
Préparation aux Olympiades Internationales de Chimie 2021-2022

Réaction acido-basiques

Vincent Dardun vincent.dardun@univ-lyon1.fr

Table des matières

1	Equilibres acido-basiques	2
1.1	Quelques définitions	2
1.2	Couples de l'eau et constante d'équilibre	2
1.3	Définitions du pH	3
1.4	Mesure du pH	3
2	Force d'une espèce acido-basique	5
2.1	Notion d'acide ou de base fort(e)/faible	5
2.2	Exemples d'acides et de bases courantes	5
2.3	Force relative : calcul d'une constante d'acidité	6
2.4	Echelle d'acidité	7
2.5	Effet nivelant du solvant	8
3	Diagramme de prédominance et prévisions des réactions acido-basique	8
4	Détermination des concentrations et du pH d'une solution aqueuse	9
4.1	Méthode de la réaction prépondérante	9
4.2	Etat final à l'équilibre	11
5	Titrages	12
5.1	Généralités	12
5.2	Différents types de suivi souvent complémentaires	13
5.2.1	Suivi pH-métrique	13
5.2.2	Suivi conductimétrique	14
5.2.3	Suivi colorimétrique	15
5.3	Dosages simultanés / successifs	16

Introduction

Ce cours est destiné aux élèves du Lycée du Parc de Lyon dans le cadre de la préparation des Olympiades Internationales de Chimie 2021-2022.

Aucun cours n'est construit à partir de rien. C'est pourquoi on mentionne que cette partie du programme a été librement inspirée des préparations des années antérieures de Nicolas Bolik-Coulon de l'ENS Paris, de Lilian Guillemeney de l'ENS de Lyon, et de Bruno Fosset du lycée Henri IV (Chimie Tout-en-Un PCSI chez Dunod).

1 Equilibres acido-basiques

1.1 Quelques définitions

On distingue plusieurs types d'acido-basicités, parmi elles les plus couramment utilisées sont la théorie de Brønsted-Lowry (1923) et la théorie de Lewis (la même année) mais cette dernière ne sera pas discuté ici. Il existe aussi une acidité dite d'Arrhénius (1884) où les acides produisent des ions hydronium (H^+ en solution, et que les bases produisent des ions hydroxyde HO^- en solution.

Selon la théorie de Brønsted :

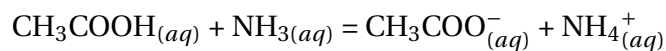
- un acide est une espèce chimique (molécule ou ion) susceptible de céder un proton.
- une base est une espèce chimique (molécule ou ion) susceptible de capter un proton.

A tout acide, on peut associer une base dite conjuguée par sa déprotonation et réciproquement. Les deux espèces forment un couple acido-basique, noté donneur de proton/accepteur de proton donc acide/base (et toujours dans ce sens d'écriture).

Cependant, une espèce chimique peut être capable d'accepter et de recevoir un proton : c'est un ampholyte ou une espèce amphotère (amphotère est un adjectif). Cette espèce appartient donc à deux couples acido-basiques et peut jouer le rôle d'acide et de base.

Si un espèce peut céder (respectivement capter) plusieurs protons, elle est considérée comme un polyacide (respectivement polybase).

Puisqu'il existe des espèces capables de céder un ou plusieurs protons et d'autres capables d'en capter, on définit une réaction acido-basique comme un transfert de proton entre un donneur (acide) et un accepteur (base). Si on prend l'exemple de l'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac qui est un gaz) et l'acide éthanoïque :



On peut voir cette réaction de constante d'équilibre $K=10^{4,5}$ à $25^\circ C$ et correspondant à la somme des demi-équations : $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$ ainsi que $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ Deux couples acido-basiques sont alors impliqués, les couples CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3 .

1.2 Couples de l'eau et constante d'équilibre

L'eau est un ampholyte, sa base conjuguée est l'ion hydroxyde HO^- tandis que son acide conjugué est l'ion oxonium H_3O^+ (l'ion H^+ n'existe pas en solution aqueuse).

Puisque l'eau est le solvant, une solution aqueuse est le siège d'un équilibre chimique nommé équilibre d'autoprotolyse de l'eau avec une constante d'équilibre notée K_e :



L'eau étant le solvant, son activité est égale à 1. La constante d'équilibre K_e est appelée produit ionique de l'eau et vaut 10^{-14} à $25^\circ C$.

On introduit aussi le cologarithme décimal $pK_e = -\log(K_e) = 14$, ce qui évite l'utilisation de puissance.

Si on assimile les activités aux concentrations et que l'on considère l'eau pure, on obtient donc $[H_3O^+]_{eq}=[HO^-]_{eq}$ donc $[H_3O^+]_{eq}=[HO^-]_{eq}=c^\circ \sqrt{K_e}=10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En réalité, l'activité est proportionnelle à la concentration mais ceci ne sera pas abordé dans le présent cours.

Une conséquence de cet équilibre est la conductivité non nulle de l'eau causée par l'existence d'une faible concentration d'ions oxoniums et hydroxydes de $\sigma = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (toujours à 25°C). Ce fait a été identifié par Kohlrausch qui a découvert que l'eau même purifiée précautionneusement conduisait toujours l'électricité.

1.3 Définitions du pH

La définition du potentiel hydrogène a été établie par Sørensen en 1909 pour mesurer l'acidité d'une solution.

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log\left(\gamma \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right) \text{ avec } \gamma \text{ le coefficient d'activité adimensionnel}$$

Cependant, accéder à l'activité d'une espèce en solution est difficile. Pour une solution diluée on peut écrire :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$$

La concentration standard est importante dans l'écriture même si le calcul donne la même chose, simplement pour une question d'homogénéité du logarithme, qui donne un nombre adimensionnel à partir d'un argument lui-même sans dimension.

Le pH d'une solution aqueuse est compris entre 0 et 14 pour les concentrations usuelles. Une solution aqueuse est dite neutre si $\text{pH}=7$, c'est le cas de l'eau pure avec $[\text{H}_3\text{O}^+]=[\text{HO}^-]$. Une solution aqueuse est dite acide (respectivement basique) si le pH de celle-ci est inférieur (respectivement supérieur) à 7.

