LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

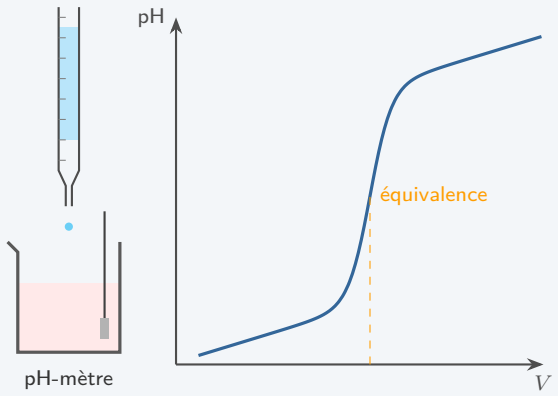
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

SA2

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Réactions acide-base

Couples de Brønsted — Constante d'acidité — Diagrammes de prédominance et de distribution — Réaction prépondérante — Solutions tampons — Titrages



« *La chimie crée son objet. Cette faculté créatrice, semblable à celle de l'art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques.*

— Marcellin Berthelot, *La Synthèse chimique* (1876)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Titrage pH-métrique »

SA2 — Réactions acide-base

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Identifier un acide, une base, un couple acide-base, un ampholyte ; écrire l'autoprotolyse de l'eau.
- Définir le pH, la constante d'acidité K_a et le $\mathrm{p}K_a$; distinguer acide fort et acide faible.
- Tracer et exploiter un diagramme de prédominance et un diagramme de distribution.
- Calculer la constante d'une réaction acide-base ; utiliser la règle du gamma.
- Déterminer un état final par la méthode de la réaction prépondérante et vérifier les hypothèses sur un diagramme.
- Définir une solution tampon et proposer un protocole de préparation.
- Exploiter une courbe de titrage pH-métrique : équivalence, demi-équivalence, choix d'un indicateur coloré.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Titrage pH-métrique » permet de tracer la courbe de titrage d'un acide fort ou faible par une base forte, d'afficher la dérivée et les diagrammes de distribution, et de comparer différents indicateurs colorés.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Acides et bases de Brønsted . . . 3
I.1 Définitions . . . 3
I.2 Les couples de l'eau et le pH . . . 3
I.3 Acides et bases forts ou faibles . . . 4
II Constante d'acidité . . . 4
II.1 Définition . . . 4
II.2 Diagramme de prédominance . . . 5
II.3 Diagramme de distribution . . . 6
III Réactions acide-base . . . 7
III.1 Constante d'une réaction acide-base . . . 7
III.2 Échelle des pKa et règle du gamma . . . 7
III.3 Réaction prépondérante . . . 8
IV Solutions tampons . . . 9
V Titrages acido-basiques . . . 9
V.1 Principe et équivalence . . . 9
V.2 Courbe de titrage pH-métrique . . . 10
V.3 Indicateurs colorés et conductimétrie . . . 11
V.4 Suivi conductimétrique . . . 11
V.5 Titrages de mélanges : successifs ou simultanés . . . 12
VI Compléments : estimer un pH . . . 12
VII Synthèse . . . 13
VIII Exercices d'approfondissement . . . 14
IX Classiques des concours . . . 15

I Acides et bases de Brønsted

I.1 Définitions

Définition — Acide, base, couple (Brønsted, 1923) R

- Un **acide** est une espèce, moléculaire ou ionique, capable de **céder** un proton H^+.
- Une **base** est une espèce capable de **capter** un proton H^+.
- Un acide HA et une base A^- forment un **couple acide/base** HA/A^- s'ils sont liés par la demi-équation formelle

$$\mathrm{HA} = \mathrm{A^-} + \mathrm{H^+}$$

Exemples :

- CH_3COOH/CH_3COO^- (acide éthanoïque / ion éthanoate) ; NH_4^+/NH_3 (ion ammonium / ammoniac) ;
- $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ et HCO_3^-/CO_3^{2-} (espèces carbonatées) ;
- un **polyacide** cède successivement plusieurs protons : $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, puis $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, puis HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}.

Définition — Ampholyte R

Une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre est un **ampholyte** (ou espèce amphotère) : HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et surtout l'**eau**.

