

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

Table des matières

1 Méthode de la réaction prépondérante	2
1.1 Définitions : réaction prépondérante, solution équivalente	2
1.2 Mise en œuvre de la méthode	3
1.3 Un premier exemple simple	5
2 État final d'équilibre : acides et bases	7
2.1 Monoacides et monobases forts dans l'eau	7
2.2 Vérification : peut-on négliger l'autoprotolyse?	8
2.3 Acides faibles, bases faibles	8
2.3.1 Coefficient de dissociation α , loi de dilution d'Ostwald	8
2.3.2 État d'équilibre d'une solution d'acide faible	9
2.4 Bases faibles	10
3 État final d'équilibre : ampholytes, mélanges	12
3.1 Ampholyte (espèce amphotère)	12
3.2 Mélange acide faible / base conjuguée	14
3.3 Mélange acide faible / base non conjuguée	14
3.4 Mélange quelconque : exemple	16
4 Titrages acido-basiques	16
4.1 Généralités sur les titrages	16
4.2 Incertitudes en chimie des solutions	18
4.2.1 Estimation de l'incertitude par une approche statistique (incertitude de type A)	18

4.2.2	Estimation d'une incertitude par une méthode non statistique (incertitude de type B)	21
4.3	Détermination du volume équivalent	24
4.4	Titrage acide fort / base forte	25
4.4.1	Titrages pH-métrique et colorimétriques	26
4.4.2	Titrage conductimétrique	29
4.5	Titrage d'un acide faible par une base forte	31
4.6	Solutions tampons, pouvoir tampon	36
4.7	Titrage de polyacides (polybases) ou de mélanges d'acides (de bases)	37

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

« *Lorsque vous pouvez mesurer ce dont vous parlez et l'exprimer par un nombre, vous en savez quelque chose.* »

Lord Kelvin, 1883

« *Les plantes ignorent superbement les logarithmes négatifs.* »

Edgard Wherry, 1924

Dans le chapitre précédent, nous avons établi les fondations théoriques du transfert de proton : nous savons désormais définir un acide ou une base et comparer leur force intrinsèque grâce au pK_A .

Cependant, une question pratique demeure pour le chimiste : que se passe-t-il réellement dans mon bêcher lorsque je mélange plusieurs espèces ? En particulier, quel sera son pH ? Sur le plan mathématique, la réponse est directe. Il suffit d'écrire les équations liant les concentrations à l'équilibre :

- une constante d'équilibre existe pour chaque équilibre chimique réalisé ;
- conservation de la charge : la solution électriquement neutre reste électriquement neutre. La somme de toutes les charges présentes en solution doit être nulle ;
- conservation de matière : la matière introduite initialement se retrouve à l'équilibre chimique sous une ou plusieurs formes acido-basiques. Ainsi si nous introduisons initialement un acide AH_n (à la concentration $c_{0,A}$) susceptible de former par réactions acido-basiques les espèces AH_{n-1}^- , AH_{n-2}^{2-} , ..., A^{n-} , il est possible d'écrire une équation de conservation de matière :

$$c_{0,A} = [AH_n] + [AH_{n-1}^-] + \dots + [A^{n-}].$$

La résolution mathématique du système obtenu est programmable et cette méthode est idéale pour un traitement numérique (via un script). Cependant, elle est trop longue et pénible à mettre en œuvre à la main. Surtout, en utilisant cette méthode **on empile des lignes de calculs en perdant le sens chimique du problème**.

Nous étudierons ici une alternative puissante : 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.

Cette maîtrise quantitative trouve son application dans les titrages acido-basiques mais nous verrons que sa portée est bien plus large : elle peut s'appliquer tout aussi bien aux autres domaines des solutions aqueuses (précipitation, complexation, oxydo-réduction).

1 Méthode de la réaction prépondérante

La méthode de la réaction prépondérante est une méthode efficace et élégante : elle propose de trouver le plus simplement possible l'état final d'un système chimique en solution aqueuse, de manière approchée **mais avec une marge d'erreur raisonnable**.

Dans ses grandes lignes le principe de la méthode est le suivant :

- Lorsqu'on mélange des réactifs en solution, de nombreuses réactions peuvent avoir lieu (simultanément, ou bien l'une après l'autre).
- Pour déterminer de manière approchée l'état final, la méthode ne prend en compte que les réactions dont l'avancement est conséquent (réactions prépondérantes) et à négliger les autres réactions qui modifient très peu la composition du système.
- Une fois le résultat déterminé, il est possible de tester la validité des approximations. Si elles sont jugées raisonnables, le résultat est conservé ! Sinon, on reprend les calculs en intégrant une réaction négligée auparavant (la réaction prépondérante parmi celles qui ont été négligées) ... et ainsi de suite jusqu'à parvenir à un résultat satisfaisant (toutes les approximations sont validées).

⚠ Attention

En aucun cas cette méthode ne prétend décrire la réalité de l'évolution de la solution entre l'instant $t=0$, date du mélange, et la date de l'équilibre. L'ordre proposé pour les réactions supposées avoir lieu dans la méthode, n'est qu'un artifice, un modèle.

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.

Remarque

Notons que le choix $K_T^{\circ} = 10^4$ distinguant RPQ et RPE est arbitraire. On peut trouver d'autres choix dans certains ouvrages : le principe de la méthode n'est pas modifié car on procède ensuite par vérification des hypothèses et rétroaction.

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

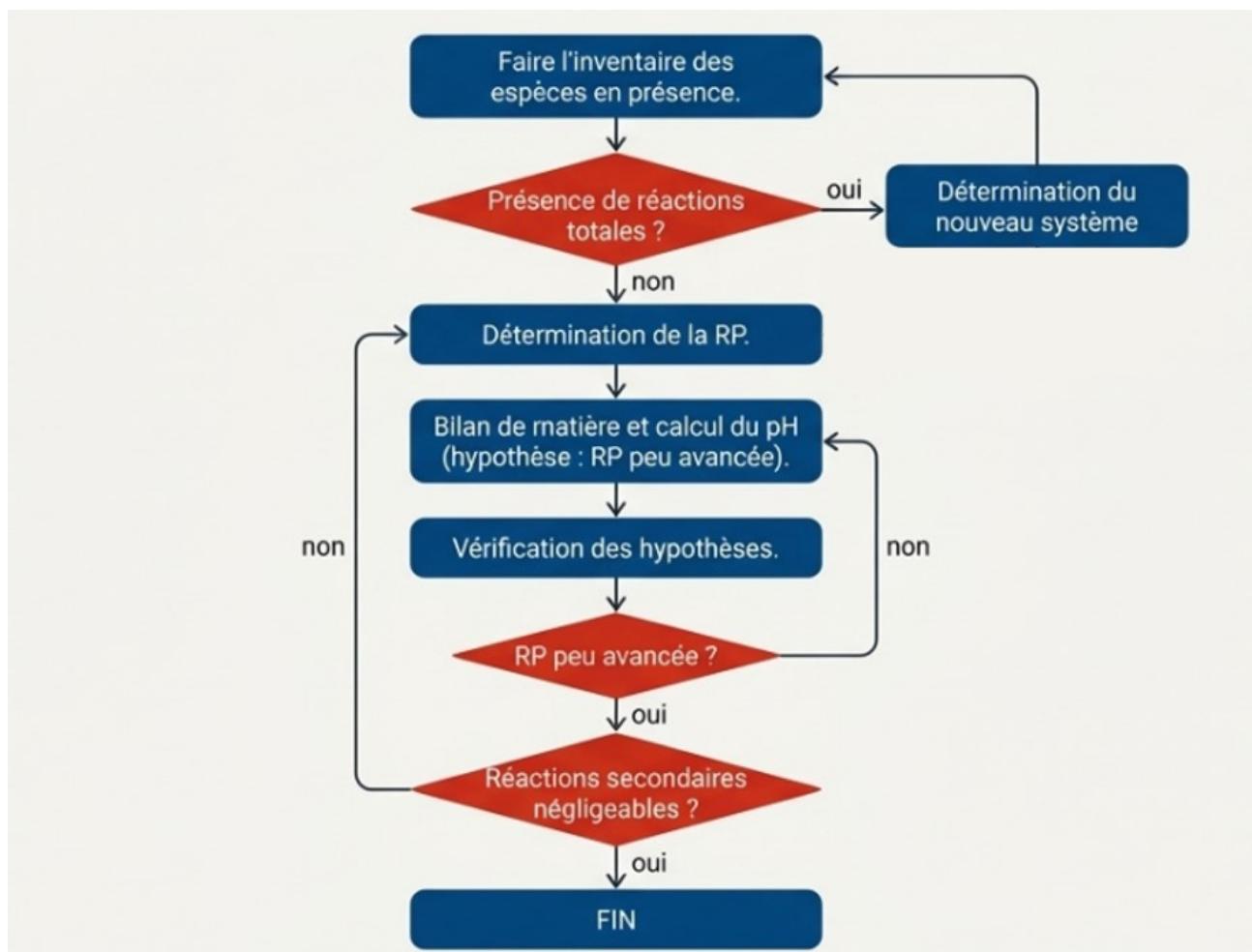


FIGURE 1

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.

i Remarque

La RP est souvent la réaction de plus forte constante d'équilibre (réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte), mais notons que **la concentration initiale est un facteur important** dans le choix à mener : une réaction de constante d'équilibre faible mais mettant en jeu des réactifs en forte concentration a toutes les chances de bénéficier d'un plus fort avancement qu'une réaction de forte constante d'équilibre mais engageant des réactifs en quantité très faible.