Il est aussi possible de définir le pOH d'une solution comme étant l'opposé du cologarithme de l'activité des ions hydroxydes $\text{pOH} = -\log(a(\text{HO}^-))$. Cependant, la concentrations des ions oxoniums et hydroxydes ne sont pas indépendantes, elles sont reliés par le produit ionique de l'eau.

$$K_e = a(\text{HO}^-) \times a(\text{H}_3\text{O}^+). \text{ Donc, on obtient } \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14 \text{ dans les conditions standard (peu être considéré comme invariable).}$$

Cette équation sera redémontrée plus tard, comme étant vraie quelque soit le couple considéré.

1.4 Mesure du pH

La mesure du pH d'une solution se fait au moyen de deux électrodes. On notera qu'une électrode est l'association d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique. Ce système comporte une électrode de référence et une électrode spécifique aux protons. Les deux parties doivent être trempées dans la même solution dont on veut déterminer le pH.

Cette dernière est composée d'une bulbe en verre dans lequel se trouve un fil électrique d'argent recouvert de chlorure d'argent lui-même plongé dans une solution d'acide chlorhydrique dont le pH est connu et fixe. Cette électrode est dite *spécifique* car la fine paroi de verre du bulbe est sensible à la concentration d'une espèce particulière, les ions oxoniums.

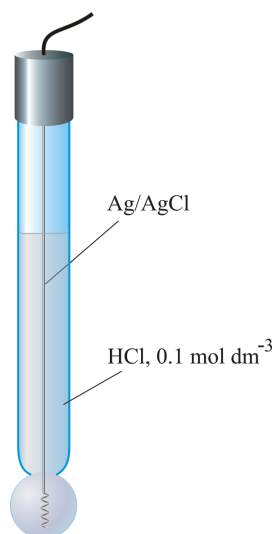


FIGURE 1 – Schéma d'une électrode de verre

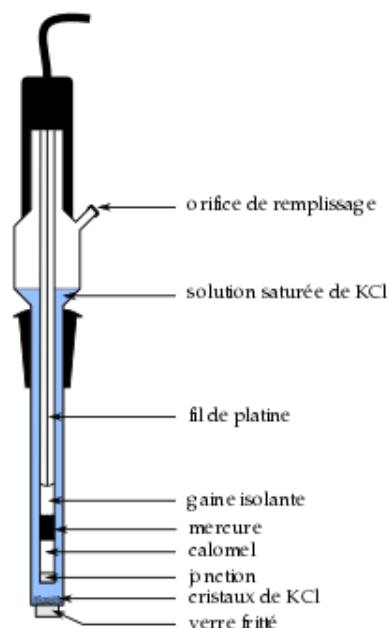


FIGURE 2 – Schéma d'une électrode au calomel saturée

L'électrode de référence est souvent une électrode au calomel saturée (électrode saturée en chlorure de potassium KCl dans lequel est placé du mercure Hg en contact avec du calomel ou chlorure mercurique Hg_2Cl_2).

Les deux électrodes décrites sont reliées à un pH-mètre qui n'est rien de plus qu'un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes. En effet, la pH-métrie est un cas particulier de potentiométrie. On peut ensuite corréler la différence de potentiel avec le pH par la relation affine $\Delta E = a \times pH + b$. Les deux paramètres a et b dépendent de l'appareillage et de la température et qui sont déterminés avant toute mesure par un étalonnage avec des solutions de pH connus.

Ces solutions sont en fait ce que l'on appelle de solutions tampon. Leur pH n'est pas modifié par une dilution modérée ou par un ajout modeste de base ou d'acide. Elles sont très utilisées pour fixer le pH d'une solution pour des études biologiques, ou bien pour avoir un pH stable malgré les réactions qui peuvent se produire dans le milieu. Elles sont couramment préparées en utilisant une solution équimolaire d'acide faible et de sa base conjuguée. En effet, on a : $AH + A^- = A^- + AH$.

En calculant le pH de la solution on obtient la relation :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{a(A^-)}{a(AH)}\right)$$

Il est plus visible que le pH ne dépend pas des quantités d'acide et le base si ces composés sont introduits en proportion équimolaire.

2 Force d'une espèce acido-basique

2.1 Notion d'acide ou de base fort(e)/faible

Un acide est dit fort si sa réaction avec l'eau est quantitative, c'est-à-dire qu'il forme autant d'ions oxoniums que la quantité introduite d'acide. La base conjuguée d'une telle espèce est dite base indifférente.

Par cette définition, l'ion oxonium est donc l'espèce la plus acide qui puisse exister dans l'eau. Tous les acides forts ont par conséquent le même comportement assimilé dans le milieu.

Une base est dite forte si sa réaction avec l'eau est quantitative, c'est-à-dire qu'elle forme autant d'ions hydroxyde que la quantité introduite de base. L'acide conjugué d'une telle espèce est dit acide indifférent.

Par cette définition, l'ion hydroxyde est donc l'espèce la plus basique qui puisse exister dans l'eau. Toutes les bases fortes ont par conséquent le même comportement assimilé dans le milieu.

Un acide est dit faible si sa réaction avec l'eau est partielle, c'est-à-dire qu'il y a à l'équilibre une partie de l'acide encore présente et donc non dissociée. La base conjuguée d'une telle espèce est dite base faible.

Une base est dite faible si sa réaction avec l'eau est partielle, c'est-à-dire qu'il y a, à l'équilibre, une partie de la base encore présente et donc non protonée. L'acide conjugué d'une telle espèce est dit acide faible.

2.2 Exemples d'acides et de bases courantes

L'acide chlorhydrique est un acide fort obtenu par dissolution d'un gaz le chlorure d'hydrogène (HCl), dans l'eau. Sa forme dissociée est donc le cation oxonium H_3O^+ et d'un anion indifférent chlorure Cl^- . C'est la vapeur de gaz qui émane d'un flacon qui lui donne son odeur piquante.

L'acide nitrique de formule HNO_3 est un liquide incolore et inodore qui est soluble dans l'eau pour former le cation oxonium H_3O^+ et l'anion nitrate NO_3^- . C'est aussi un oxydant puissant utilisé en gravure sous le nom "d'eau forte". Les solutions de cette acide peuvent être colorées due à la présence d'impuretés.

