

## Leçon N°5 :

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

### Introduction

Dans les piscines olympiques, les bactéries sont éliminées par les ions hypochlorite  $ClO^-$  en ajoutant de l'eau de javel, tel que le  $pH$  de l'eau de piscine doit être compris entre 7,0 et 7,6.

Pour que l'eau de la piscine ne présente aucun danger pour les baigneurs, la concentration massique de chlore  $Cl$  dans l'eau ne doit pas dépasser  $2mg.L^{-1}$ .

➔ Comment ces valeurs peuvent-elles être ajustées ?



## I. la réaction... d'auto-protolyse... d'eau... الماء الزائبي

### 1. ...Activité...

L'eau pure est un mauvais conducteur de l'électricité, donc elle contient une petite quantité des ions.

Mesurons le  $pH$  de l'eau pure, on trouve  $pH = 7$  à  $25^\circ C$ . Ceci signifie que la concentration des ions oxonium  $H_3O^+$  dans cette eau est de :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7} mol.L^{-1}$$

D'où proviennent-ils ces ions ?

✗  $H_3O^+$  provient des molécules d'eau  $H_2O$  dans l'eau pure :

✗ Ceci est expliqué par le fait que les molécules de  $H_2O$  réagissent entre elles selon une réaction acido-basique :

### 2. ...Réaction d'autoprotolyse de l'eau...

L'eau est un *ampholyte*, elle joue le rôle d'un *acide*... et d'une *base*....., il existe donc une réaction acido-basique entre ... l'acide  $H_2O$ ..... et la ... la base  $H_2O$ ....., selon l'équation :



Cette réaction est appelée *réaction... d'autoprotolyse de l'eau*.

Remarque :

L'autoprotolyse de l'eau est une réaction acido-basique *très limitée* :  $\tau \ll 1$

### 3. ...Produit ionique de l'eau...

A la réaction d'autoprotolyse de l'eau, on associe une constante d'équilibre  $K_e$  appelée *produit... ionique de l'eau*....., tel que :

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$$

- $K_e$  est indépendant de la nature des espèces dissoutes dans la solution, il ne dépend que de la température.

- A 25°C, pour toutes les solutions aqueuses :  $K_e = 10^{-14}$

- Généralement en chimie, pour toute constante d'équilibre X, on associe une autre constante notée pX, tel que :  $pX = -\log X$ . Ici on a alors :  $pK_e = -\log K_e = -\log 10^{-14} \Rightarrow pK_e = 14$  à 25°C.

#### 4. L'échelle de pH.....

- Une solution est dite *acide*, si elle contient plus d'ion oxonium  $H_3O^+$  que des ions hydroxyde  $HO^-$ , c-à-d : »

$$\begin{array}{l}
 [H_3O^+] > [HO^-] \\
 \text{Abs} \quad [H_3O^+] \times [HO^-] > [HO^-] \cdot [H_3O^+] \\
 \Rightarrow [H_3O^+]^2 > K_e \\
 \Rightarrow -\log [H_3O^+]^2 < -\log K_e \\
 \Rightarrow -2 \log [H_3O^+] < -\log K_e \\
 \Rightarrow 2 \times (-\log [H_3O^+]) < pK_e
 \end{array}
 \left.
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \\
 \\
 \end{array}
 \right\}
 \begin{array}{l}
 \Rightarrow 2pH < pK_e \\
 \Rightarrow pH < \frac{pK_e}{2} \\
 \text{à } 25^\circ \quad pK_e = 14 \\
 \Rightarrow pH < \frac{14}{2} \Rightarrow pH < 7
 \end{array}$$

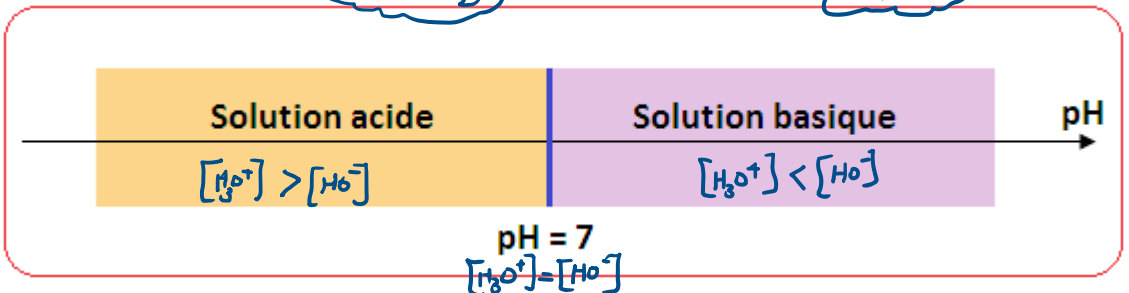
De même, on trouve :