1.3 Un premier exemple simple

Un mélange d'acide éthanoïque CH_3COOH (concentration initiale dans le milieu $c_{0,1} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'ammoniac NH_3 (concentration initiale dans le milieu $c_{0,2} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est réalisé. Déterminer la composition de l'état final et le pH correspondant sachant que $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ 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).

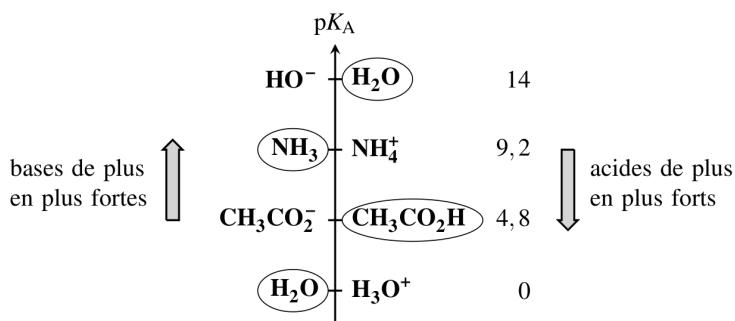
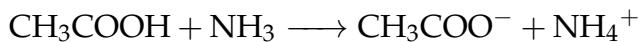


FIGURE 2 – Classement des espèces

Une première réaction prépondérante quantitative est envisagée entre l'acide CH_3COOH et la base 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	CH_3COOH	$+$	NH_3	$=$	CH_3COO^-	$+$	NH_4^+
EI	0,2		0,1		0		0
EF	0,1		ε		0,1		0,1

Le système obtenu (solution équivalente n° 1) contient l'acide CH_3COOH (à la concentration $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), l'ion éthanoate CH_3COO^- (à la concentration $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et l'ion ammonium 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).

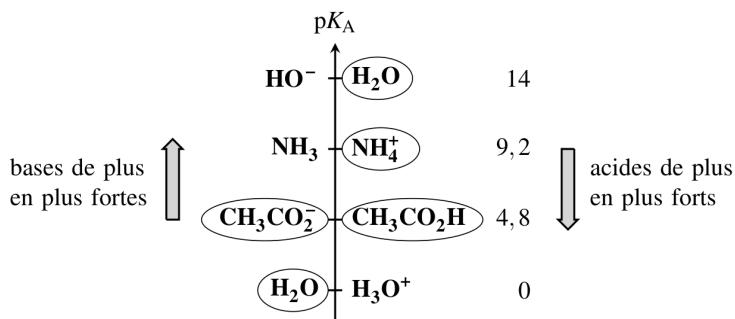
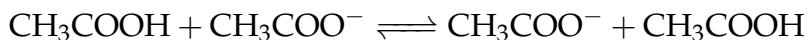


FIGURE 3 – Classement des espèces

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 CH₃COOH et CH₃COO⁻ sont présentes en même concentration dans la solution équivalente (0,1 mol · 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).

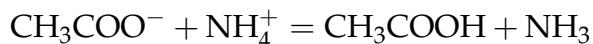
C'est un résultat bien connu : le mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée permet d'obtenir une solution tampon de $\text{pH} = \text{p}K_a$.

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 CH_3COO^- pour produire CH_3COOH 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	CH_3COO^-	$+$	NH_4^+	$=$	CH_3COOH	$+$	NH_3
État initial	0,1		ε		0,1		0,1
État final	$0,1 - x$		ε'		$0,1 + x$		$0,1 + x$

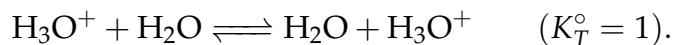
La valeur de l'avancement x est forcément négligeable devant 0,1. En effet, NH_4^+ est le réactif limitant. Or celui-ci est ultraminoritaire, et sa concentration est donc négligeable devant celle des autres espèces en présence ; cela impose que $x \ll 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

Considérons un acide fort (type chlorure d'hydrogène HCl) introduit à la concentration c_0 . Celui-ci est totalement dissocié dans l'eau sous forme d'ions oxonium H_3O^+ et d'ions chlorure Cl^- . L'acide apporte des ions oxonium à la concentration c_0 . La RPE est :



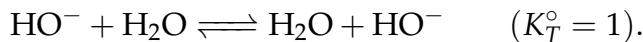
Elle ne modifie pas les concentrations, à l'équilibre :

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

Un pH-mètre trempé dans cette solution mesure :

$$\text{pH} = -\log c_0 = \text{pc}_0$$

De façon analogue, l'introduction dans l'eau d'une base forte à la concentration c_0 conduit à l'apparition d'ions hydroxyde HO^- à la concentration c_0 . La RPE est :



Elle ne modifie pas les concentrations, à l'équilibre : $[\text{HO}^-] = c_0$. Un pH-mètre trempé dans cette solution mesure : $\text{pH} = 14 + \log c_0$.

Soit par analogie avec l'acide fort :

$$\text{pOH} = \text{pc}_0.$$

2.2 Vérification : peut-on négliger l'autoprotolyse ?

Si l'autoprotolyse est la deuxième RPE (comme dans les cas précédents) il est facile de vérifier si on a eu raison de la négliger. Prenons l'exemple précédent de l'acide fort de concentration c_0 , et le résultat $pH = pc_0$.

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

Réaction	$2\text{H}_2\text{O}$	$=$	H_3O^+	$+$	HO^-
EI	solvant		c_0		0
EF	solvant		$c_0 + \omega$		ω

Soit à l'équilibre :

$$h = c_0 + \omega$$

Les termes c_0 et ω 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 $\text{pH} > 7,5$.

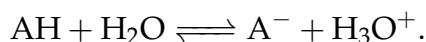
2.3 Acides faibles, bases faibles

2.3.1 Coefficient de dissociation α , loi de dilution d'Ostwald

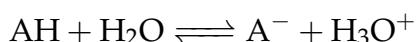
Considérons l'introduction d'un acide faible AH (de concentration initiale c_0) dans l'eau. Le coefficient de dissociation, noté α , est défini par :

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

La RPE s'écrit :



Réalisons un bilan de matière (en concentration) sur cet équilibre en faisant intervenir le coefficient de dissociation noté α :



	AH	H ₂ O	A ⁻	H ₃ O ⁺
EI	c_0	solvant	0	0
EF	$c_0(1 - \alpha)$	solvant	αc_0	αc_0

Exprimons la constante d'équilibre :

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

Pour de faibles coefficients de dissociation ($\alpha \ll 1$), il est possible d'écrire :

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

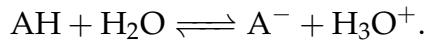
⚠ À retenir

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 (α élevé). De façon tout à fait analogue, plus une base faible est diluée, plus la proportion de forme acide est élevée.

Ce résultat peut être interprété en termes de loi de modération des équilibres (voir première période). Une loi de modération indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. Ici, la perturbation est l'ajout extérieur de solvant eau participant à l'équilibre établi. La position de l'équilibre est modifiée dans le sens de consommation de cet apport extérieur.