L'acide sulfurique a pour formule H_2SO_4 est un liquide très visqueux et incolore. C'est un diacide dont la première acidité donne dans l'eau les cations oxonium H_3O^+ et des anions hydrogénéosulfate HSO_4^- (pK_a de -3). le pK_a du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ (hydrogénéosulfate/sulfate) est de 1,9. Très peu d'acides sont considérés comme plus fort que l'acide sulfurique qui est à manipuler avec précautions et éviter le contact avec les produits facilement inflammables (tel que le papier).

L'acide phosphorique, solide cristallin à température ambiante qui a pour formule H_3PO_4 est un triacide qui possède trois acidités faibles en solution aqueuse (acide phosphorique, ion dihydrogénophosphate, ion hydrogénophosphate et ion phosphate). Les oligomères de ces acides ont un rôle clef en biologie (transport de l'énergie, support de l'information génétique et régulation de la synthèse protéique).

La soude ou hydroxyde de sodium est un solide blanc hygroscopique de formule NaOH. En solution aqueuse, cette base forte est totalement dissociée en cation indifférent sodium Na^+ et en anion hydroxyde HO^- . Au quotidien, on en trouve dans les produits d'entretien comme déboucheur de canalisation par exemple. L'hydroxyde de potassium, aussi nommé potasse, a comme formule KOH et est beaucoup plus hygroscopique et déliquescent que son analogue sodé.

L'ammoniac est un gaz incolore et irritant de formule NH_3 . Dissous dans l'eau, c'est une base faible ayant pour acide conjugué l'ammonium NH_4^+ et le pK_a du couple associé est de 9,2. Une solution aqueuse d'ammoniac est appelée ammoniacale.

2.3 Force relative : calcul d'une constante d'acidité

Afin de pouvoir distinguer un acide/base forte ou faible, il est nécessaire de déterminer le milieu d'étude. On se limitera ici aux solutions aqueuses et l'eau servira de référence.

Cas d'un acide fort : composé totalement dissocié dans l'eau. Prenons l'exemple d'un acide fort dans l'eau, le chlorure d'hydrogène HCl : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Espèces	HCl	H_2O	\rightarrow	H_3O^+	Cl^-
Etat initial	0.1 mol	Solvant		0 mol	0 mol
Etat final	0 mol	Solvant		0.1 mol	0.1 mol

Ici, l'exemple a été appliqué à une solution d'acide chlorhydrique, mais il on travaille avec la même quantité d'un autre acide comme l'acide nitrique, et la même quantité d'eau, la quantité finale d'ion oxonium serait identique. Il a été dit précédemment que les ions oxonium sont l'espèce la plus acide que l'on puisse trouver en milieu aqueux. On rappelle que cette espèce est l'acide conjugué de l'eau. Quelque soit l'espèce d'acide fort introduite dans le milieu, on ne pourra pas distinguer la force d'un acide ou d'un autre puisque la réaction de dissociation est quantitative.

Cas d'un acide faible : composé partiellement dissocié dans l'eau. Prenons le cas de l'acide éthanóïque qui réagit sur l'eau : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Espèces	CH_3COOH	H_2O	\rightarrow	H_3O^+	CH_3COO^-
Etat initial	0.1 mol	Solvant		0 mol	0 mol
Etat final	$0.1 - \xi$ mol	Solvant		ξ mol	ξ mol

Il est courant d'utiliser d'autres notations lors de l'utilisation d'un tableau d'avancement comme l'avancement volumique $x = \xi / V$ avec V le volume de la solution, afin de pouvoir utiliser les concentrations en lieu et place des quantités de matière, ainsi que le taux de dissociation $\alpha = \xi / V = x / C_0$.

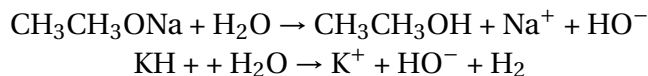
Espèces	CH_3COOH	H_2O	\rightarrow	H_3O^+	CH_3COO^-
Etat initial	$C_0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Solvant		$0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Etat final	$C_0 - x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Solvant		$x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

La constante d'équilibre associée est cet équilibre chimique est notée K_A et appelée constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ et peut être étendue à tout acide. A l'équilibre, les concentrations de chaque espèce peuvent être déterminées grâce à cette constante. En milieu dilué, on peut assimiler les activités aux concentrations, ce qui donne :

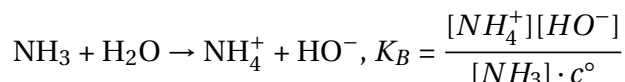
$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot c^\circ} = \frac{x^2}{(C_0 - x) \cdot c^\circ} = \frac{C_0 \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot c^\circ}$$

On remarque grâce à cette relation que plus K_A est grand, donc le pK_A associé est petit, plus α tendra vers 1 donc plus l'acide sera dissocié pour donner sa base conjuguée et un ion oxonium. De manière symétrique, plus un acide sera dilué, plus le taux de dissociation α sera proche de 1 donc il sera dissocié. On appelle cela la **loi de dilution d'Oswald**.

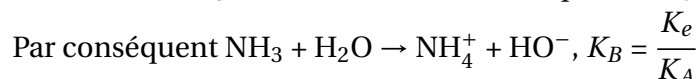
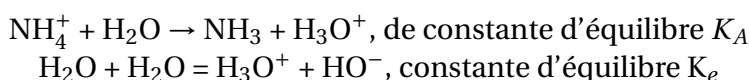
Cas d'une base forte : composé totalement protoné dans l'eau. En milieu aqueux, la base la plus forte est l'ion hydroxyde HO^- . Si on place de l'éthanolate de sodium ou de l'hydrure de potassium dans l'eau (respectivement les couples $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et H^-/H_2), il sera obtenu à l'équilibre uniquement des ions hydroxydes ainsi que les acides indifférents associés.



Cas d'une base faible : composé partiellement protoné dans l'eau. Si on reprend l'exemple de l'ammoniaque dans l'eau on a une protonation partielle en cation ammonium :



La constante d'équilibre de cette réaction est notée K_B et appelée constante de basicité. Cependant, il est courant de parler de constante d'acidité des couples acido-basiques.