- Pour une *solution neutre* :

$$\begin{array}{l}
 [H_3O^+] = [HO^-] \\
 [H_3O^+]^2 = [HO^-][H_3O^+] = K_e \\
 -\log [H_3O^+]^2 = -\log K_e
 \end{array}
 \left.
 \begin{array}{l}
 \\
 \\
 \end{array}
 \right\}
 \begin{array}{l}
 + 2pH = pK_e \\
 \Rightarrow pH = \frac{pK_e}{2} \\
 \text{à } 25^\circ \quad pH = \frac{14}{2} \Rightarrow pH = 7
 \end{array}$$

- Pour une *solution basique* :

$$\begin{array}{l}
 [H_3O^+] < [HO^-] \\
 [HO^-]^2 < [HO^-][H_3O^+] \\
 [HO^-]^2 < K_e
 \end{array}
 \left.
 \begin{array}{l}
 -\log [HO^-]^2 > -\log K_e \\
 2pH > pK_e \\
 pH > \frac{pK_e}{2}
 \end{array}
 \right\}
 \begin{array}{l}
 \text{à } 25^\circ \quad pH > \frac{14}{2} \\
 pH > 7
 \end{array}$$



## II. La constante d'acidité $K_A$ .....

### 1. Déf.....

Un acide  $AH$  réagit avec l'eau  $H_2O$  selon l'équation suivante :



On appelle la constante d'équilibre associée à cette réaction, *constante d'acidité* du couple  $HA/A^-$ , elle se note  $K_A$ , tel que :

$$K = K_A$$

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{ég}} \times [H_3O^+]_{\text{ég}}}{[AH]_{\text{ég}}}$$

en général :  $K_A = \frac{[Base] \times [H_3O^+]}{[Acide]}$

pour un couple Acide/Base

- La constante d'acidité est une grandeur **sans unité**, et elle ne dépend que de la **température**.
- On utilise aussi la constante  $pK_A$ , tel que :

$$pK_A = -\log K_A \quad \text{et} \quad K_A = 10^{-pK_A}$$

## 2. La relation entre pH et pK<sub>A</sub>.....

Pour tout couple acide / base HA/A<sup>-</sup>, on a : »

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

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

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

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

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

$$pK_A = -\log \frac{[A^-]}{[AH]} + pH$$

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

En façon générale

$$pH = pK_A + \log \frac{[Base]}{[Acide]} \quad \leftarrow \text{à retenir.}$$

## III. Comportement des acides et des bases dans une solution aqueuse.

### 1. Comportement des acides dans une solution aqueuse.

#### a. Activité.....

On considère deux solutions (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>) d'acides HA<sub>1</sub> et HA<sub>2</sub> de même concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

• (S<sub>1</sub>) : Solution d'acide **éthanoïque** CH<sub>3</sub>COOH<sub>(aq)</sub>, tel que : **pK<sub>A1</sub> = 4,8**.

• (S<sub>2</sub>) : Solution d'acide **méthanoïque** HCOOH<sub>(aq)</sub>, tel que : **pK<sub>A2</sub> = 3,8**.

• On mesure à 25°C, le pH des deux solutions, on trouve : **pH<sub>1</sub> = 3,4** et **pH<sub>2</sub> = 2,6**.

☞ Calculer le taux d'avancement final  $\tau$  pour chaque solution, Quel est l'acide qui dissocie plus dans l'eau ?

Le tableau d'avancement est :

L'équation de la réaction		HA <sub>(aq)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub> ⇌ A <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sub>(aq)</sub> <sup>+</sup>			
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)			
Initiale	0	CV	En Exces	0	0
Intermédiaire	x	CV-x		x	x
Etat d'équilibre	x <sub>éq</sub>	CV-x <sub>éq</sub>		x <sub>éq</sub>	x <sub>éq</sub>

$$\tau = \frac{n_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{n(H_3O^+)_{\text{éq}}}{C \cdot V} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot V}{C \cdot V} \Rightarrow \tau = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C} \quad \text{é.}$$

$$\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$$

$$\tau_1 = \frac{10^{-pH_1}}{C} = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,04 \Rightarrow \tau_1 = 4\%$$

$$\tau_2 = \frac{10^{-pH_2}}{C} = \frac{10^{-2,6}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,25 \Rightarrow \tau_2 = 25\%$$

☞  $\tau_2 > \tau_1$  : l'acide méthanoïque HCOOH est plus dissocié dans l'eau. l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH

$$pK_{A1} > pK_{A2} \Rightarrow -\log K_{A1} > -\log K_{A2} \Rightarrow \log K_1 < \log K_2 \Rightarrow \boxed{K_1 < K_2}$$

$$pH_1 > pH_2$$

$$\tau_1 < \tau_2$$

$$pH \downarrow \quad pK_a \downarrow \Leftrightarrow K_a \uparrow; \quad \tau \uparrow : \text{l'acide est plus dissocié}$$

b. Conclusion.....

Pour des solutions des acides de même concentration  $C$ , un acide est **plus dissocié** dans l'eau, ç-à-d son taux d'avancement final  $\tau$  est **plus grand** (acide fort), quand : **Acide fort** :  $pH \downarrow \quad pK_a \downarrow \quad \tau \uparrow \quad K_a \uparrow$ .