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

Un acide faible AH (de concentration initiale c_0) est introduit en solution aqueuse. La RPE est :



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

	AH	H ₂ O	A ⁻	H ₃ O ⁺
EI	c_0	solvant	0	0
EF	$c_0 - h$	solvant	h	h

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

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

La résolution de l'équation et le calcul de h permettent de déterminer la composition du système à l'équilibre. Mais il est possible de fournir un résultat sans utiliser la résolution d'une équation du second degré. En supposant l'acide peu dissocié (réaction faiblement avancée : $[AH] > 10[A^-]$), il est possible de négliger $[A^-]$ devant $[AH]$ et d'écrire $c_0 - h \approx c_0$. L'expression de la constante d'équilibre conduit à :

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

Dans ces conditions, un pH-mètre trempé dans la solution mesure :

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

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

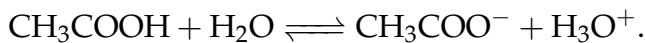
$$pH \leq pK_A - 1.$$

Dans le cadre du programme, aucune formule donnant directement une valeur de pH n'est exigible. Vous devez cependant être capables de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre après prise en compte d'une RPE.

Exercice résolu : Équilibre d'une solution d'acide éthanoïque

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution d'acide éthanoïque à la concentration initiale $c_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est égal à 4,8.

Réponse. La RPE proposée s'écrit :



Moyennant l'hypothèse d'acide peu dissocié :

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \sqrt{K_A c_0} = 10^{-3.4} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où :

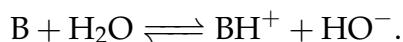
$$pH = 3,4, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 9.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le résultat est compatible avec l'hypothèse d'acide peu dissocié ($pH \leq 4,8 - 1$). Le pH étant également inférieur à 6,5, l'autoprotolyse est négligeable.

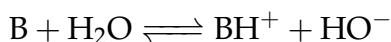
2.4 Bases faibles

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

Ainsi, pour une base faible B (de concentration initiale c_0), la RPE est :



Réalisons un bilan de matière sur cette RPE en introduisant l'avancement volumique $x = \omega = [\text{HO}^-]$:



	B	H_2O	BH^+	HO^-
EI	c_0	solvant	0	0
EF	$c_0 - \omega$	solvant	ω	ω

L'hypothèse de réaction peu déplacée vers la droite ($c_0 - \omega \simeq c_0$) 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 BH^+ . Autrement dit, l'hypothèse formulée suppose :

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

Dans ces conditions, un pH-mètre trempé dans la solution mesure :

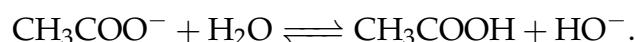
$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B + pc_0) = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log c_0).$$

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

Exercice résolu : État d'équilibre d'une solution d'éthanoate de sodium

Déterminer l'état d'équilibre d'une solution d'éthanoate de sodium CH_3COONa à la concentration initiale $c_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'éthanoate de sodium est un électrolyte fort. Le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est égal à 4,8.

Réponse. L'éthanoate de sodium CH_3COONa est un électrolyte fort, qui conduit à la formation d'ions éthanoate CH_3COO^- à la concentration $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (et d'ions spectateurs Na^+). Il s'agit d'une base faible engagée dans la réaction :



L'hypothèse de réaction peu déplacée vers la droite conduit à la relation :

$$\omega = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \sqrt{K_B c_0} = 10^{-5.6} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

et

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Il est possible de calculer :

$$h = \frac{K_e}{\omega} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad pH = 8.4.$$

Le résultat est compatible avec l'hypothèse d'une réaction peu déplacée vers la droite :

$$pH > pK_A + 1.$$

Par ailleurs l'autoprotolyse est négligeable car $pH > 7.5$.

3 État final d'équilibre : ampholytes, mélanges

3.1 Ampholyte (espèce amphotère)

Rappelons qu'un ampholyte (ou une espèce amphotère) est une espèce susceptible de se comporter en acide et en base. Il s'agit par exemple du cas de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- qui appartient aux couples acido-basiques $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$.

Envisageons une solution dans laquelle a été introduit l'ampholyte 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° , engageant un échange de proton entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite (AH^- dans les deux cas) :

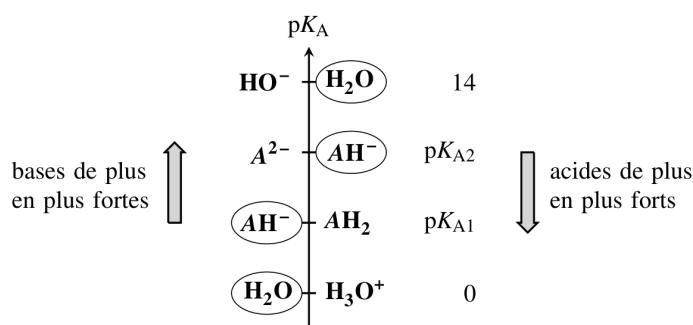
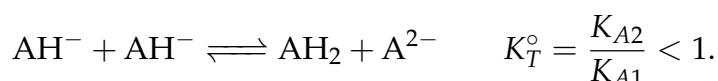
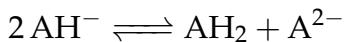


FIGURE 4 – Classement des espèces

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



	AH^-	AH_2	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 :

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

Exercice résolu

État d'équilibre d'un amphotyte Déterminer l'état d'équilibre d'une solution dans laquelle ont été introduits des ions H_2PO_4^- (et des ions Na^+) à la concentration initiale $c_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les couples engagés sont $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ($\text{p}K_{A1} = 2,2$) et $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{p}K_{A2} = 7,2$).

Réponse : La RPE est :



L'avancement volumique de la RPE (noté x) est calculé par :

$$K_T^\circ = \frac{x^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2}$$

avec $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \simeq 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ainsi :

$$x = [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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 A^- (concentration initiale $c_{0,2}$). Réalisons une échelle d'acidité (voir figure 5).

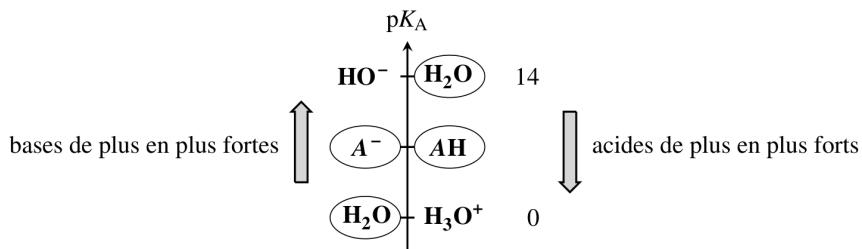
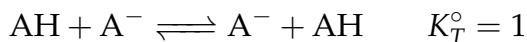


FIGURE 5 – Classement des espèces

La RPE engageant l'échange de 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 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 :

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

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.

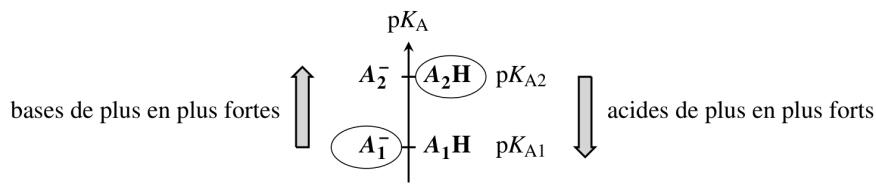
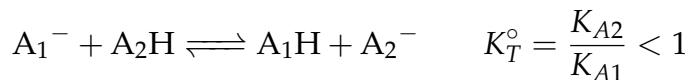


FIGURE 6 – Classement des espèces

La solution est le siège de la RPE de constante d'équilibre K_T° :



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

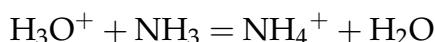
Soit un mélange constitué d'ions oxonium H_3O^+ (à la concentration initiale $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), d'ions hydroxyde HO^- (à la concentration initiale $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'ammoniac NH_3 (à la concentration initiale $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Le but est de calculer l'état final d'équilibre de la solution mélange connaissant $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

La première réaction prépondérante envisagée est une RPQ :



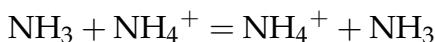
La solution équivalente après prise en compte de la réaction est constituée par le mélange : H_3O^+ ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et NH_3 ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (nouveau point de départ).

La réaction prépondérante suivante est toujours une RPQ :



La solution équivalente après prise en compte de cette réaction prépondérante quantitative est constituée d'ammoniac NH_3 (à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'ions ammonium 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 :



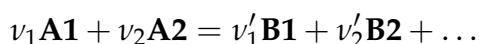
qui ne modifie pas les concentrations. L'état d'équilibre est donc constitué par un mélange d'ammoniac NH_3 (à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d'ions ammonium NH_4^+ (à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La méthode de la réaction prépondérante conduit 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.