La relation démontrée précédemment pour les couples de l'eau peut être généralisée à tout couple acido-basique. Par conséquent, on pourra retenir :

Relation entre les différentes constantes : $K_A \cdot K_B = K_e$ ou $\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_e$

Il a été remarqué que plus l'acide est fort, plus le $\text{p}K_A$ du couple associé est petit. Cela est applicable au cas des bases, plus le $\text{p}K_A$ est grand plus la base est forte. Pour une réaction acido-basique, la réaction est thermodynamiquement favorisée lors de la consommation de l'acide le plus fort avec la base la plus forte.

2.4 Echelle d'acidité

Depuis le départ, on parle d'acide ou de base forte/faible. Mais ces espèces n'ont pas toutes les mêmes propriétés acido-basiques et pour le chimiste, il est nécessaire de pouvoir les classer afin d'évaluer d'un coup d'oeil leur réactivité.

On dit qu'un acide (resp. une base) est d'autant plus fort (resp. forte) qu'il cède (resp. capte) facilement un proton. Plus l'équilibre des réactions ci-dessous est déplacé dans le sens direct (de gauche à droite), plus l'acide ou la base est considéré comme fort/e. Dans un solvant, le paroxysme de ce phénomène est trouvé dans le cas d'un acide ou d'une base forte.

La force d'un acide (resp. d'une base) peut alors être appréhendée grâce à la valeur de la constante d'acidité (resp. de basicité) de la réaction de dissociation (resp. de protonation). Donc plus le $\text{p}K_A$ d'un couple est faible (donc K_a est élevé) plus l'acide correspondant est fort et la base conjuguée est faible. De manière symétrique, plus le $\text{p}K_A$ d'un couple est élevé donc le $\text{p}K_B$ faible, plus la base est forte et l'acide correspondant faible.

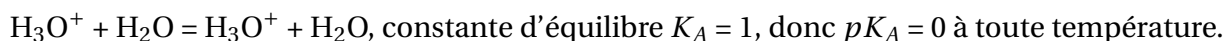
Pour éviter de raisonner en termes de constante d'acidité et de basicité selon l'interlocuteur, il a été décidé de travailler uniquement avec une échelle de $\text{p}K_A$ dite échelle d'acidité comme présenté ci-dessus. Sur un axe ascendant, on dispose arbitrairement les bases à gauche de l'axe et les acides à droite, selon la valeurs de $\text{p}K_A$ du couple considéré.

	pKa à 25 °C	
C ₂ H ₅ O ⁻	15,9	C ₂ H ₅ OH
HO ⁻	14	H ₂ O
CO ₃ ⁻	10,3	HCO ₃ ⁻
NH ₃	9,2	NH ₄ ⁺
HCO ₃ ⁻	6,35	CO ₂ , H ₂ O
CH ₃ COO ⁻	4,8	CH ₃ COOH
HCOO ⁻	3,7	HCOOH
H ₂ O	0	H ₃ O ⁺
NO ₃ ⁻	-1,8	HNO ₃
Cl ⁻	-6,3	HCl

2.5 Effet nivelant du solvant

Le choix du solvant utilisé n'est pas anodin et a un grand impact sur l'échelle des pK_A . On dit que le solvant a un effet dit nivelant.

Concernant les espèces acides, l'espèce la plus acide en milieu aqueux est l'ion oxonium H₃O⁺ par le couple H₃O⁺/H₂O selon l'équation :



De même concernant les bases, l'espèce la plus basique en solution aqueuse est l'ion hydroxyde HO⁻ par le couple H₂O/HO⁻ selon l'équation :



Dans l'eau, pour des solutions diluées, l'échelle d'acidité est comprise entre 0 et 14 à 25 °C, et seul le pK_A des couples entre ces deux valeurs peuvent être déterminés dans l'eau, c'est-à-dire uniquement pour les couples acide faible / base faible.

3 Diagramme de prédominance et prévisions des réactions acido-basique

Un diagramme de prédominance permet grâce à un schéma de savoir quelle espèce acido-basique est majoritaire dans le milieu considéré à un pH donné. On rappelle qu'une réaction acido-basique met en jeu deux partenaires dans l'échange d'un proton, un donneur et un accepteur.

En réutilisant la définition du pH et de la constante d'acidité, on obtient :

$$pH = -\log([H_3O^+]) = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

Selon cette équation si le pH est supérieur au pKa du couple alors l'espèce basique est majoritaire (argument du logarithme positif implique celui-ci plus grand que 1). Inversement, si le pH

est inférieur au pK_A du couple, alors c'est l'espèce acide qui est majoritaire.

Cependant, cela ne nous renseigne pas précisément si l'espèce acide ou basique est très majoritaire par rapport à sa base conjuguée. Pour cela, on définit qu'une espèce est prédominante si sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle des autres composants que l'on considèrera comme négligeables.

Après calcul pour le logarithme décimal, on obtient que l'espèce acide est prédominante et que $pH \leq pK_A - 1$. De manière symétrique, l'espèce basique est considérée comme prédominante et que $pH \geq pK_A + 1$. Dans cette intervalle, les formes acides et basiques ne peuvent pas être négligées.

Grâce aux outils établis, il est maintenant possible de comprendre les réactions acido-basiques ainsi que de prévoir le sens de la réaction.

4 Détermination des concentrations et du pH d'une solution aqueuse

4.1 Méthode de la réaction prépondérante

On rappelle qu'une réaction acido-basique est un échange de protons entre deux partenaires réactionnels, et que la base la plus forte réagit avec l'acide le plus fort dans le milieu. Repartons de l'échelle d'acidité.

Si on place les espèces en présence dans le milieu, on obtient $A_1^- + A_2H = A_1H + A_2^-$. Pour évaluer quantitativement cette réaction, on calcule la constante d'équilibre associée :

$$K_T^\circ = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_1^-][A_2H]} = \frac{[A_1H]}{[A_1^-][H_3O^+]} \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{A1} - pK_{A2})}$$

Donc si le pK_A associé à la base de la réaction est supérieur à celui associé à celui de l'acide alors la constante de réaction est supérieure à un et la réaction sera en faveur des produits de la réaction.

Le diagramme de prédominance permet aussi d'arriver à la même conclusion. Si les deux espèces mises en présence ont des domaines de pH disjoints, alors une réaction spontanée a lieu pour produire des espèces qui peuvent coexister sur un domaine conjoint.

