la dérivée pour le volume correspondant.
for i in range(1, len(v) - 1):
d = (pH[i+1] - pH[i-1]) / (v[i+1] - v[i-1])
vbis.append(v[i])
D.append(d)
return vbis, D

vbis, D = derivation(v, pH) # On exécute l'opération de dérivation et on
# engendre deux listes contenant les volumes et dérivées correspondantes.

plt.xlabel("volume en mL")
plt.ylabel("dpH/dv")
plt.title("Evolution dpH/dv au cours du titrage")
plt.plot(vbis, D, "-o-", label = "dpH/dv=g(v)")
# Points repérés par de petits cercles et reliés en pointillé.
plt.grid()
plt.legend()
plt.show()

```

On obtient le graphe suivant :



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

### **⚠️ Attention**

L'indicateur coloré est lui-même titré, il doit donc être introduit en faible quantité pour ne pas perturber le titrage.

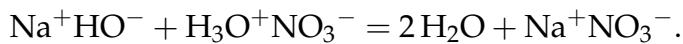
#### 4.4.2 Titrage conductimétrique

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

### **⚠️ Attention**

Tous les ions participent à la conductivité de la solution, y compris les contre-ions ( $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  si l'acide fort titré est de l'acide nitrique) !

Pour éviter de les oublier, il est utile d'écrire la réaction de titrage avec les contre-ions présents :

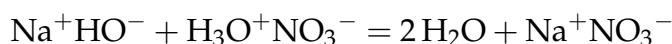


Il est possible d'établir les expressions  $\sigma = f(v)$  au cours du titrage. Nous rappelons que la conductivité  $\sigma$  s'exprime à l'aide de la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \cdot c_i$$

avec  $i$  un ion de la solution, de concentration  $c_i$ , et de conductivité ionique molaire limite (donnée par les tables).

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



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

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

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

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

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

Avant l'équivalence :

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

et après l'équivalence :

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

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

L'équivalence est repérée par la rupture de pente :

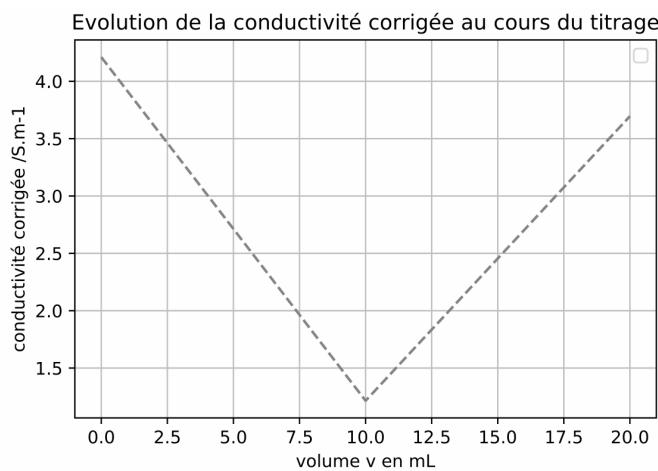


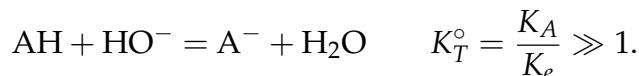
FIGURE 9 – Évolution  $\sigma = f(v)$

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

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

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

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



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



La réaction est donc quantitative, ce qui permet de l'utiliser comme réaction support de titrage (elle est également rapide). La stoechiométrie permet d'écrire à l'équivalence :

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

soit encore :

$$c_1 v_0 = c v_q$$

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

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

L'incertitude-type associée à la concentration  $c_1$  s'écrit :

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

### Expression du pH au cours du titrage

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

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

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

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

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

Exprimons chacune des concentrations :

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

et

$$[\text{A}^-] = \frac{cv}{v_0 + v}.$$

Ainsi :

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

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

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

- $v = v_{\text{éq}}$  : le bêcher contient la base A<sup>-</sup>, le pH est basique (supérieur à 7).
- $v > v_{\text{éq}}$  : le pH est imposé par la base forte en excès :

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

Dans le cas du titrage d'une solution d'acide éthanoïque (volume  $v_0 = 10 \text{ mL}$  et concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par la soude Na<sup>+</sup>HO<sup>-</sup> (concentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), l'évolution observée est représentée ci-dessous, superposée avec l'évolution de la courbe dérivée :

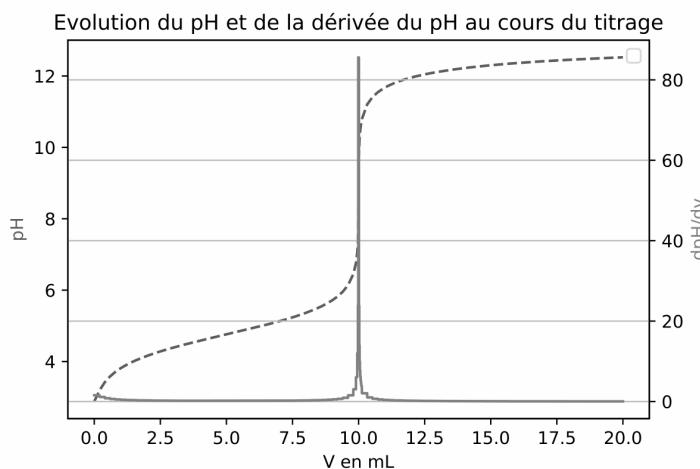


FIGURE 10 – Évolution pH =  $f(v)$

Nous observons à nouveau un point d'inflexion caractéristique à la demi-équivalence.