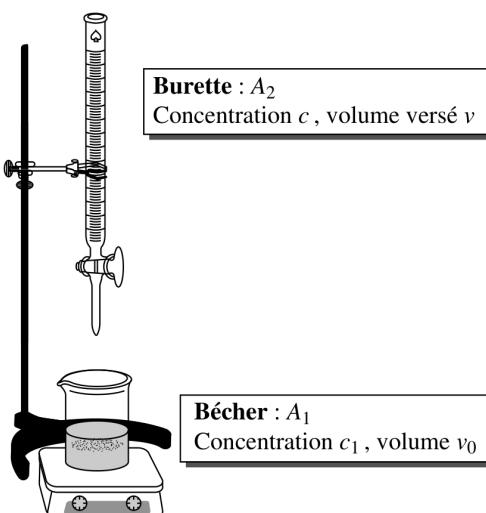


FIGURE 7 – Dispositif expérimental utilisé pour un titrage

⚠ 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 :

$$\frac{n(\mathbf{A1})_0}{v_1} = \frac{n_{\text{éq}}(\mathbf{A2})}{v_2}$$

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).

Dans le cas le plus fréquent, le composé **A2** est introduit sous forme d'une solution aqueuse, la quantité de matière en substance **A2** ajoutée à l'équivalence s'exprime par :

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

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 :

$$n(\mathbf{A1})_0 = c_1 v_0$$

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

Le volume équivalent est déterminé expérimentalement. En effet, l'équivalence correspond à une modification assez brutale du comportement du système et on peut observer à la rencontre du point équivalent :

- l'apparition, la disparition ou une modification de couleur du milieu ;

- une rupture de pente dans l'évolution d'une grandeur physique mesurable f tracée en fonction du volume v de titrant délivré;
- une pente maximale dans l'évolution d'une grandeur physique mesurable f tracée en fonction du volume v de titrant délivré.

i Remarque

Cas des titrages indirects À l'occasion d'un titrage indirect de la substance **A1**, un excès de réactif **A2** est introduit et la concentration en produit **B1** est évaluée par un nouveau titrage direct. L'opération permet de déterminer la concentration de la substance **A1** dans l'échantillon analysé. Une variante consiste à introduire un excès de réactif **A2** connu avec précision, et à titrer la quantité restante de réactif **A2** par un nouveau titrage direct. L'opération permet une nouvelle fois de déterminer la concentration de la substance **A1** dans l'échantillon analysé. On parle dans ce dernier cas de titrage en retour.

4.2 Incertitudes en chimie des solutions

L'objectif d'une mesure est de connaître la valeur d'une grandeur X . La valeur vraie X_{vraie} que l'on trouverait en réalisant une mesure parfaite n'est jamais connue. L'opération de mesure permet de connaître la valeur expérimentale X_{exp} , qui peut être obtenue par une opération de mesure unique ou par une série de mesures. L'incertitude de mesure estime la marge d'erreur possible autour de la grandeur mesurée et évalue une dispersion possible de mesures successives de X autour de X_{exp} .

L'incertitude-type (qui correspond à un écart-type) sur la mesure de X est notée $u(X)$ (u pour *uncertainty*).

En élargissant l'incertitude-type on délimite ainsi un intervalle dans lequel la valeur recherchée a des chances de se trouver. Cet intervalle est associé à un niveau de confiance selon la valeur de la probabilité de trouver la valeur recherchée dans l'intervalle proposé.

L'incertitude élargie notée $U(X)$ se déduit de $u(X)$ en appliquant un facteur d'élargissement k :

$$U(X) = k \cdot u(X)$$

où k dépend du niveau de confiance souhaité et de la loi de probabilité suivie par X . On rencontre ainsi des résultats énoncés sous la forme :

- $X = X_{\text{exp}} \pm U_1(X)$ avec un niveau de confiance égal à 68 %;
- $X = X_{\text{exp}} \pm U_2(X)$ avec un niveau de confiance égal à 95 %.

4.2.1 Estimation de l'incertitude par une approche statistique (incertitude de type A)

Pour N mesures effectuées pour la grandeur X , les résultats varient inévitablement. On parle de variabilité de la grandeur X . Cette variabilité s'explique notamment par les facteurs sui-

vants (5M) :

- Matière : l'échantillon mesuré par exemple (défaut de préparation, inhomogénéité, etc.)
- Milieu : conditions expérimentales qui évoluent légèrement (pression, température...)
- Matériel : défaut d'un appareil de mesure, de la verrerie
- Méthode : par exemple la méthode de détection de l'équivalence choisie introduit une erreur.
- Main d'œuvre : L'expérimentateur ne reproduit jamais exactement les mêmes gestes.

La meilleure valeur à retenir est la valeur moyenne X observée pour un très grand nombre de mesures. Dans le cas d'un grand nombre d'essais, les valeurs X_i obtenues pour X au cours des différents essais se distribuent autour de la valeur moyenne selon une loi normale dont la distribution est représentée figure 8.

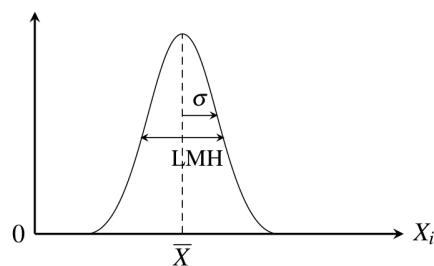


FIGURE 8 – Distribution des mesures X_i autour de la valeur moyenne

La courbe indiquant la nature de la distribution des mesures X_i (fréquence d'une mesure en fonction de la grandeur mesurée) est une courbe de GAUSS (ou gaussienne) où avec σ l'écart-type (théorique) de la distribution et X la valeur moyenne de l'ensemble des mesures X_i . La loi de probabilité observée est alors appelée **loi normale**.

Ce type de loi est observé dans de très nombreux cas lorsqu'un expérimentateur regroupe au moins un millier de mesures indépendantes. On utilisera cette hypothèse par défaut dans de nombreux cas de mesures.

La valeur de la grandeur ainsi mesurée est estimée par la moyenne expérimentale :

$$X_{\text{exp}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i.$$

L'écart-type expérimental de la distribution est donné par :

$$s_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - X_{\text{exp}})^2}.$$

Il traduit la variabilité associée à l'opération d'une mesure de X . Nous parlerons d'incertitude-type sur la détermination de la grandeur X à partir d'une mesure unique. L'écart-type expérimental sur la moyenne expérimentale est donné par :

$$u(X_{\text{exp}}) = \frac{s_{\text{exp}}}{\sqrt{N}}.$$

Nous parlerons d'incertitude-type sur la détermination de la grandeur X à partir de la moyenne de N mesures. Cette incertitude-type correspond à un niveau de confiance égal à 68 % sur la mesure de la valeur moyenne de N mesures si le nombre de mesures est grand. Il est ainsi possible d'énoncer le résultat de mesure de X fondé sur la moyenne de N mesures sous la forme :

$$X = X_{\text{exp}} \pm u(X_{\text{exp}})$$

avec un niveau de confiance égal à 68 % et :

$$X = X_{\text{exp}} \pm 2u(X_{\text{exp}})$$

avec un niveau de confiance égal à 95 %.

Notons que dans le cas d'une valeur de N plus faible, il existe une expression corrigée permettant d'estimer l'intervalle de confiance et le résultat est annoncé sous la forme :

$$X = X_{\text{exp}} \pm t_N u(X_{\text{exp}})$$

avec t_N le coefficient de STUDENT (qui dépend du niveau de confiance choisi et du nombre N de mesures effectuées).