-  $pH$  de la solution de cet acide est **faible**.....

- La constante d'acidité  $K_A$  du couple mis en jeu est **grand**..... et donc le  $pK_A$  est **faible**.....

## 2. Comportement des bases dans une solution aqueuse.

a. Activité.....

On considère deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) d'acides  $B_1$  et  $B_2$  de même concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

• ( $S_1$ ) : Solution d'ammoniac  $NH_3(aq)$ , tel que :  $pK_{A1} = 9,2$ .

• ( $S_2$ ) : Solution de méthylamine  $CH_3NH_2(aq)$ , tel que  $pK_{A2} = 10,7$ .

$$pH_2 > pH_1 \\ pK_{A2} > pK_{A1}$$

• On mesure à 25°C, le  $pH$  des deux solutions, on trouve :  $pH_1 = 10,6$  et  $pH_2 = 11,4$ .  $K_{A2} < K_{A1}$

☞ Calculer le taux d'avancement final  $\tau$  pour chaque solution, Quel est la base qui dissocie plus dans l'eau ?

Le tableau d'avancement est :

L'équation de la réaction		$B_{(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons BH_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$		
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)		
Initiale	0	CV	En excès	0
Intermédiaire	$x$	CV-x		x
Etat d'équilibre	$x_{eq}$	CV-x <sub>eq</sub>		x <sub>eq</sub>

$$y = \frac{n_{\text{réact}}}{n_{\text{total}}} = \frac{n_{\text{réact}}(HO^-)}{CV} = \frac{[HO^-]_{\text{éq}} \cdot V}{C \cdot V}; \quad K_e = \frac{[HO^-] \cdot [H_3O^+]}{[B]} \Rightarrow [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{K_e}{10^{-pH}}$$

$$\text{donc } \tau = \frac{\frac{K_e}{10^{-pH}} \cdot V}{C \cdot V} \Rightarrow \boxed{\tau = \frac{K_e}{C \cdot 10^{-pH}}}$$

$$\text{Autre expression } K_e = 10^{-pK_e} : \tau = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} \cdot \frac{1}{C} = \frac{10^{pH-pK_e}}{C} \quad \left. \begin{array}{l} K_e = 10^{-14} \\ pK_e = 14 \end{array} \right\}$$

$$\boxed{\tau = \frac{10^{pH-pK_e}}{C}}$$

Pour ( $S_1$ ) :  $\tau_1 = \frac{10^{10,6-14}}{1,0 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \tau_1 = 0,04 \Rightarrow \boxed{\tau_1 = 4\%}$

pour ( $S_2$ ) :  $\tau_2 = \frac{10^{11,4-14}}{1,0 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \tau_2 = 0,25 \Rightarrow \boxed{\tau_2 = 25\%}$

$\tau_2 > \tau_1$  la base la plus dissociée dans l'eau est  $CH_3NH_2$ .

c. Conclusion.....

Pour des solutions des bases de même concentration  $C$ , une base est **plus dissociée** dans l'eau, ç-à-d son taux d'avancement final  $\tau$  est **plus grand** (base forte), quand :

-  $pH$  de la solution de cette base est **grand**.....  $\tau \uparrow, pH \uparrow, pK_a \uparrow, K_a \downarrow$

– La constante d'acidité  $K_A$  du couple mis en jeu est *faible*..... et donc le  $pK_A$  est *grande*.....

Remarque :

La constante d'équilibre de la réaction d'une base  $B_{(aq)}$  avec l'eau  $H_2O_{(l)}$  est :



$$K = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_A} \times K_e$$

$$K = \frac{K_e}{K_A} \leftarrow \text{pour la réaction d'une base}$$

avec l'eau.

$K_A$  : est la constante d'acidité du couple  $BH^+_{(aq)}/B_{(aq)}$ .

#### IV. Diagramme de prédominance et de distribution d'espèce acides et basique.

##### 1. Diagramme de prédominance

On a :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} \Rightarrow pH - pK_A = \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

On distingue 3 cas :

→ Si :

$$pH < pK_A$$

$$\Rightarrow pH - pK_A < 0 \Rightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} < 0 \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} < 10^{0-1} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} < 1$$

$$\Rightarrow [A^-] < [AH], \text{ l'acide prédomine.}$$

→ Si :

$$pH = pK_A$$

$$\Rightarrow pH - pK_A = 0 \Rightarrow \log \frac{[A^-]}{[AH]} = 0 \Rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = 1$$

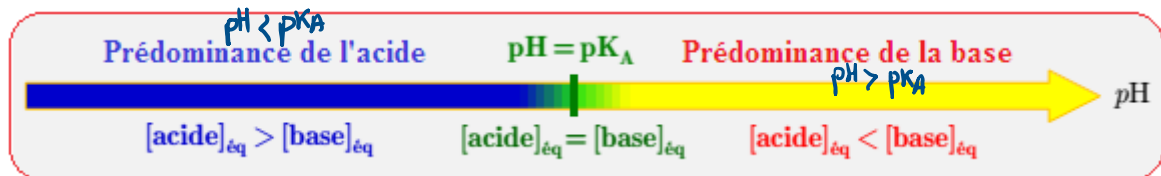
$$[A^-] = [AH], \text{ aucune espèce prédomine.}$$

→ Si :

$$pH > pK_A$$

$$\Rightarrow pH - pK_A > 0$$

$$[A^-] > [AH]; \text{ la base prédomine.}$$



##### 2. Diagramme de distribution

On associe à chaque couple acide / base un diagramme de distribution qui représente le pourcentage de chaque espèce en fonction du  $pH$  de la solution.