Mener une réaction implique que l'on puisse prévoir l'état final de la solution et calculer la concentration de chaque espèce chimique présente dans le milieu. Cependant, cela peut être délicat.

La première méthode est dite analytique en écrivant toutes les réactions chimiques, une constante d'équilibre pour chaque équilibre chimique, la conservation de la charge car l'électroneutralité de la solution doit être respectée, ce qui conduit à l'égalité des charges positives et négatives et enfin la conservation de la matière qui donne chaque espèce peut être sous différentes formes acido-basique. La résolution de ce système d'équation devient très vite extrêmement complexe à résoudre à la main et ne peut être résolu que par des logiciels possédant une importante puissance de calcul.

Cependant, il faut toujours pouvoir prévoir le résultat d'une réaction chimique. Pour cela, une

méthode utilisant quelques approximations va être utilisée, dite méthode de la réaction prépondérante, car basée sur des réactions de constante d'équilibre élevée dites prépondérantes.

Cette réaction prépondérante est la réaction ayant le plus grand avancement volumique. C'est la plupart du temps la réaction de la base la plus forte dans le milieu réagissant avec le meilleur acide, réaction dont la constante d'équilibre est la plus élevée. Il existe deux types de réactions prépondérantes : les réactions quantitatives ($K > 1$) et les équilibres de contrôle ($K < 1$).

Le but est, grâce à des approximations et l'utilisation de systèmes fictifs plus simples, de connaître l'état final. On appelle solution équivalente toute solution conduisant au même état final que le système d'étude initial.

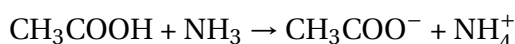
Voici la méthode étape par étape :

- Faire le bilan de toutes les espèces acido-basiques présentes et les placer sur une échelle d'acidité. On les entourera et placera en face l'acide ou la base conjuguée. L'eau ne sera pas oublié car c'est le solvant et elle est présente en grande quantité.
- Proposer la première réaction prépondérante entre la base et l'acide le plus fort en solution. Si cette réaction est quantitative, on prendra comme solution équivalente au système de départ où il y a disparition totale du réactif limitant.
- Pour cette solution équivalente, on cherche une nouvelle réaction prépondérante. Si elle est quantitative, on applique la même méthode que précédemment et donner la nouvelle solution équivalente. Sinon, et ce sera le cas après épuisement de toutes les réactions prépondérantes quantitatives, on aboutit à une réaction prépondérante avec une constante d'équilibre inférieure à 1, qui est l'équilibre de contrôle.
- Cet équilibre de contrôle donne l'état final du système équivalent qui est le même que le système de départ. Le bilan de matière sur cette réaction donne les concentrations des différentes espèces.

Prenons l'exemple de la réaction de l'acide éthanique ($C_0^A = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et d'une solution d'ammoniaque ($C_0^B = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) pour illustrer la méthode.



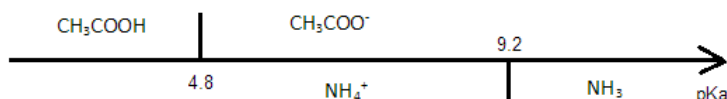
Tout d'abord, on détermine sur une échelle de pK_A les différentes espèces dans le milieu sans oublier l'eau qui est le solvant (figure de gauche ci-dessous) et on détermine la réaction prépondérante qui ici la réaction de l'acide éthanique et l'ammoniaque car c'est la réaction de la base la plus forte sur l'acide le plus fort :



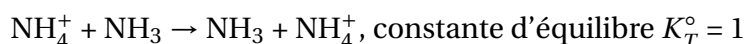
On peut déterminer la constante d'équilibre, qui donne les concentrations des espèces à l'équilibre grâce à la formule déterminée précédemment :

$$K_T^\circ = \frac{[NH_4^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][NH_3]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{A1} - pK_{A2})} = 10^{9.2 - 4.8} = 10^{4.4}$$

On obtient donc une constante qu'équilibre $\gg 1$ donc une réaction très avancée dans le sens direct et donc considérée comme totale, jusqu'à déprotonation complète de l'acide éthanoïque. Ce résultat aurait pu être déduit d'un tracé d'un diagramme de prédominance des deux espèces puisqu'elles sont sur des domaines de prédominance disjoints :



Il n'y a plus d'acide éthanoïque dans le milieu, uniquement de l'éthanoate ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ainsi que de l'ammoniaque ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et des ions ammoniums ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ce qui détermine le système équivalent. On entoure de nouveau comme sur la figure droite ci-dessus et on fait réagir l'acide le plus fort sur la base la plus forte comme précédemment. On obtient alors une réaction prépondérante qui est un équilibre de contrôle :



Cette réaction ne modifie pas l'état chimique du système. On a l'état final du système qui est cette fois ci le même que précédemment : $[CH_3COO^-] = [NH_3] = [NH_4^+] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.2 Etat final à l'équilibre

Certaines formules peuvent être utiles pour la résolution rapide d'exercice mais il ne faut pas oublier qu'une démonstration sera toujours nécessaire afin de montrer que vous avez acquis les connaissances requises.

Cas des monoacides forts dans l'eau à la concentration C_0 :

L'acide fort est totalement dissocié dans l'eau en sa base conjuguée indifférente et en ion oxonium, $[H_3O^+] = C_0$ et $\text{pH} = -\log(C_0)$.