Application L'écriture d'un programme Python permet de faciliter le calcul d'une incertitude-type de type statistique. On présente ci-après le résultat de 10 mesures expérimentales de la valeur d'un volume équivalent $v_{\text{éq}}$. L'objectif est l'écriture d'un programme Python permettant d'indiquer le résultat à annoncer, associé à son incertitude-type sur la moyenne.

essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$v_{\text{éq}} / \text{mL}$	14,7	14,8	14,8	15,0	15,0	15,1	15,3	14,9	14,7	15,1

```

veq = [14.7,14.8,14.8,15.0,15.0,15.1,15.3,14.9,14.7,15.1]
N = len(veq)
moy_veq = sum(veq) / N
var = 0
for i in range(N):
    var = var + ((veq[i] - moy_veq)**2) / (N - 1)
s = var**0.5
u_veq = s / N**0.5
print("la valeur de veq en mL est", moy_veq)
print("la valeur de l'incertitude-type en mL", u_veq)

```

Le programme calcule le volume équivalent $v_{\text{éq}} = 14,9 \text{ mL}$ et son incertitude-type expérimentale $u(v_{\text{éq}}) = 0,1 \text{ mL}$. Notons que l'incertitude est ici arrondie et doit être annoncée avec la même précision que la grandeur mesurée. Il peut être plus rapide d'utiliser très facilement les fonctions préprogrammées de la bibliothèque numpy :

```

import numpy as np
veq = [14.7,14.8,14.8,15.0,15.0,15.1,15.3,14.9,14.7,15.1]

```

```

N = len(veq) # Indique le nombre de mesures dans la liste veq.
moy_veq = np.mean(veq)
# Calcule automatiquement la moyenne de la liste veq.
u_veq = np.std(veq, ddof = 1) / N**0.5 # Calcule l'incertitude-type en
# utilisant le calcul automatique de l'écart-type.
print("la valeur de veq en mL est", moy_veq)
print("l'incertitude-type sur veq en mL est", u_veq)

```

4.2.2 Estimation d'une incertitude par une méthode non statistique (incertitude de type B)

Lorsqu'on ne dispose pas de grandes séries de mesures (souvent obtenues par des études inter-laboratoires) on peut évaluer l'incertitude à partir d'une mesure unique, à partir d'informations publiées dans les notices d'appareils, ou encore les informations de ceux qui fournissent les solutions. Cette détermination est souvent délicate et par nature approximative.

Illustration

Exemple : pour une fiole jaugée de classe A, on trouve les informations suivantes :

- volume nominal (c'est à dire *qui donne le nom*) : $V = 50 \text{ mL}$
- tolérance : $t = U(V) = 0,06 \text{ mL}$

Cela signifie que le volume contenu dans la fiole vaut :

$$V = (50,00 \pm 0,06) \text{ mL}$$

Problème

Comment (et pourquoi?) évaluer l'incertitude-type? Les tolérances sur la verrerie sont donc des incertitudes élargies, pour un niveau de confiance égal à 95 %. Or, nous verrons que s'il on veut cumuler différentes incertitudes nous avons besoin des incertitudes-type, ici $u(V)$.

Loi uniforme (rectangulaire) Dans le cas de la verrerie, plus généralement des appareils de mesure, on suppose que la loi est uniforme (la distribution est équiprobable dans l'intervalle de tolérance), également appelée loi rectangulaire. Dans ce cas le facteur d'élargissement à appliquer pour obtenir un intervalle de confiance de 95 % vaut $\sqrt{3}$, soit :

$$U(X) = \sqrt{3} \cdot u(X)$$

Dans le cas de notre fiole on peut alors déterminer l'incertitude-type (on conserve généralement deux chiffres significatifs) :

$$u(V) = \frac{U(V)}{\sqrt{3}} = 0,035 \text{ mL}$$

Loi normale (gaussienne)

Un grand nombre de phénomènes suit une loi normale, pour laquelle la valeur la plus probable est la moyenne. Lorsqu'on ignore la loi de probabilité, on suppose en première approche une loi normale.

Dans ce cas le facteur d'élargissement à appliquer pour obtenir un intervalle de confiance de 95 % vaut 2, soit :

$$U(X) = 2 \cdot u(X)$$

Si l'information qui nous est donnée est $U(X)$ (souvent sous forme d'intervalle) on peut alors déterminer l'incertitude-type (on conserve généralement deux chiffres significatifs) :

$$u(X) = \frac{U(X)}{2}$$

En résumé :

Loi de probabilité	Caractéristique	Elargissement pour 95 %
Normale	Valeur centrale très probable	$U(X) = 2 \cdot u(X)$
Uniforme	Répartition équiprobable	$U(X) = \sqrt{3} \cdot u(X)$

Composition des incertitudes

Lorsque la mesure de X s'accompagne de plusieurs erreurs indépendantes, les incertitudes-types s'ajoutent de façon quadratique. Ainsi, en notant $X = X_{\text{vraie}} + a + b$

avec a et b erreurs indépendantes, il vient :

$$u(X)^2 = u(a)^2 + u(b)^2$$

Une application importante de ce résultat est rencontrée dans le cas de l'incertitude-type accompagnant la mesure d'un volume équivalent $v_{\text{éq}}$ au cours d'un titrage unique. L'opérateur commet plusieurs erreurs indépendantes : erreur liée à la méthode de détection du point équivalent et erreur instrumentale liée au volume délivré par la burette. Ainsi :

$$u(v_{\text{éq}})^2 = u(\text{lecture})^2 + u(\text{burette})^2 + u(\text{méthode})^2 + \dots$$

i Remarque

Nous accepterons dans la suite d'évaluer une incertitude-type de l'ordre de $u(v_{\text{éq}}) = 0,05 \text{ mL}$ ou $0,1 \text{ mL}$ suivant le type de burette utilisé. Cette façon de procéder est fréquente en chimie des solutions car la réalisation de plusieurs mesures pour arriver à une distribution statistique est chronophage.

Dans le cas d'une grandeur X exprimée en fonction de deux grandeurs Y et Z , il est possible d'exprimer l'incertitude-type sur X en fonction des incertitudes-types sur Y et Z :

— si $X = Y + Z$ ou $X = Y - Z$:

$$u(X) = \sqrt{u(Y)^2 + u(Z)^2};$$

— si $X = \gamma Y$:

$$u(X) = |\gamma| u(Y);$$

— si $X = \frac{Y}{Z}$ ou $X = YZ$:

$$\frac{u(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2};$$

— si $X = \gamma YZ$ ou $X = \gamma \frac{Y}{Z}$:

$$\frac{u(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2}.$$

Méthode Monte-Carlo

Une méthode alternative s'applique à toutes les situations pour lesquelles la relation entre X et les grandeurs d'entrée est trop complexe pour utiliser la composition des incertitudes. Cette méthode consiste à programmer en langage Python un algorithme qui exécute un très grand nombre de fois (en pratique 100 000) le calcul de la grandeur de sortie en utilisant chaque valeur des grandeurs d'entrée tirée au hasard selon une loi de probabilité déterminée (normale ou uniforme) autour d'une grandeur moyenne correspondant à la grandeur connue, avec une incertitude-type connue. Le programme tire ainsi au sort l'ensemble des résultats pour X . On dresse alors sous forme d'un histogramme le résultat de la distribution de la grandeur de sortie et on estime l'écart-type de la distribution, lequel estime l'incertitude-type sur la grandeur de sortie. Cette méthode sera illustrée en TP.

Écriture du résultat et comparaison à une valeur de référence

Pour l'écriture d'un résultat, l'incertitude-type est généralement arrondie en conservant un ou deux chiffres significatifs (deux chiffres est la recommandation du guide pour l'expression de l'incertitude de mesure). Lors de titrages dans une salle de TP de lycée, l'incertitude-type sur une concentration sera souvent limitée à un chiffre significatif lorsque l'objectif n'est pas de comparer à une valeur de référence. Par exemple, une concentration peut être annoncée sous la forme :

$$c_0 = (1,10 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ou} \quad (1,100 \pm 0,050) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour apprécier la qualité d'une mesure expérimentale fournit X = X_{exp}, on peut calculer l'incertitude relative :

$$\frac{u(X)}{X_{\text{exp}}}.$$

Plus l'incertitude relative est faible, plus la mesure est précise.

Pour comparer une valeur mesurée expérimentalement X_{exp} avec une valeur de référence $X_{\text{réf}}$, on calcule le quotient :

$$z = \frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{réf}}|}{u(X)}.$$

Ce quotient est le *z-score*. Plus z est faible et plus la mesure est compatible avec la valeur de référence. Une valeur seuil $z = 2$ est communément admise. Lorsque l'objectif de l'expérience est une comparaison de résultat avec une valeur de référence, une incertitude-type exprimée avec deux chiffres significatifs peut être utile.

4.3 Détermination du volume équivalent

Un titrage acido-basique est un titrage direct qui met en jeu une réaction de titrage de type acido-basique. 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.

i Remarque

La pH-métrie est un cas particulier de potentiométrie : un pH-mètre mesure en réalité la différence de potentiel entre deux électrodes. Ces deux électrodes sont une électrode de référence (de potentiel constant) et une électrode dont le potentiel E est sensible à la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (électrode de verre). Une valeur du pH est fournie par l'appareil grâce à un étalonnage.

En effet, il existe une relation affine entre la différence de potentiel mesurée et le pH de la solution considérée :

$$\Delta E = a + b \text{ pH}$$

(a et b sont des grandeurs déterminées par étalonnage de l'appareil avec des solutions de pH connus).