On considère une solution aqueuse de concentration  $C$  contenant l'acide  $AH$  et sa base conjuguée  $A^-$ .

➤ Les pourcentages de l'acide  $AH$  et la base  $A^-$  dans la solution sont :

$$\%AH = \alpha(AH) = \frac{[AH]}{[AH] + [A^-]} \times 100\%$$

$$\%A^- = \alpha(A^-) = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} \times 100\%$$

Avec :

$$C = [AH] + [A^-]$$

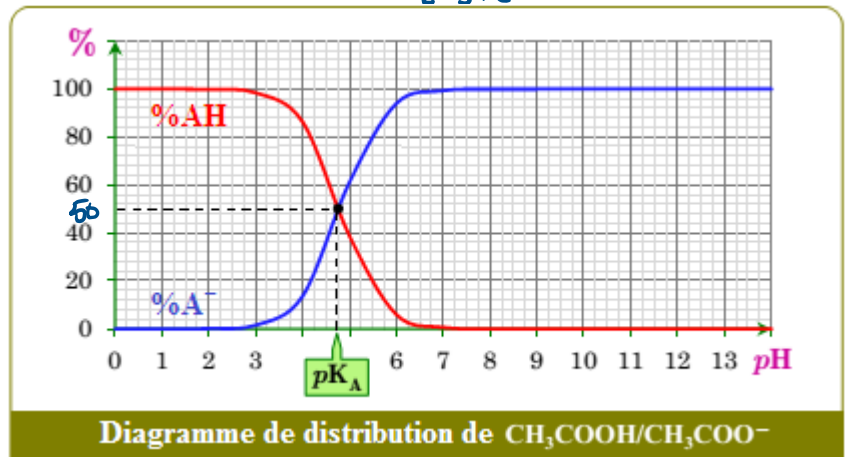
➤ Si :

$$\%AH = \%A^-$$

$$[AH] = [A^-]$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$pH = pK_A$$



### 3. ... Applications aux indicateurs colorés acido-basiques.

Un indicateur coloré acido-basique est une ... solution aqueuse ... constituée par un ... couple acide/Base ... symbolisé par  $HIn/In^-$  ... dont les espèces conjuguées ont des ... teintes différentes ...

L'acide  $HIn$  réagit avec l'eau selon l'équation :



Donc on écrit :

$$pH = pK_{A,ind} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

▪ La teinte de l'indicateur coloré dépend de l'espèce qui prédomine et donc du  $pH$  de la solution.

➔ On admet que l'indicateur prend sa **teinte basique**, c'est-à-dire celle de  $In^-$ , si :

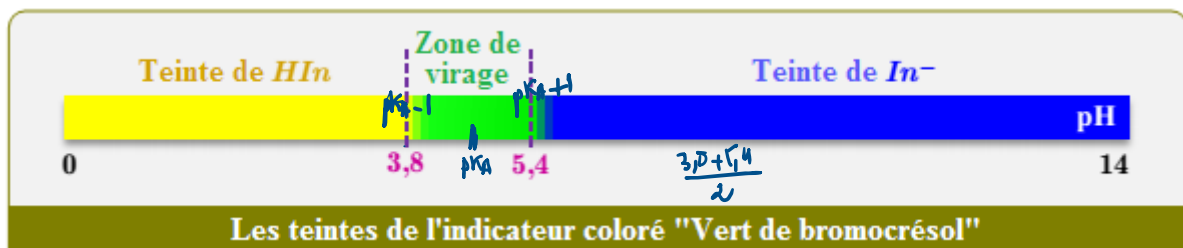
$$\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10 \Rightarrow \log \frac{[In^-]}{[HIn]} > 1 \Rightarrow pH - pK_{A,ind} > 1 \Rightarrow pH > pK_{A,ind} + 1$$

➔ On admet que l'indicateur prend sa **teinte acide**, c'est-à-dire celle de  $HIn$ , si :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} > 10 \Rightarrow \frac{[In^-]}{[HIn]} < \frac{1}{10} \Rightarrow \log \frac{[In^-]}{[HIn]} < -1 \Rightarrow pH - pK_{A,ind} < -1$$

$$\Rightarrow pH < pK_{A,ind} - 1$$

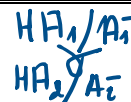
➔ Dans la zone  $pK_{A,ind} - 1 < pH < pK_{A,ind} + 1$ , l'indicateur coloré prend une **teinte sensible** ... **intermédiaire** ... entre la teinte acide et la teinte basique. Cette zone est appelée **zone de virage** de l'indicateur coloré.