Cas des monobases fortes dans l'eau à la concentration C_0 :

La base forte est totalement protonée dans l'eau en son acide conjugué indifférent et en ion hydroxyde, $[HO^-] = C_0$ et $\text{pH} = pK_e - \text{pOH} = 14 + \log(C_0)$

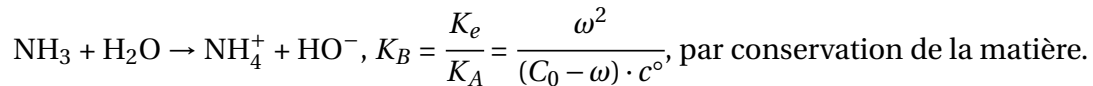
Cas des acides faibles de concentration initiale C_0 dans l'eau : Pour le démontrer, on peut repartir de l'acide éthanoïque (concentration C_0) réagissant avec de l'eau : $CH_3COOH + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CH_3COO^-$.

$$\text{Constante d'équilibre } K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH] \cdot c^\circ} = \frac{h^2}{(C_0 - h) \cdot c^\circ}, \text{ avec } h = [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

La notation h est usuelle pour désigner la concentration des ions H_3O^+ . Cette équation est obtenue en utilisant un tableau d'avancement. Pour obtenir l'expression du pH, il serait nécessaire d'obtenir une équation du second degré. Cependant, si on considère que l'acide est peu dissocié, donc $(C_0 - h \simeq C_0)$, on obtient :

$$K_A \simeq \frac{h^2}{C_0 \cdot c^\circ}, \text{ par conséquent } h = \sqrt{K_A \cdot C_0 \cdot c^\circ} \text{ donc : } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log(\frac{C_0}{c^\circ}))$$

Cas des bases faibles de concentration initiale C_0 dans l'eau : Une étude similaire peut être effectuée avec une base faible, comme notre exemple d'ammoniaque préféré. De manière similaire, on note ω la concentration des ions hydroxydes $[\text{HO}^-]$.



De manière similaire, au lieu de résoudre une équation du second degré, on peut faire l'approximation d'une base faiblement protoné on obtient alors :

$$K_B \simeq \frac{\omega^2}{C_0 \cdot c^\circ}, \text{ donc } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_B + \log(\frac{C_0}{c^\circ})) \Rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \log(\frac{C_0}{c^\circ}))$$

Cas d'un mélange d'acide et base faible conjuguée : Déjà traité (cf 1.4) : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log(\frac{[A^-]}{[AH]})$

Cas d'une espèce amphotère : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$ avec $\text{p}K_{A1}$ et $\text{p}K_{A2}$ les $\text{p}K_A$ des deux couples engagés, en considérant un équilibre peu déplacé dans le sens de la formation des produits.

Cas d'un mélange quelconque d'un acide et d'une base qui ne sont pas conjuguées :

On peut montrer que $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) + \frac{1}{2} (\log(\frac{C_{01}}{C_{02}}))$, qui ne sera pas démontré ici.

5 Titrages

5.1 Généralités

Un titrage est une méthode de dosage de manière destructive permettant de déterminer la quantité de matière d'un composé. Pour effectuer un titrage, il faut utiliser **une réaction support** qui doit être **unique, totale et rapide**.

Cependant, il existe plusieurs méthodes de titrage :

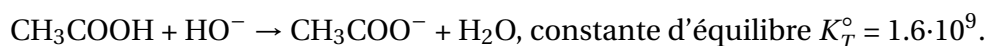
- **le titrage direct**, où l'espèce à doser réagit avec l'espèce titrante utilisée pour la réaction support, ce qui devient alors l'**équation de titrage**. Ex : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.
- **le titrage indirect**, où une première espèce réagit avec le composé à titrer et le produit de cette réaction et titrer dans un second temps avec un titrant bien choisi. Ex : réaction des ions hypochlorites avec des ions iodures, puis titrage avec des ions thiosulfates.
- **le titrage en retour**, où on fait réagir l'espèce à titrer avec un excès connu d'un réactif, puis on dose l'excès. Par conséquent, on sait ce qui a réagi. Ex : excès connu de I_2 avec pour doser la vitamine C, puis titrage de la quantité restante de diiode.

Il existe plusieurs types de titrages mais il faut avoir une méthode pour pouvoir déterminer le **point d'équivalence**, c'est-à-dire, le moment où les quantités des réactifs sont introduites en proportions stoechiométriques, grâce au **volume équivalent** qui est le volume de titrant ajouté pour atteindre l'équivalence. Les incertitudes ne seront pas abordées ici.

5.2 Différents types de suivi souvent complémentaires

Pour déterminer le volume équivalent, il existe plusieurs types de suivi afin de déterminer la même chose : suivi pH-métrique, conductimétrique et colorimétrique. Le **point de fin de titrage** qui sert à détecter ce volume correspond à un changement brusque d'une grandeur physique. On estimera qu'il peut être confondu avec le point d'équivalence.

Cependant, chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients et elles ne fonctionnent pas de la même manière pour essayer d'obtenir le volume équivalent, seule donnée expérimentale accessible. Prenons l'exemple du dosage de l'acide éthanóique par de l'hydroxyde de sodium :



Grâce à l'utilisation d'un tableau d'avancement, on obtient :

Espèces	CH ₃ COOH	HO ⁻	→	H ₂ O	CH ₃ COO ⁻
Etat initial	C _A V _A	0		Solvant	0
Avant l'équivalence	C _A V _A - C _B V _B	0		Solvant	C _B V _B
A l'équivalence	0	0		Solvant	C _B V _{Beq}
Après l'équivalence	0	C _B V _B - C _A V _A		Solvant	C _B V _{Beq}

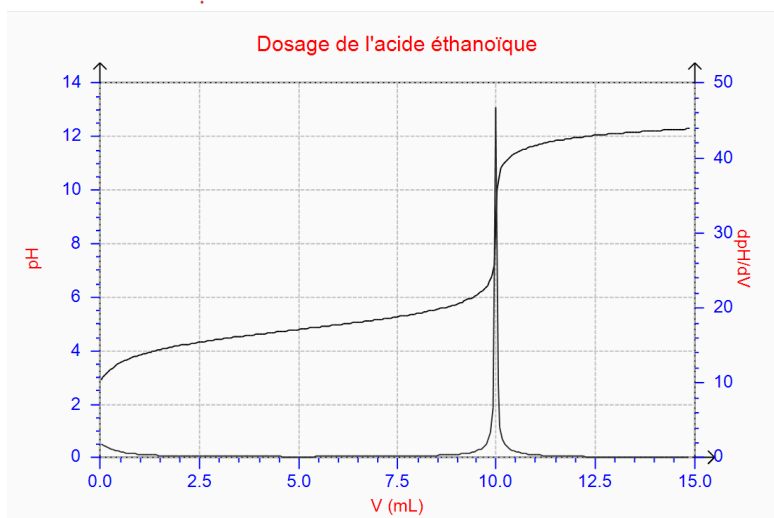
A l'équivalence, on a C_AV_A = C_BV_{Beq}. On peut alors déterminer la concentration initiale d'acide et le pH peut être déterminé grâce à un équilibre de contrôle. Avant, on a un mélange d'acide et de base conjuguée dont on peut déterminer le pH. On remarque qu'à la demi équivalence, pH=pK_A.