I.2 Les couples de l'eau et le pH

L'eau intervient dans deux couples : H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^-. La réaction entre l'acide de l'un et la base de l'autre est l'**autoprotolyse** de l'eau :

$$2\,\mathrm{H_2O\,(l)} = \mathrm{H_3O^+(aq)} + \mathrm{HO^-(aq)} \qquad K_e = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{HO^-}]}{c^{\circ 2}} = 10^{-14} \text{ à } 25\,^\circ\mathrm{C} \quad (\mathrm{p}K_e = 14).$$

Définition — pH R

$$\mathrm{pH} = -\log a(\mathrm{H_3O^+}) = -\log \frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}$$

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, une solution est acide si $\mathrm{pH} < 7$, neutre si $\mathrm{pH} = 7$, basique si $\mathrm{pH} > 7$. On note souvent $h = [\mathrm{H_3O^+}]/c^\circ$ et $\omega = [\mathrm{HO^-}]/c^\circ$, de sorte que $h\,\omega = K_e$.

Ordres de grandeur

- K_e ne dépend que de la température : $1{,}0 \times 10^{-14}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$, $1{,}9 \times 10^{-14}$ à $37\,^\circ\mathrm{C}$, $3{,}7 \times 10^{-13}$ à $100\,^\circ\mathrm{C}$. La neutralité correspond à $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\mathrm{p}K_e$: $\mathrm{pH} = 6{,}8$ à $37\,^\circ\mathrm{C}$ pour une solution neutre !
- L'échelle est logarithmique : une baisse du pH océanique de $8{,}12$ à $8{,}05$ correspond à une hausse de $10^{0{,}07} - 1 \approx 17\,\%$ de $[\mathrm{H_3O^+}]$.
- Un pH-mètre, étalonné avec deux solutions tampons, mesure le pH à $0{,}1$ unité près environ ; le papier pH ne donne qu'une indication.

I.3 Acides et bases forts ou faibles

Définition — Force d'un acide ou d'une base R

- Un **acide fort** réagit totalement avec l'eau : $HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$. Il n'existe pas en solution aqueuse : l'acide le plus fort présent dans l'eau est H_3O^+ (**effet nivelant** du solvant).
- Une **base forte** réagit totalement avec l'eau : $B + H_2O \longrightarrow BH^+ + HO^-$; la base la plus forte dans l'eau est HO^-.
- Un acide (une base) est **faible** si sa réaction avec l'eau est limitée : un équilibre s'établit.

Espèce	Formule	Nature
Acide chlorhydrique	$H_3O^+ + Cl^-$	acide fort
Acide nitrique	HNO_3	acide fort
Acide sulfurique	H_2SO_4	1re acidité forte ; $pK_{a2} = 1{,}9$
Acide phosphorique	H_3PO_4	triacide : $pK_a = 2{,}1$; $7{,}2$; $12{,}4$
Acide éthanoïque (acétique)	CH_3COOH	acide faible, $pK_a = 4{,}8$
Soude	$Na^+ + HO^-$	base forte
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	ampholyte : $pK_a = 6{,}4$ et $10{,}3$
Ammoniac	NH_3	base faible, $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 **Couples et pH** ✦✧✧✧✧

Q-1) Écrire les demi-équations des couples $HCOOH/HCOO^-$, NH_4^+/NH_3, H_2O/HO^-. Quelle espèce est un ampholyte parmi HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_2PO_4^-$?

Q-2) Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à $2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis d'une solution de soude à $5{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q-3) Une eau a un pH de $8{,}3$. Calculer $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$.

II Constante d'acidité

II.1 Définition

Définition — Constante d'acidité R

La constante d'acidité du couple HA/A^- est la constante de l'équilibre de l'acide avec l'eau :

$$HA\,(aq) + H_2O\,(l) = A^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad \boxed{K_a = \frac{[A^-]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}\,c^\circ}}, \qquad pK_a = -\log K_a.$$

Plus K_a est grand (pK_a petit), plus l'acide est fort. Pour les couples de l'eau : $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$ et $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$.

Constante de basicité R D

La réaction de la base avec l'eau, $A^- + H_2O = HA + HO^-$, a pour constante $K_b = \dfrac{[HA][HO^-]}{[A^-]\,c^\circ}$ et

$$K_a\,K_b = K_e \qquad \text{soit} \qquad pK_a + pK_b = 14$$

Démonstration. La réaction de la base avec l'eau est la somme de l'autoprotolyse et de l'inverse de la réaction de l'acide avec l'eau : $K_b = K_e/K_a$.

II.2 Diagramme de prédominance

En passant au logarithme dans l'expression de K_a, on obtient la relation de Henderson :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Prédominance R

- Si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$: $[HA] > [A^-]$, l'acide **prédomine** ; si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$, la base prédomine ; à $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$, $[HA] = [A^-]$.
- Une espèce est **majoritaire** (l'autre négligeable) si elle est au moins dix fois plus concentrée : $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a - 1$ ou $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a + 1$.