Une **électrode de verre** est elle-même constituée d'une électrode de référence plongeant dans une solution de pH fixé : électrode $\text{Ag}(\text{s})/\text{AgCl}(\text{s})$ 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 9).



FIGURE 9 – Photo d'une électrode de verre

4.4 Titrage acide fort / base forte

Position de l'équivalence On considère le titrage d'une solution d'acide fort (acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ ou acide nitrique $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$) contenu dans un bêcher, à la concentration c_1 et de volume v_0 . Le réactif titrant (contenu dans la burette) est de la soude (Na^+HO^-) à la concentration c . Lors du titrage, le bêcher 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 :

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

Incertitude Nous avons indiqué précédemment l'existence d'une incertitude-type portant sur la mesure du volume équivalent $v_{\text{éq}}$. L'incertitude-type relative à la concentration c_1 s'écrit :

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

Exemple d'application numérique Nous étudions le titrage d'une solution d'ions H_3O^+ (volume $v_0 = 10,00 \text{ mL}$, incertitude-type $u(v_0) = 0,02 \text{ mL}$) par la soude Na^+HO^- (concentration $c = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, incertitude-type $u(c) = 0,01 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). On mesure le volume équivalent $v_{\text{éq}} = 10,0 \text{ mL}$ en prenant l'incertitude-type $u(v_{\text{éq}}) = 0,1 \text{ mL}$. On calcule ainsi $c_1 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec une incertitude-type égale à $u(c_1) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La somme des carrés, présente dans la racine carrée du calcul de l'incertitude-type, permet de comparer les différentes contributions à l'incertitude-type. On observe que l'essentiel de l'incertitude portant sur la valeur de la concentration c_1 provient de l'incertitude sur la mesure du volume équivalent.

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 :

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

- $0 < v < v_{\text{éq}}$:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{c_1v_0 - cv}{v_0 + v}\right) = -\log\left(\frac{c(v_{\text{éq}} - v)}{v_0 + v}\right)$$

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 :

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

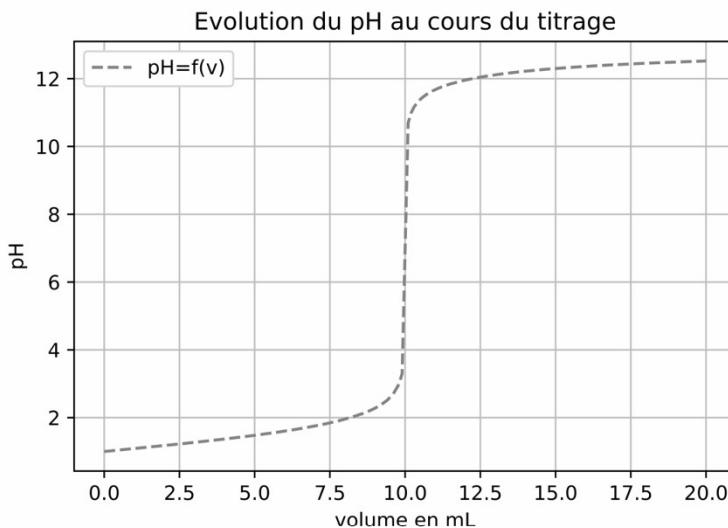
Il s'agit dans ce cas d'une courbe de pente décroissante.

i Remarque

La pente étant croissante avant l'équivalence et décroissante après, elle est par conséquent maximale à l'équivalence. Il s'agit donc du bon critère pour repérer expérimentalement la position de l'équivalence.

Par ailleurs, notons qu'au point équivalent du titrage d'un acide fort par une base forte, on mesure $\text{pH} = 7,0$.

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.

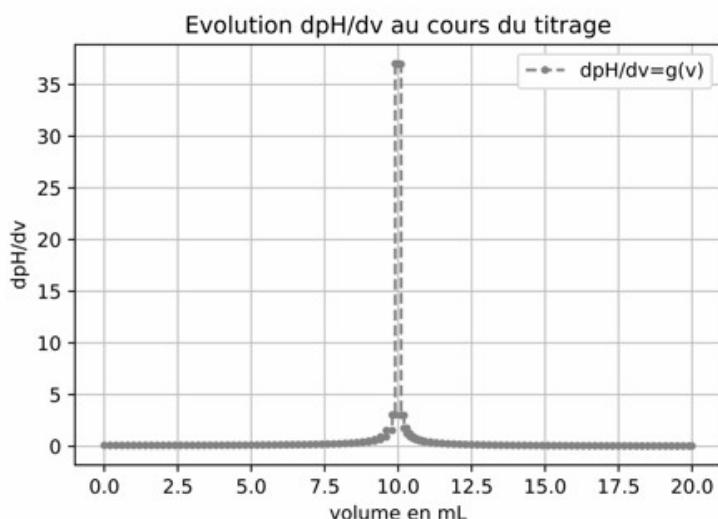
def derivation(v, pH): # On définit la fonction de dérivation.
vbis, D = [], [] # On crée deux listes qui contiendront le volume et
# la dérivée pour le volume correspondant.
for i in range(1, len(v) - 1):
d = (pH[i+1] - pH[i-1]) / (v[i+1] - v[i-1])
vbis.append(v[i])
D.append(d)
return vbis, D

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 HIn/In^- dont les formes HIn et In^- présentent des couleurs différentes détectables même en très faibles concentrations. Le diagramme de prédominance de l'indicateur coloré 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.

Indicateur coloré	Couleur de l'acide	Couleur de la base	Zone de virage
Bleu de bromophénol	jaune	violet	3,0 – 4,6
Hélianthine	rouge	jaune	3,1 – 4,4
Vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,9 – 5,5
Rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2 – 6,2
Rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2 – 6,8
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,1 – 7,6
Rouge de crésol	jaune	rouge	7,2 – 8,8
Phénolphthaléine	incolore	rose	8,1 – 10,0

Table 10.1 – Indicateurs colorés d'usage courant et leur zone de virage

La mise en évidence du point équivalent par utilisation d'un indicateur coloré est une bonne méthode lorsque l'indicateur coloré est bien choisi, ce qui suppose de connaître le (ou les) $\text{p}K_A$ de l'espèce (ou des espèces) titrée(s), et donc en général leur nature chimique. Ainsi le bleu de bromothymol peut être utilisé pour le titrage acide fort/base forte.

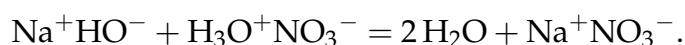
4.4.2 Titrage conductimétrique

Le titrage peut être suivi par conductimétrie : l'évolution de la conductivité σ 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 (Na^+ et 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 :

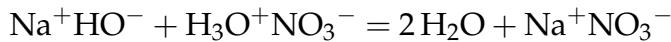


Il est possible d'établir les expressions $\sigma = f(v)$ au cours du titrage. Nous rappelons que la conductivité σ s'exprime à l'aide de la loi de Kohlrausch :

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

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 $v > v_{\text{éq}}$:



	Na^+	HO^-	H_3O^+	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 Na^+ remplacent des ions oxonium H_3O^+ , la conductivité σ s'exprime par :

$$\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-}^0 \frac{c_1v_0}{v_0 + v} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \frac{c_1v_0 - cv}{v_0 + v} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{cv}{v_0 + v}.$$

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

$$\sigma = \lambda_{\text{NO}_3^-}^0 \frac{c_1v_0}{v_0 + v} + \lambda_{\text{HO}^-}^0 \frac{cv - c_1v_0}{v_0 + v} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{cv}{v_0 + v}.$$

Remarque

Il est plus pratique de manipuler des relations affines lorsque ceci est possible. Pour cette raison, les conditions expérimentales sont souvent choisies de façon à pouvoir négliger le facteur de dilution provoqué par l'ajout de base : $v_0 + v \approx v_0$ implique alors que les deux évolutions $\sigma = f(v)$ sont des portions de droites. Si la dilution n'est pas négligeable, c'est traditionnellement l'évolution de :

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

qui est tracée. La grandeur σ' est qualifiée de conductivité corrigée du facteur de dilution ou encore de conductivité corrigée.