Après l'équivalence, on a $\text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{C_B(V_B - V_{Veq})}{C^\circ(V_A + V_B)}\right)$

5.2.1 Suivi pH-métrique

Lorsque l'on mesure le pH de la solution au cours du titrage on obtient la courbe suivante (la courbe dérivée sera utilisé plus tard).

Le suivi pH-métrique montre une variation importante du pH au niveau du volume équivalent, donc il peut être adapté à la détermination du volume équivalent, cependant, encore faut-il le déterminer avec précision. Pour cela il existe plusieurs méthodes.



La première est l'utilisation de la courbe dérivée, comme présenté ci-dessus. En effet, on constate une inflexion de la courbe de titrage qui correspond à un maximum sur la courbe dérivée. Il faut en revanche avoir assez de points autour du volume équivalent pour obtenir cette donnée avec

précision, ce qui n'est pas toujours facile vu l'augmentation brutale du pH dans cette zone.

La deuxième est la méthode dite des tangentes. Si cette méthode plus simple, qui s'appuie sur la détermination des tangentes à la courbe avant et après saut de pH puis de tracer un parallèle à équidistance des deux premières, paraît séduisante, cette méthode est d'une part entachée d'erreur car dépendante de l'expérimentateur, mais aussi uniquement valable pour une courbe symétrique donc avec des stoechiométrie 1 : 1, si la dilution est négligeable et si les concentrations de titrant et titré sont égales! C'est pourquoi, elle permet d'avoir une idée du point d'équivalence mais doit être complétée.

La troisième est la méthode dite de Gran. Elle permet de linéariser la courbe avant l'équivalence. En effet, il est plus aisé d'obtenir beaucoup de point avant et après le volume équivalent qu'à son voisinage.

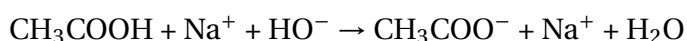
$$\text{Avant } V_{Beq}, \text{ on a } K_A = \frac{h \cdot [A^-]}{[AH]} = \frac{10^{-pH} \cdot V_B}{V_{Beq} - V_B} \Rightarrow f(V_B) = 10^{-pH} \cdot V_B \text{ est une fonction linéaire}$$

Par conséquent, la droite obtenue aura pour coefficient directeur $-K_A$ et croquera l'axe des abscisses en $V_B = V_{Beq}$ car $10^{-pH} \cdot V_B = K_A (V_{Beq} - V_B) = 0$ en $V_{Beq} = V_B$.

Cette méthode permet d'une part de déterminer avec précision le volume équivalent mais aussi la constante d'acidité du couple de l'espèce titrée engagée. Cette méthode est par ailleurs applicable à tous les cas de titrage par une base ou un acide fort.

5.2.2 Suivi conductimétrique

Comme son nom l'indique, le suivi conductimétrique repose sur la mesure de la conductivité de la solution, à laquelle prennent part tous les ions présents dans la solution. Afin de ne rien oublier ré-écrivons la réaction support de titrage avec les ions spectateurs :



Un tableau d'avancement indentique au précédent est obtenu à l'exception des ions sodium dont la quantité augmente en $C_B V_B$ au cours du dosage car apportés par la solution titrante.

Espèces	CH ₃ COOH	Na ⁺	HO ⁻	→	H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	Na ⁺
Etat initial	$C_A V_A$	0	0		Solvant	0	0
Avant l'équivalence	$C_A V_A - C_B V_B$		$C_B V_B$	0	Solvant	$C_B V_B$	$C_B V_B$
A l'équivalence	0	$C_B V_{Beq}$	0		Solvant	$C_B V_{Beq}$	$C_B V_{Beq}$
Après l'équivalence	0	$C_B V_B$	$C_B V_B - C_A V_A$		Solvant	$C_B V_{Beq}$	$C_B V_B$

Par conséquent, avant l'équivalence la conductivité de la solution est due la formation des anions éthanoate en plus de de l'apport d'ions sodium (formule non démontrée) :

$$\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ) \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

Après l'équivalence, la soude est ajoutée sans réagir, il y a donc ajout à la fois d'ions sodium et hydroxyde aux ions déjà formés ou ajoutés jusqu'à l'équivalence, :

$$\sigma = \lambda_{Na^+}^{\circ} \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + \lambda_{CH_3COO^-}^{\circ} \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \lambda_{HO^-}^{\circ} \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

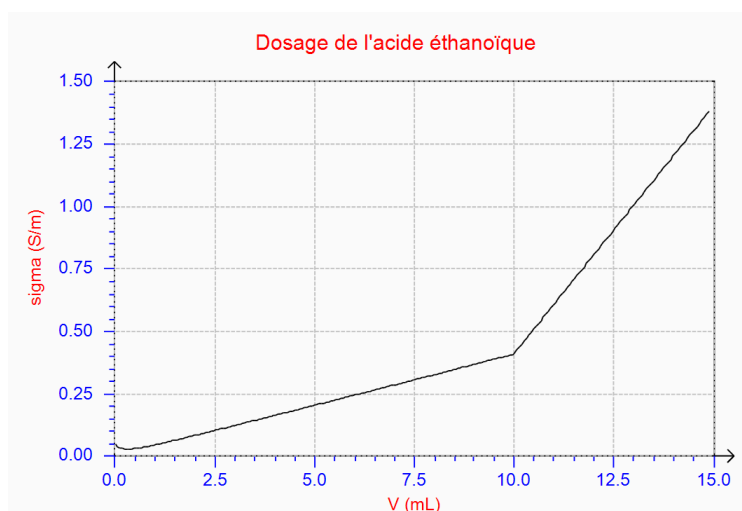
Par conséquent, pour obtenir une fonction qui présente des portions affines avant et après équivalence, il faut tracer la conductivité corrigée qui prend en compte la dilution :

$$\sigma \frac{V_A + V_B}{V_A} = f(V_B), \text{ où les deux coefficients directeurs sont positifs.}$$

La conductivité ionique molaire limite des ions hydroxyde est très supérieures aux autres ions en solutions et semblable à celle des ions oxoniums du fait de leur déplacement particulier en solution.