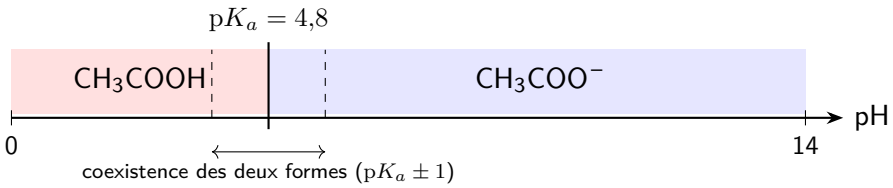


Fig. 1 : Diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

II.3 Diagramme de distribution

On note $c = [\mathrm{HA}] + [\mathrm{A}^-]$ la concentration totale. Les fractions de chaque forme valent

$$\alpha_{\mathrm{HA}} = \frac{[\mathrm{HA}]}{c} = \frac{1}{1 + 10^{\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_a}} \qquad \alpha_{\mathrm{A}^-} = \frac{[\mathrm{A}^-]}{c} = \frac{1}{1 + 10^{\mathrm{p}K_a - \mathrm{pH}}}$$

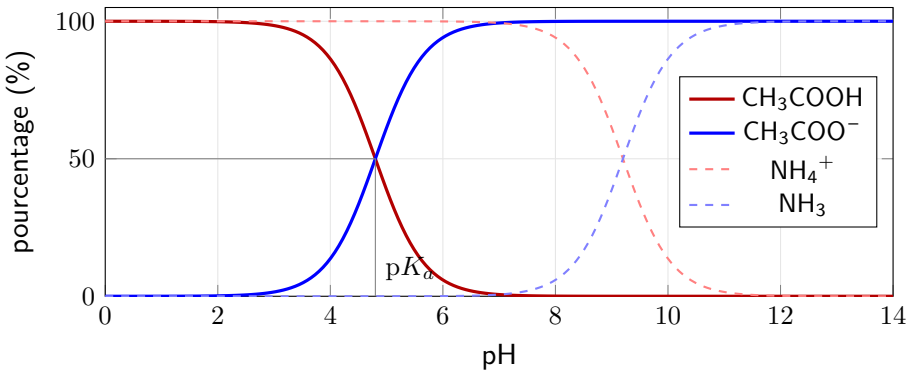


Fig. 2 : Diagrammes de distribution des couples CH_3COOH/CH_3COO^- ($\mathrm{p}K_a = 4{,}8$) et NH_4^+/NH_3 ($\mathrm{p}K_a = 9{,}2$). L'abscisse du point d'intersection des deux courbes d'un couple donne son $\mathrm{p}K_a$.

☞ Méthode — Lire un diagramme de distribution de polyacide M

Pour un triacide, les courbes se coupent deux à deux aux abscisses $\mathrm{p}K_{a1}$, $\mathrm{p}K_{a2}$, $\mathrm{p}K_{a3}$ lorsque les $\mathrm{p}K_a$ sont suffisamment éloignés (plus de 2 à 3 unités). Le maximum de la courbe d'un ampholyte, par exemple $H_2PO_4^-$, est atteint pour $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{a1} + \mathrm{p}K_{a2})$.

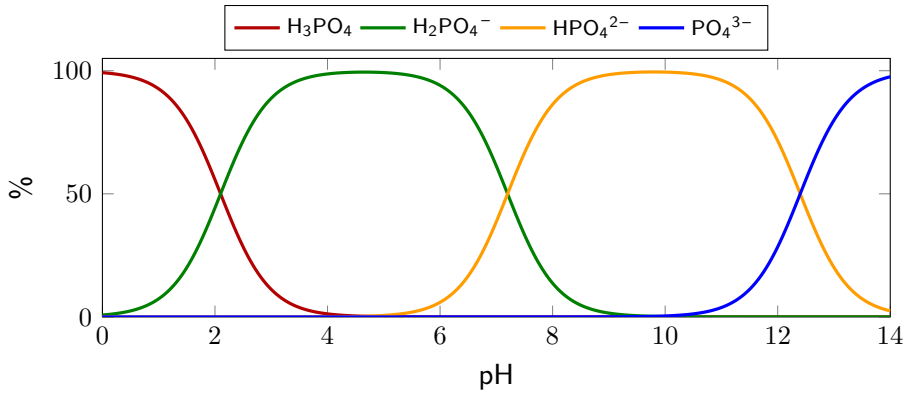


Fig. 3 : Distribution des espèces de l'acide phosphorique ($\mathrm{p}K_a = 2{,}1\,;\ 7{,}2\,;\ 12{,}4$).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Lecture d'un diagramme de distribution ✦✧✧✧✧

Le diagramme de distribution de l'acide citrique H_3A présente trois points d'intersection, à $\mathrm{pH} = 3{,}1$, $4{,}8$ et $6{,}4$.