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 Na^+HO^- (concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

L'équivalence est repérée par la rupture de pente :

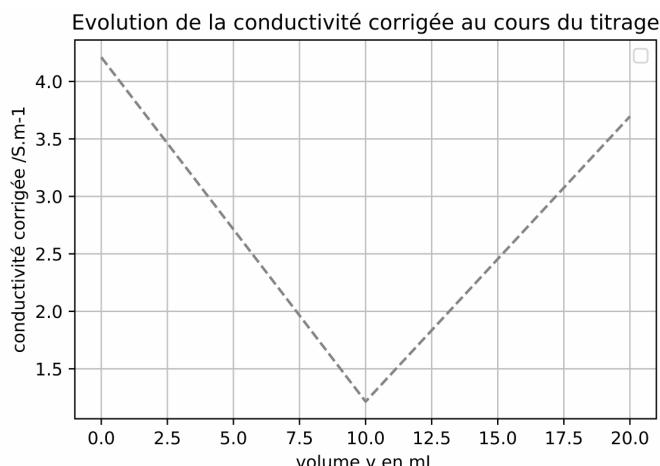


FIGURE 10 – Évolution $\sigma = f(v)$

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.

Remarque

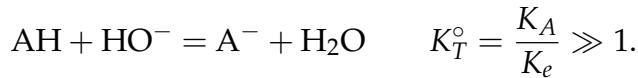
Notons qu'il est possible de prévoir qualitativement ces évolutions. Avant l'équivalence les ions Na^+ remplacent les ions oxonium H_3O^+ dans le bêcher (la solution reste électriquement neutre). La conductivité décroît car les ions Na^+ sont moins conducteurs que les ions oxonium H_3O^+ ($\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$ est la valeur la plus forte rencontrée en solution aqueuse). Après l'équivalence la conductivité augmente car les ions Na^+ et HO^- sont ajoutés en excès.

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 bêcher (volume v_0 et concentration c_1). Le réactif titrant (contenu dans la burette) est la soude (Na^+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° :



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⁻ (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 bécher contient la base A^- , 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^+HO^- (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 :

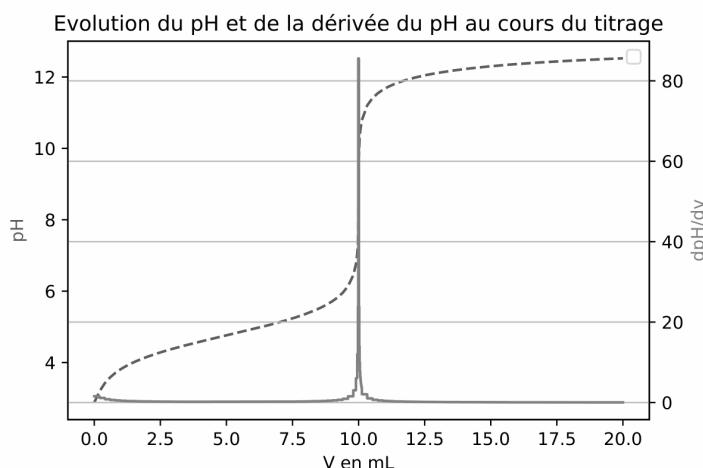


FIGURE 11 – Évolution $\text{pH} = f(v)$

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° 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 :

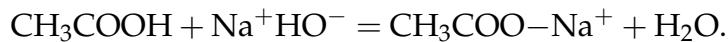
- le pH varie peu et ne dépend pas de la dilution;
- le point de demi-équivalence est point de symétrie et point d'inflexion. Il s'agit d'une propriété de la fonction :

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

- 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 $v > v_{\text{éq}}$:

	Na^+	HO^-	CH_3COOH	CH_3COO^-
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 CH_3COO^- et les ions sodium 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 Na^+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 Na^+HO^- (concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), l'évolution observée est présentée à la figure 10.21.

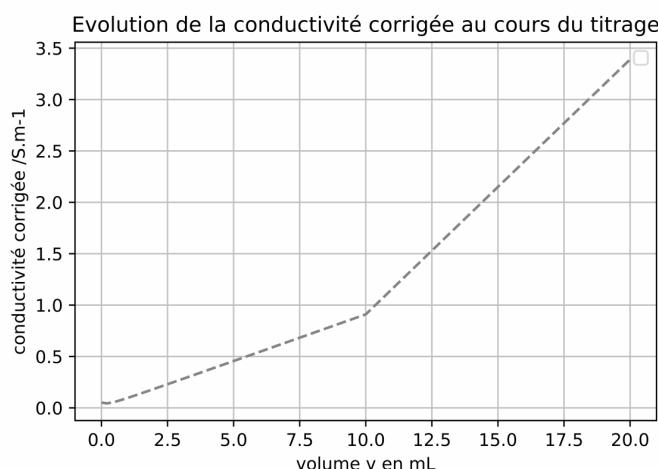


FIGURE 12 – Évolution $\sigma = f(v)$

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 β 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 β).

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 :

$$dc_B = \frac{cv_{\text{éq}}}{V_{\text{total}}} dx \quad \text{et} \quad dpH = \frac{1}{\ln 10} \frac{dx}{x(1-x)}.$$

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 :

$$\beta' = \left| \frac{dc_A}{dpH} \right|$$

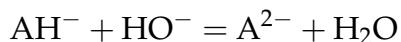
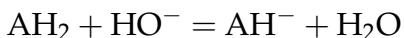
où dc_A est la variation infinitésimale de concentration en acide provoquant la variation infinitésimale de pH notée dpH . Le résultat est évidemment le même que celui démontré précédemment : le pouvoir tampon est maximal pour un mélange équimolaire acide/base conjuguée.

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

Titrages successifs / simultanés Face à un polyacide ou bien un mélange d'acides (ou face à une polybase, un mélange de bases), il est important de savoir si les différentes espèces vont être titrées successivement (un saut de pH par titrage d'espèce) ou bien simultanément (un saut de pH correspond au titrage de plusieurs espèces).

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 AH_2 (de pK_{A1} et pK_{A2}). Au cours de l'ajout de titrant (ions hydroxyde HO^-), les espèces AH^- et 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 :

$$[AH_2] \approx \frac{1}{100}[AH^-] \quad \text{et} \quad [A^{2-}] < \frac{1}{100}[AH^-].$$

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

$$\frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{[AH^-][AH^-]}{[AH_2][A^{2-}]} > 10^4.$$

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).

Notons que le critère présenté ici peut être assoupli suivant les situations : la détection d'une équivalence dépend aussi de la valeur des concentrations en substances titrées. Des courbes simulant numériquement le titrage et présentant conjointement les évolutions $\text{pH} = f(v)$ et la répartition des différentes espèces acido-basiques au cours du titrage peuvent aider l'interprétation. 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.

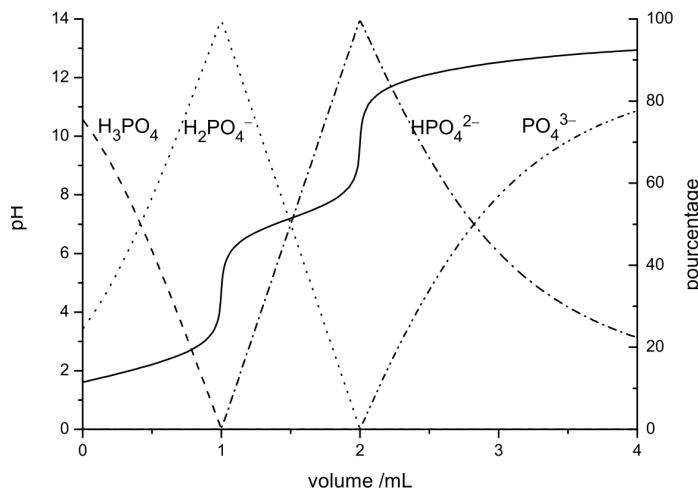
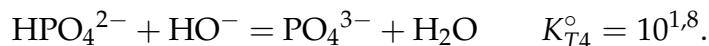
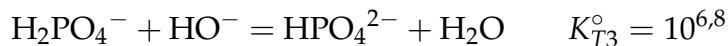
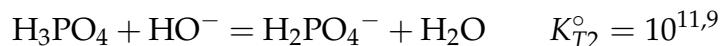


FIGURE 13 – Titrage de l'acide phosphorique

La répartition des espèces montre que le titrage des espèces H_3PO_4 et H_2PO_4^- est successif. Le pH initial est égal à 1,55 : les formes H_3PO_4 et H_2PO_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 $v_{\text{éq1}} = 1 \text{ mL}$) correspond au titrage simultané des ions H_3O^+ (provenant de la dissociation de l'acide phosphorique) et de l'espèce H_3PO_4 . La relation à l'équivalence s'écrit :

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

et donc :

$$c_1 v_0 = c v_{\text{éq1}}.$$

- Le deuxième saut de pH (pour un volume $v_{\text{éq}2} = 2 \text{ mL}$) est associé au titrage de l'espèce H_2PO_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 H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} puis 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 H_3PO_4 et H_2PO_4^- sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces H_3PO_4 et H_2PO_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.