L'équivalence est alors déterminé au point de rupture de pente. En pratique, on prolonge les deux portions de droites loins de l'équivalence pour pouvoir déterminer le volume équivalent avec plus de précision.

On obtient alors l'évolution suivante de la conductivité ionique corrigée :



5.2.3 Suivi colorimétrique

Sur le même exemple, si on veut pouvoir déterminer le volume équivalent à l'aide d'un suivi colorimétrique, il faut que le volume équivalent soit dans la zone de virage de l'indicateur coloré.

Un indicateur coloré est une espèce chimique qui possède des groupements acido-basiques et dont la couleur de la forme acide est différente de la forme basique. Cependant, de part sa nature, il faut qu'il soit présent en faible concentration pour ne pas fausser le titrage.

De même que pour les espèces acido-basiques la forme acide est prédominante si $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$, et la forme basique si $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$. On détermine alors la zone de virage comme $[\text{p}K_A - 1; \text{p}K_A + 1]$. Entre ces deux valeurs, la couleur n'est pas forcément bien définie.

C'est pourquoi en pratique, il faut avoir un saut de pH de deux unités minimum pour avoir un indicateur fiable. Il faut donc avoir une idée au départ du pH au point d'équivalence pour choisir l'indicateur coloré adapté au titrage.

En voici quelques exemples :

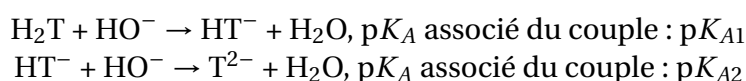
Indicateur de pH	pK_A associé	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
Phénolphtaléine	9.4	8.4-10	Incolore	Rose vif
Rouge de phénol	8	6.6-8.4	Jaune	Rouge
Bleu de bromothymol	7.0	6.0-7.6	Jaune	Bleu
Rouge de méthyle	5.0	4.2-6.2	Rouge	Jaune
Vert de bromocrésol	4.9	3.8-5.4	Jaune	Bleu
Héliantine	3.7	3.1-4.4	Rouge	Jaune

5.3 Dosages simultanés / successifs

Lors que l'on doit doser un mélange d'acides ou de bases ou bien lors d'un titrage d'un polyacide ou polybase), la démarche va être la même que précédemment mais un point est différent. Il est important de savoir si les titrages des espèces vont être **successifs** ou bien **simultanés**.

Dans le premier cas, on observera un saut de pH par espèce titrée dans le milieu, alors que dans le deuxième, il n'y aura qu'un saut de pH correspondant à la titration de plusieurs espèces acido-basiques en même temps. Si dans quelques cas simples, on peut intuitivement ce qui va se produire, il faudrait pouvoir déterminer un critère pouvant nous aider.

Prenons l'exemple de l'acide tartrique que l'on notera H_2T , titré par de la soude. Les deux équations supports sont *a priori* :



On dit que les deux titrages sont successifs si la deuxième réaction de titrage n'est pas avancée à plus de 1% alors que la première a atteint 99%. De manière mathématique, on peut écrire cela comme :

$$[H_2T] = \frac{1}{100}[HT^-] \text{ et } [T^{2-}] < \frac{1}{100}[HT^-]. \text{ Exprimé en terme de } K_A : \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{[HT^-][HT^-]}{[H_2T][T^{2-}]} > 10^4.$$

On retiendra qu'il faut une différence de pK_A de 4 unités pour avoir un titrage successif, donc chaque espèce est titrée séparément des autres. Si les pK_A des espèces des couples engagés sont proches, alors un titrage simultané aura lieu, et il faudra adapter l'équation support de dosage.

Fiche méthode Thermochimie : Méthode de la réaction prépondérante pour les réactions acide-base

① Faire la liste des espèces introduites qui possèdent des propriétés acido-basiques et noter leur concentration initiale.

Remarque : « Assimiler » les acides forts à H_3O^+ et les bases fortes à OH^-

Remarque : Les ions H_3O^+ et OH^- ne provenant que de l'autoprotolyse de l'eau sont ultra-minoritaires et n'interviennent pas.

② Placer tous les couples concernés sur l'échelle verticale de pK_a et entourer les espèces introduites. Attention à ne pas oublier l'eau.

③ On détermine la réaction prépondérante (RP) : elle a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

$$K \leq 1$$

④ Si la réaction a une constante d'équilibre $K \leq 1$, on considère que la réaction est un équilibre de contrôle (EC) ; elle conduit à un état d'équilibre qui va imposer le pH.

⑤ Faire le bilan de matière de l'EC (introduire l'avancement volumique de la réaction).
Ces calculs font alors apparaître, directement ou indirectement, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{HO}^-]$ et donnent ainsi accès au pH de la solution.

⑥ vérification des hypothèses :

* Si des simplifications de calcul ont été faites, étaient-elles raisonnables ?

* Les équilibres négligés devant la EC étaient-ils bien négligeables ?

C'est le cas si leur avancement ne modifie pas significativement les concentrations des espèces calculées à partir de la EC.

ATTENTION : Il ne faut envisager ici que les équilibres possibles avec les espèces présentes pour l'écriture de la EC. Il faut donc se baser sur la même échelle d'acidité que celle utilisée pour établir la EC (mêmes espèces présentes soulignées).

*L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau ayant toujours lieu, cet équilibre était-il négligeable ?
C'est le cas si $\text{pH} > 7,5$ ou $\text{pH} < 6,5$

$$K > 1$$

④ a. Si la réaction prépondérante a une constante d'équilibre $K > 1$, elle est considérée comme quantitative (RPQ). Effectuer alors un bilan de matière des réactifs et produits entre l'état initial et l'état final. Ce nouvel état de la solution définit une **Solution Equivalente (SE)**.

④ b. **Modifier** l'échelle d'acidité en soulignant les espèces présentes dans la SE (ne pas oublier l'eau).

④ c. Identifier alors une **nouvelle RP** dans la SE. Tant que la réaction est quantitative, faire un bilan de matière et étudier les SE successives (répéter les étapes 4a à 4.b).

④ d. On finit par obtenir une RP avec une constante $K \leq 1$ qui est une EC, on l'appelle **équilibre de contrôle** car c'est elle qui impose le pH à la solution.