### V. Constante d'équilibre $K$ associée à une réaction acidobasique.

Soit une réaction acido-basique entre l'acide  $(HA_1)$  du couple  $(HA_1/A_1^-)$  (sa constante d'acidité  $K_{A_1}$ ), et la base  $(A_2^-)$  du couple  $(HA_2/A_2^-)$  (sa constante d'acidité  $K_{A_2}$ ).

L'équation de la réaction est :



✂ L'expression de  $K_{A_1}$  est :

$$K_{A_1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]}$$

✂ L'expression de  $K_{A_2}$  est :

$$K_{A_2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[HA_2]}$$

✂ L'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction acido-basique précédente est :

$$K = \frac{[A_1^-] \times [HA_2] \times [H_3O^+]}{[A_2^-] [HA_1] \times [H_3O^+]} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]} \times \frac{[HA_2]}{[A_2^-][H_3O^+]} = K_{A_1} \times \frac{1}{K_{A_2}}$$

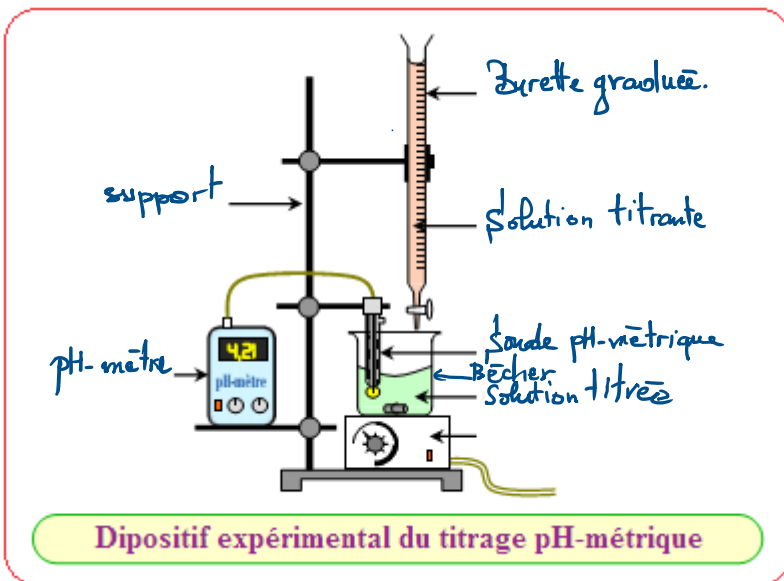
$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} \quad \text{ou} \quad K = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}} \Rightarrow K = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$$

## VI. Titrage acido-basique (Dosage)

### 1. Définition :

→ Le dosage (ou titrage) consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique dite **espèce titrée** présente dans une solution, en faisant réagir cette espèce avec une autre espèce chimique dite **espèce titrante** de concentration connue.

→ Lors d'une réaction de titrage d'un **acide**  $HA_1$  (espèce titrée) par une **base**  $A_2^-$  (espèce titrant), il se produit une réaction acido-basique entre cet acide  $HA_1$  et la base  $A_2^-$  selon l'équation :



### 2. Caractéristiques de la réaction de titrage (Dosage)

La réaction de titrage doit être :

- ▲ Rapide : Le système atteint rapidement son état final.
- ▲ Totale :  $\tau = 1$
- ▲ Unique : La réaction se fait uniquement entre l'espèce titrante et l'espèce titrée.

### 3. L'équivalence acido-basique

- L'équivalence, notée  $E$ , du titrage acido-basique d'un **acide**  $HA$  par une **base**  $B$  est l'état dans lequel l'acide  $HA$  et la base  $B$  disparaissent complètement en un temps du milieu réactionnel.
- A l'équivalence, le volume ajouté de la base  $B$  est appelé **volume d'équivalence**, et noté  $V_E$  ou  $V_{BE}$ .

On considère la réaction de titrage d'un acide  $HA$  de concentration  $C_A$  inconnue et de volume  $V_A$  par la base  $HO^-$  de concentration  $C_B$  et de volume  $V_B$ .

Le tableau d'avancement de la réaction mise en jeu est :

L'équation de la réaction		$HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$			
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)			
Initiale	0	Ca.Va	Cb.Vb	0	En excès
Intermédiaire	x	Ca.Va-x	Cb.Vb-x	x	
A l'équivalence	$x_E$	Ca.Va-xE	Cb.VbE-xE	xE	

$$\begin{cases} Ca.Va - x_E = 0 \\ Cb.Vb - x_E = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_E = Ca.Va \\ x_E = Cb.Vb \end{cases} \Rightarrow Ca.Va = Cb.V_E$$

Remarques :

- Avant l'équivalence  $V_B < V_E$  : La base  $HO^-$  est le réactif limitant (réactif titrant).
- Après l'équivalence  $V_B > V_E$  : l'acide  $HA$  est le réactif limitant (réactif titré).
- On repère l'équivalence E par la variation de l'une des grandeurs physiques qui caractérisent le mélange réactionnel : pH, la conductivité, ou la couleur de la solution.