Exemple 2 : inversion burette/bécher Envisageons désormais le titrage de la soude par l'acide phosphorique H_3PO_4 situé dans la burette. Il s'agit d'un problème plus complexe. Le milieu est initialement basique, le pH diminue au cours du titrage (ajout d'acide). Nous présentons la simulation du titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium (volume $v_0 = 10 \text{ mL}$, concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 (concentration $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées à la figure 10.23.

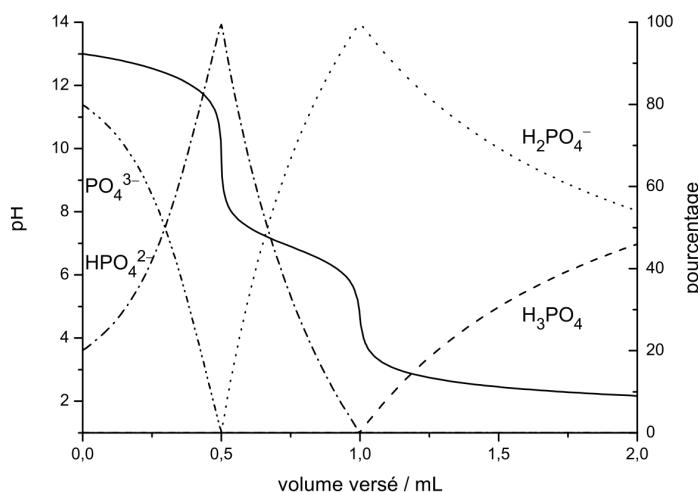
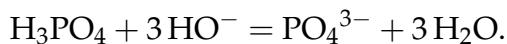
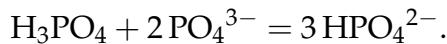


FIGURE 14 – Titrage d'une solution d'ions HO^- par l'acide phosphorique H_3PO_4

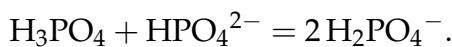
La répartition des espèces montre qu'il faut envisager une première réaction de titrage qui formera l'ion phosphate PO_4^{3-} :



La solution contient alors des ions PO_4^{3-} , l'ajout d'acide phosphorique H_3PO_4 est poursuivi. La deuxième réaction de titrage doit former l'espèce HPO_4^{2-} :



La solution contient alors l'espèce HPO_4^{2-} qui pourra réagir avec l'acide H_3PO_4 versé et fournir l'ion H_2PO_4^- selon une troisième réaction de titrage :



Les courbes simulées montrent que les deux premières réactions engendrent un seul et même saut de pH (réactions simultanées).

Exemple 3 : titrage d'une solution d'acide tartrique Nous présentons la simulation du titrage d'une solution d'acide tartrique noté H_2T (volume $v_0 = 10 \text{ mL}$, concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par une solution d'hydroxyde de sodium (concentration $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées à la figure 10.24.

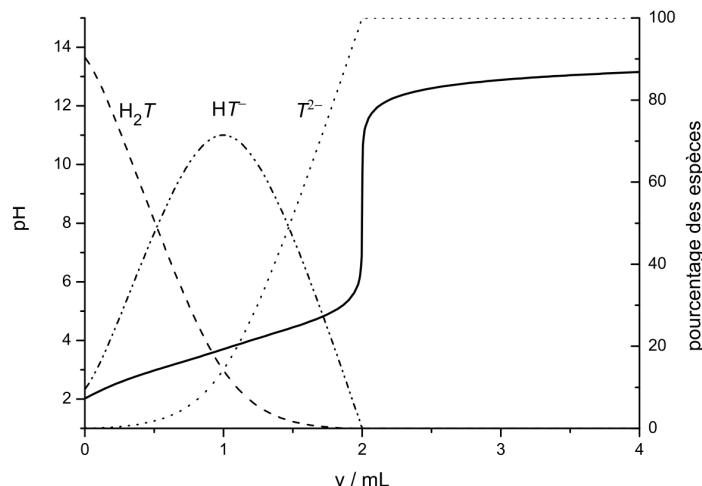
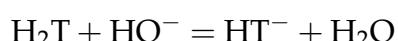


FIGURE 15 – Titrage d'une solution d'acide tartrique

Il s'agit d'un exemple de titrage simultané de deux acidités. Les réactions de titrage sont :



Un saut de pH est rencontré à la fin de l'ensemble des phénomènes acido-basiques. La relation à l'équivalence (repérée par le saut de pH) s'écrit :

$$2c_1v_0 = cv_{\text{éq}}.$$

Là encore, 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 tartrique. Lorsque les pourcentages en forme H_2T et en forme HT^- sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces H_2T et HT^- pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}}(\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-).$$

Il suffit de lire sur la courbe correspondant au pH de la solution la valeur observée pour le volume de titrant ajouté préalablement repéré. De la même façon il est possible de déterminer la valeur de $\text{p}K_{\text{A}}(\text{HT}^-/\text{T}^{2-})$.

Application numérique :

$$\text{p}K_{\text{A}}(\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-) = 3,0; \quad \text{p}K_{\text{A}}(\text{HT}^-/\text{T}^{2-}) = 4,5.$$

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

Exemple 4 : titrage du mélange acide sulfurique/acide acétique Nous présentons la simulation du titrage d'une solution mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique (volume $v_0 = 10 \text{ mL}$, concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide sulfurique et en acide acétique) par une solution d'hydroxyde de sodium (concentration $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). L'évolution du pH au cours de l'ajout, ainsi que la répartition des différentes espèces rencontrées sont indiquées (pourcentage en espèce issue de l'acide sulfurique ou pourcentage en espèce issue de l'acide acétique) à la figure 10.25.

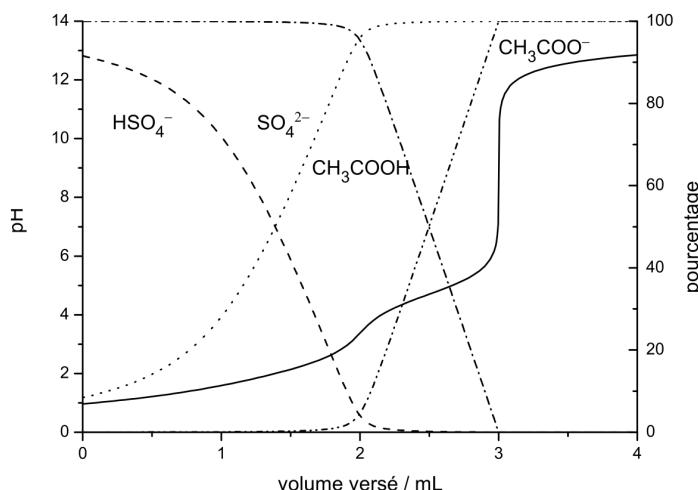
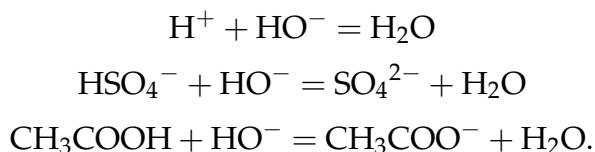


FIGURE 16 – Titrage du mélange acide sulfurique/acide acétique

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide présentant une première acidité forte et une deuxième acidité faible. L'acide acétique CH_3COOH est un monoacide faible. Les réactions de titrage s'écrivent :



Il s'agit d'un exemple de titrage simultané de deux premières acidités, avec un titrage successif de la troisième acidité (celle de l'acide acétique). La relation à la première équivalence (repérée par le premier saut de pH) s'écrit :

$$2c_1v_0 = cv_{\text{éq1}}.$$

La relation à la deuxième équivalence (repérée par le deuxième saut de pH) s'écrit :

$$c_1v_0 = c(v_{\text{éq2}} - v_{\text{éq1}}).$$

Là encore, 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 sulfurique et de l'acide acétique. Lorsque les pourcentages en forme HSO_4^- et en forme SO_4^{2-} sont égaux (croisement des courbes de répartition des espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} pour un volume de titrant ajouté repérable), il vient :

$$\text{pH} = \text{p}K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}).$$

Il suffit de lire sur la courbe correspondant au pH de la solution la valeur observée pour le volume de titrant ajouté préalablement repéré. De la même façon il est possible de déterminer la valeur de $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

Application numérique :

$$\text{p}K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0; \quad \text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8.$$

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