**⚠️ Attention**

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

**Points particuliers, validité de l'expression  $\text{pH} = f(v)$**  Quelques points particuliers se distinguent.

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

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

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

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

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

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

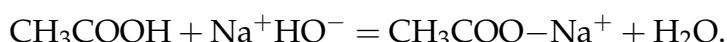
- le pH varie peu et ne dépend pas de la dilution ;
- le point de demi-équivalence est point de symétrie et point d'inflexion. Il s'agit d'une propriété de la fonction :

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

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

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

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



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

	$\text{Na}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
EI	$c v$	$c v$	$c_1 v_0$	0
EF ( $v < v_{\text{éq}}$ )	$c v$	0	$c_1 v_0 - c v$	$c v$
EF ( $v > v_{\text{éq}}$ )	$c v$	$c v - c_1 v_0$	0	$c_1 v_0$

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

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

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

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

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

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

qui présente des portions affines.

Ici, les deux coefficients directeurs sont positifs (droites croissantes), mais le coefficient directeur correspondant au domaine  $v > v_{\text{éq}}$ , dont la valeur est donnée par :

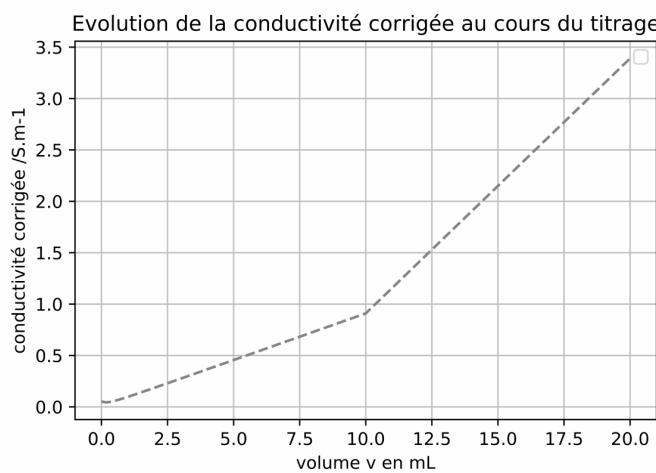
$$\left( \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{HO}^-}^0 \right) \frac{c}{v_0},$$

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

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

à cause de la forte valeur de la conductivité ionique molaire équivalente limite des ions hydroxyde  $\lambda_{\text{HO}^-}^0$ .

Dans le cas du titrage d'une solution d'acide éthanoïque (volume  $v_0 = 10 \text{ mL}$  et concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par la soude  $\text{Na}^+\text{HO}^-$  (concentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), l'évolution observée est présentée à la figure 10.21.

FIGURE 11 – Évolution  $\sigma = f(v)$ 

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

## 4.6 Solutions tampons, pouvoir tampon

**Définition, réalisation pratique d'un tampon** Une solution tampon est une solution dont le pH est peu influencé par un apport extérieur de constituants acido-basiques ou par la dilution.

**Définition** Réaliser un tampon consiste à se placer dans la zone de HENDERSON, le pH y est peu sensible à un apport modéré d'acide, de base ou à la dilution. Une solution tampon est une solution contenant un mélange d'un acide et de sa base conjuguée. Elle peut être réalisée par ajout d'acide fort dans une solution de base faible, par ajout de base forte dans une solution d'acide faible ou par mélange direct d'un acide et de sa base conjuguée.

**Pouvoir tampon** Le pouvoir tampon  $\beta$  mesure la qualité d'un tampon, il est défini par :

$$\beta = \left| \frac{dc_B}{dpH} \right|$$

où  $dc_B$  est la variation infinitésimale de concentration en base provoquant la variation infinitésimale de pH notée  $dpH$  (un bon tampon occasionnera une variation infinitésimale de pH très faible et donc une forte valeur de  $\beta$ ).

Dans la zone de HENDERSON :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

en utilisant la variable réduite :

$$x = \frac{v}{v_{\text{éq}}}.$$

Soit  $v$  la quantité de base ajoutée, elle se traduit par une concentration en base :

$$c_B = \frac{cv}{v_0 + v} = \frac{cv_{\text{éq}}}{V_{\text{total}}} x.$$

En négligeant la variation de volume occasionnée par l'ajout, il vient :

$$\mathrm{d}c_B = \frac{cv_{\text{éq}}}{V_{\text{total}}} \mathrm{d}x \quad \text{et} \quad \mathrm{d}pH = \frac{1}{\ln 10} \frac{\mathrm{d}x}{x(1-x)}.$$

D'où :

$$\beta = \frac{cv_{\text{éq}}}{V_{\text{total}}} 2,3 x(1-x).$$

Cette fonction est maximale en  $x = 1/2$ . Retenons ce résultat important : le pouvoir tampon est maximal pour un mélange équimolaire acide/base conjuguée. Le pH du tampon correspond alors au  $pK_A$  du couple acido-basique engagé.