## VII. Titrage pH métrique :

### 1. Dosage d'un acide par une base :

Exemple : Dosage d'une solution d'acide éthanóique  $CH_3COOH_{(aq)}$  par une solution d'hydroxyde sodium ( $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ )

On introduit dans un bécher un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanóique de concentration inconnue  $C_A$ . La burette graduée contient la solution d'hydroxyde sodium de concentration  $C_B = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Un pH-mètre permet de suivre le pH de la solution après chaque ajout d'hydroxyde de sodium. On donne :  $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$ .

L'équation de la réaction du dosage :

La réaction du dosage est totale, donc on utilise une seule flèche  $\rightarrow$  dans l'équation :



Le tableau d'avancement de la réaction du dosage :

L'équation de la réaction		$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$			
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)			
Initiale	0	Ca.Va	Cb.Vb	0	En Exces
Intermédiaire	x	Ca.Va-x	Cb.Vb-x	x	
A l'équivalence	$x_E$	Ca.Va-xE	Cb.VbE-xE	xE	

La relation d'équivalence :

A l'équivalence, l'acide  $CH_3COOH$  et l'ion  $HO^-$  (base) disparaissent totalement.

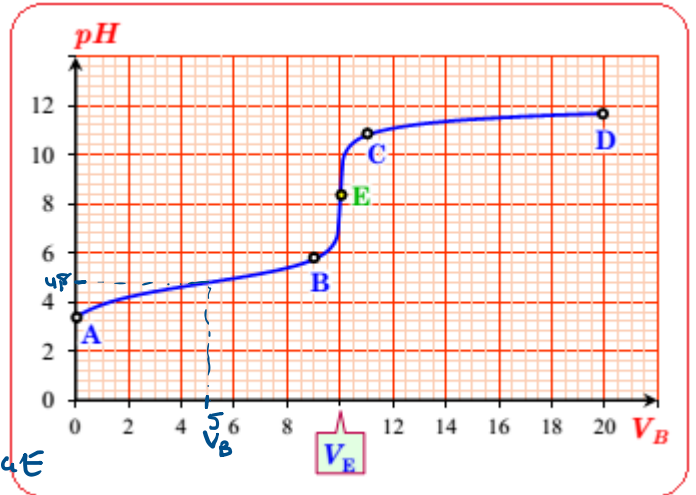


$$\begin{cases} C_A V_A - n_E = 0 \\ C_B V_B - n_E = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_E = C_A V_A \\ n_E = C_B V_B \end{cases} \Rightarrow C_A V_A = C_B V_B \quad \text{relation d'équivalence}$$

☞ La courbe  $pH = f(V_B)$ :

La représentation graphique  $pH = f(V_B)$  fait apparaître trois parties :

- Partie AB ( $0 < V_B < 9 \text{ mL}$ ) :  $pH$  augmente légèrement.
- Partie BC ( $9 < V_B < 11 \text{ mL}$ ) :  $pH$  augmente brusquement, et le mélange passe de l'état acide à l'état basique. Cette partie contient le point d'équivalence ( $V_E = 10 \text{ mL}$ ).
- Partie CD ( $V_B > 11 \text{ mL}$ ) : le  $pH$  augmente légèrement et le mélange basique.



☞ La constante d'équilibre K de la réaction de dosage :

A partir de l'équation de la réaction, on a :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot [HO^-]} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH] [HO^-] [H_3O^+]} = \frac{[CH_3COO^-] [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{1}{[HO^-] [H_3O^+]}$$

$$K = K_A \cdot \frac{1}{K_e} \Rightarrow K = \frac{K_A}{K_e} \Rightarrow K = \frac{10^{-pK_A}}{10^{-pK_e}}$$

$$K = 10^{pK_e} \cdot 10^{-pK_A} \Rightarrow K = 10^{pK_e - pK_A}$$

AN :  $K = 10^{14 - 4,8} = 1,6 \cdot 10^9$   $K > 10^4$  la réaction de dosage est totale.