Il est possible de définir le pouvoir tampon de façon parallèle par :

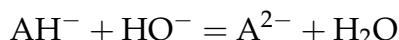
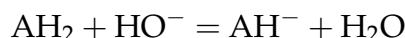
$$\beta' = \left| \frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}pH} \right|$$

où  $\mathrm{d}c_A$  est la variation infinitésimale de concentration en acide provoquant la variation infinitésimale de pH notée  $\mathrm{d}pH$ . Le résultat est évidemment le même que celui démontré précédemment : le pouvoir tampon est maximal pour un mélange équimolaire acide/base conjuguée.

## 4.7 Titrage de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)

**Titrages successifs / simultanés** Des courbes simulées permettent de conclure en localisant les phénomènes associés aux différents sauts de pH. Il est toutefois possible d'énoncer un critère portant sur les  $pK_A$  des couples acido-basiques engagés.

Considérons le diacide  $\text{AH}_2$  (de  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ ). Au cours de l'ajout de titrant (ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ ), les espèces  $\text{AH}^-$  et  $\text{A}^{2-}$  sont susceptibles d'apparaître. Les deux titrages :



sont disjoints (et successifs) si la deuxième réaction n'est pas réalisée à plus de 1 % alors que la première réaction a été réalisée à 99 %.

Ces hypothèses sont traduites par les relations :

$$[\text{AH}_2] \approx \frac{1}{100} [\text{AH}^-] \quad \text{et} \quad [\text{A}^{2-}] < \frac{1}{100} [\text{AH}^-].$$

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

$$\frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{[\text{AH}^-][\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2][\text{A}^{2-}]} > 10^4.$$

La différence des  $pK_A$  doit être supérieure à 4. Retenons ce critère : le titrage de deux acidités (ou basicités) est séparé à condition de rencontrer une différence entre  $pK_A$  supérieure à 4.

Dans le cas d'un titrage successif, chaque saut de pH est associé au titrage d'une espèce. Dans le cas d'un titrage simultané, le saut de pH traduit la fin du titrage de toutes les espèces présentant des acidités ou des basicités non disjointes ( $pK_A$  voisins).

Au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces sont indiquées (pourcentage en espèce phosphorée) sur la figure 10.22 obtenue par simulation numérique du titrage.

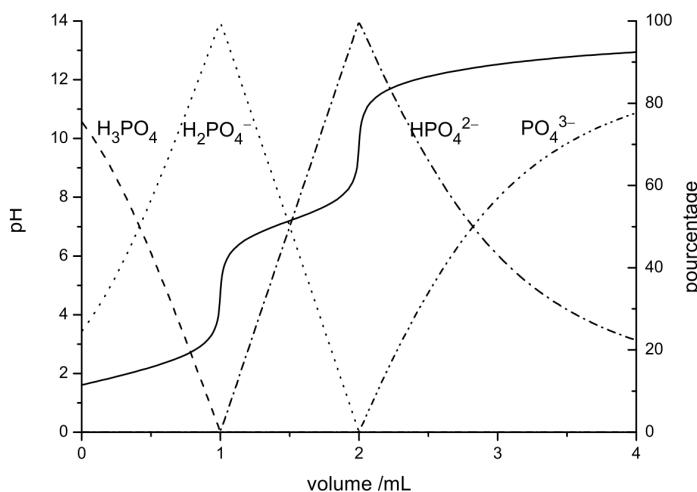
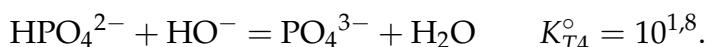
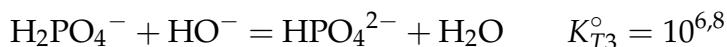
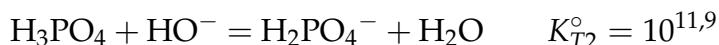
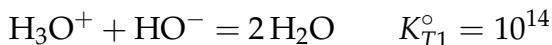


FIGURE 12 – Titrage de l'acide phosphorique

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



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

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

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

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

et donc :

$$c_1 v_0 = c v_{\text{éq}1}.$$

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

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

et donc :

$$c_1 v_0 = c (v_{\text{éq}2} - v_{\text{éq}1}).$$

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

Il est possible de lire sur les courbes simulées les valeurs de certaines constantes d'équilibre à partir desquelles la simulation a été réalisée. Il convient d'exploiter les courbes de distribution, c'est-à-dire l'évolution des pourcentages en espèces issues de l'acide phosphorique. Lorsque les pourcentages en formes  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient :

$$\text{pH} = \text{p}K_A(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-).$$

De la même façon il est possible de déterminer  $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-})$  et  $\text{p}K_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})$ .

Application numérique :

$$\text{p}K_A(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1; \quad \text{p}K_A(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2; \quad \text{p}K_A(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4.$$

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