☞ Le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction de dosage : (cas de  $V_B = 5 \text{ mL}$ )

A partir de la courbe  $pH = f(V_B)$ , la valeur de  $pH$  correspondante à  $V_B = 5 \text{ mL}$  est :  $pH = 4,8$

On a :

$$\tau = \frac{n_f}{n_{max}}$$

▪ Détermination de  $x_{max}$  :

Puisque  $V_B < V_E$ , donc le réactif limitant est la base  $HO^-$  (titrant) alors :

$$C_B V_B - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C_B V_B$$

▪ Détermination de  $x_f$  :

A partir du tableau d'avancement, on a :

$$n_f(HO^-) = C_B V_B - x_f \Rightarrow x_f = C_B V_B - n_f(HO^-) \Rightarrow x_f = C_B V_B - [H_3O^+]_p \cdot (V_A + V_B)$$

$$\text{et } K_e = \frac{[H_3O^+]_p [HO^-]_p}{[H_2O]} \Rightarrow [HO^-]_p = \frac{K_e}{[H_3O^+]_p} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-pH}} = 10^{pH - pK_e} \Rightarrow [HO^-]_p = 10^{pH - pK_e}$$

$$n_f = C_B V_B - 10^{pH - pK_e} (V_A + V_B) \quad VV$$

$$\text{donc } \Sigma = \frac{n_f}{n_{\text{max}}} = \frac{C_B V_B - 10^{pH - pK_e} (V_A + V_B)}{C_B V_B} = \frac{C_B V_B}{C_B V_B} - \frac{10^{pH - pK_e} (V_A + V_B)}{C_B V_B}$$

$$\Sigma = 1 - \frac{10^{pH - pK_e} (V_A + V_B)}{C_B V_B} \quad \text{C.B.F.D}$$

$$\text{AN } \Sigma = 1 - \frac{10^{pH - pK_e} (20 + 1) \times 10^{-2}}{2 \times 10^{-2} \times 20} \Rightarrow \Sigma = 1 \quad \text{La réaction est totale.}$$

## 2. Titrage d'une base par un acide.

Exemple: Dosage d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{aq})$  par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ).

On dose un volume  $V_B = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{aq})$  de concentration  $C_B$  inconnue par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) de concentration  $C_A = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On donne :  $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ .

### L'équation de la réaction du dosage :



### Le tableau d'avancement de la réaction du dosage :

L'équation de la réaction		$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$			
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)			
Initiale	0	$C_B V_B$	$C_A V_A$		0
Intermédiaire	$x$	$C_B V_B - x$	$C_A V_A - x$		$x$
A l'équivalence	$x_E$	$C_B V_B - x_E$	$C_A V_A - x_E$		$x_E$

### La relation d'équivalence :

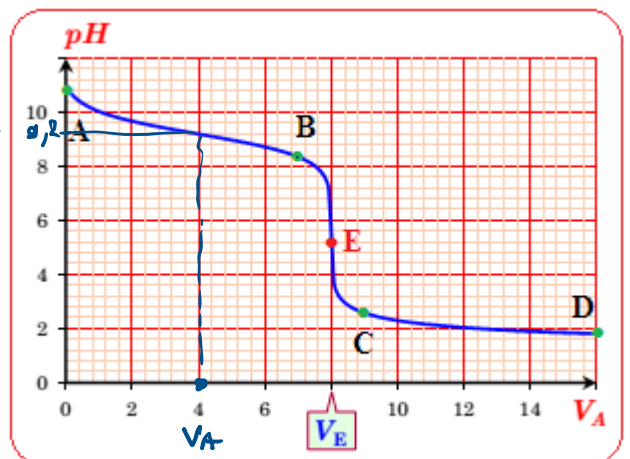
à l'équivalence :

$$\begin{cases} C_B V_B - x_E = 0 \\ C_A V_A - x_E \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_E = C_B V_B \\ x_E = C_A V_A \end{cases} \Rightarrow C_B V_B = C_A V_A \quad \text{relation d'équivalence.}$$

### La courbe $\text{pH} = f(V_A)$ :

La représentation graphique  $\text{pH} = f(V_A)$  fait apparaître trois parties :

- Partie AB ( $0 < V_A < 7 \text{ mL}$ ) : pH diminue légèrement le mélange reste basique.
- Partie BC ( $7 < V_A < 9 \text{ mL}$ ) : pH diminue brusquement et le mélange passe de l'état basique à l'état acide. Cette partie contient le pt d'équivalence E.



- Partie CD ( $V_A > 9 \text{ mL}$ ) : pH continue à diminuer, et le mélange reste acide

☞ La constante d'équilibre K de la réaction de dosage :

A partir de l'équation de la réaction, on a :

$$K = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3] \cdot [H_3O^+]} = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{10^{-pK_A}} = 10^{pK_A}$$

AN:  $K = 10^{9,2} = 1,6 \cdot 10^9 > 10^4$

La réaction est totale.

☞ Le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction de dosage : (cas de  $V_A = 4 \text{ mL}$ )

A partir de la courbe  $pH = f(V_A)$ , la valeur de pH correspondante à  $V_A = 4 \text{ mL}$  est : ... pH = 9,2

On a :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

- Détermination de  $x_{max}$  :

Puisque  $V_A < V_E$ , donc le réactif limitant est l'acide  $H_3O^+$ , alors :

$$C_A V_A - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C_A V_A$$

- Détermination de  $x_f$  :

A partir du tableau d'avancement, on a :

$$n_f(H_3O^+) = C_A V_A - x_f \Rightarrow x_f = C_A V_A - n_f(H_3O^+)$$

$$\Rightarrow x_f = C_A V_A - [H_3O^+]_f (V_A + V_B) \Rightarrow x_f = C_A V_A - 10^{-pH} (V_A + V_B)$$

$$\text{Alors } \tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{C_A V_A - 10^{-pH} (V_A + V_B)}{C_A V_A} = \frac{C_A V_A}{C_A V_A} - \frac{10^{-pH} (V_A + V_B)}{C_A V_A}$$

$$\tau = 1 - \frac{10^{-pH} (V_A + V_B)}{C_A V_A}$$

AN:  $\tau = 1 - \frac{10^{-9,2} \times (4 + 10)}{4 \times 10^{-2} \times 4} \Rightarrow \tau \approx 1$

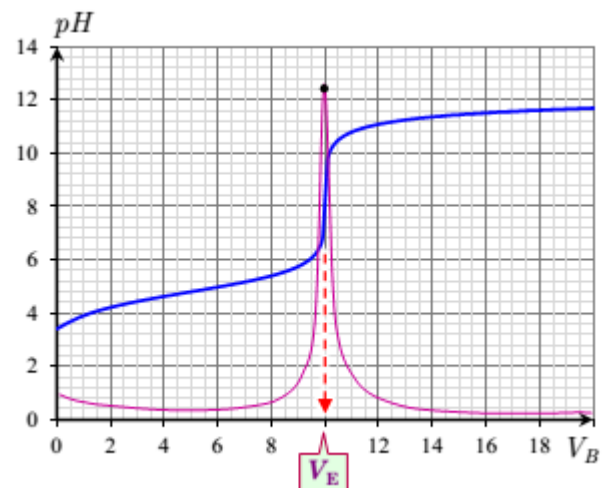
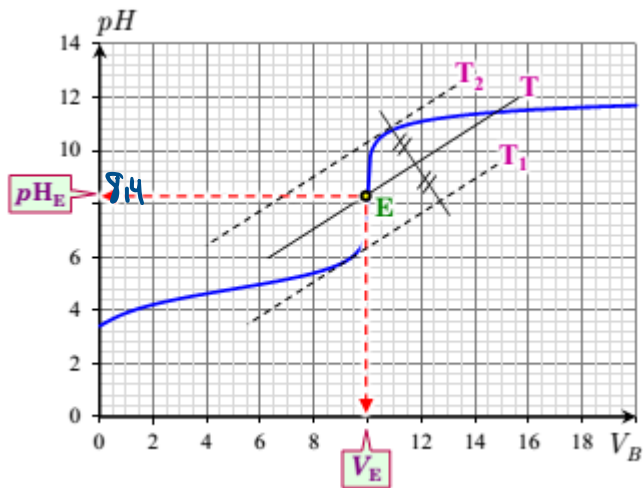
La réaction du dosage est totale.

3. Détermination du point d'équivalence  $E$ .

Méthode des tangentes	Méthode de la dérivée $\frac{dpH}{dV_B}$
<p>① On trace deux droites parallèles (<math>T_1</math>) et (<math>T_2</math>) tangentes à la courbe <math>pH = f(V_B)</math> de deux côtés de la région contenant le point d'équivalence <math>E</math>.</p> <p>② On trace une troisième droite (<math>T</math>) parallèle et équidistante de deux droites (<math>T_1</math>) et (<math>T_2</math>).</p> <p>③ La droite (<math>T</math>) coupe la courbe <math>pH = f(V_B)</math> au point d'équivalence <math>E</math> :</p>	<p>① On trace sur la courbe <math>pH = f(V_B)</math>, une autre courbe <math>\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)</math> représentant la "dérivée de pH par rapport au <math>V_B</math>" en fonction de <math>V_B</math>.</p> <p>② A l'abscisse <math>V_E</math>, la fonction <math>\frac{dpH}{dV_B}</math> passe par un extremum :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Un maximum pour le dosage de l'acide.</li> </ul>

$$E(V_E)$$

- Un minimum pour le dosage de la base.



## VIII. Suivi colorimétrique d'un titrage acido-basique.

### 1. principe

S'il s'agit uniquement de repérer le volume d'équivalence  $V_E$ , on peut utiliser un indicateur coloré acido-basique convenablement choisi. »

Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence  $E$  est repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré ajouté dans la solution titrée au début du dosage.

### 2. Choix de l'indicateur coloré.

Pour qu'un indicateur coloré permette de repérer avec précision l'équivalence  $E$  d'un titrage acido-basique, il faut que la zone de virage contienne la valeur de  $pH$  à l'équivalence  $pH_E$ .

Exemples des indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	Bleu
Rouge de chlorophénol	Jaune	4,8 – 6,4	Rouge
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8 ✓	Rouge
Phénolphaléine	Incolore	8,2 – 10,0 ✓	Rose
Jaune d'alizarine R	Jaune	10,0 – 12,0	Rouge
Carmin d'indigo	Bleu	11,4 – 13,0	Jaune