Q-1) Attribuer les $\mathrm{p}K_a$ et tracer le diagramme de prédominance.

Q-2) Quelle est l'espèce prédominante dans un jus de citron ($\mathrm{pH} = 2{,}4$) ? dans le sang ($\mathrm{pH} = 7{,}4$) ?

Q-3) Sur quel intervalle de pH l'ion $H_2PO_4^-$ est-il majoritaire (acide phosphorique) ?

III Réactions acide-base

III.1 Constante d'une réaction acide-base

Constante d'une réaction acide-base R D

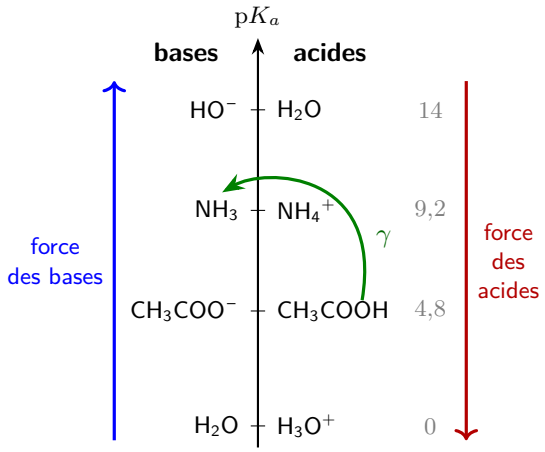
La réaction entre l'acide HA_1 du couple 1 et la base A_2^- du couple 2 a pour constante

$$HA_1 + A_2^- = A_1^- + HA_2 \qquad K^\circ = \frac{[A_1^-][HA_2]}{[HA_1][A_2^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \boxed{10^{pK_{a2}-pK_{a1}}}$$

Démonstration. On multiplie numérateur et dénominateur par $[H_3O^+]$: $K^\circ = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[HA_1]} \cdot \frac{[HA_2]}{[A_2^-][H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$.

Exemple : $CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$ a pour constante $K^\circ = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4} \gg 1$: la réaction est quasi totale.

III.2 Échelle des pKa et règle du gamma



Règle du gamma M

Sur une échelle verticale des pK_a (acides à droite, bases à gauche), la réaction entre un acide situé **en dessous** d'une base est favorisée ($K^\circ > 1$) : le tracé acide → base dessine un « γ ». Elle est quantitative si $\Delta pK_a \gtrsim 4$ ($K^\circ > 10^4$).

✗ Attention, erreurs fréquentes

L'écart des pK_a ne suffit pas toujours à conclure : le caractère total dépend aussi des concentrations. On vérifie *a posteriori* que les espèces supposées négligeables le sont bien.

Espèces compatibles ou incompatibles R

Deux espèces sont **compatibles** si leurs domaines de prédominance ont une partie commune : elles peuvent coexister en quantités notables et leur réaction a une constante $K^\circ < 1$. Si leurs domaines sont **disjoints**, elles sont incompatibles : elles réagissent ($K^\circ > 1$) jusqu'à disparition quasi complète de l'une d'elles. Dans l'état final, les espèces majoritaires sont toujours compatibles.

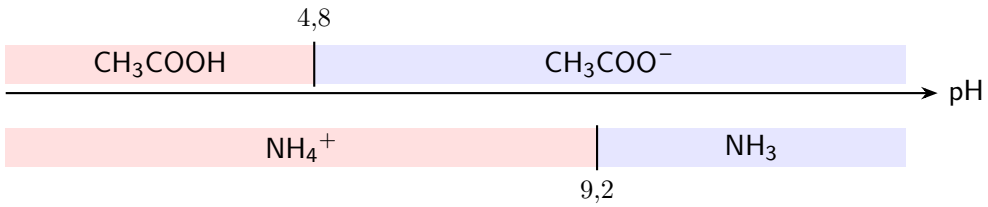


Fig. 4 : CH_3COOH et NH_3 ont des domaines disjoints : ils réagissent quantitativement. CH_3COO^- et NH_4^+ sont compatibles (domaine commun $4{,}8 < \mathrm{pH} < 9{,}2$).

III.3 Réaction prépondérante

Lorsque plusieurs acides et bases sont présents, on admet que l'état final est fixé par une seule réaction : la **réaction prépondérante** (RP).

☞ Méthode — Méthode de la réaction prépondérante M

1. Recenser les espèces introduites (sans oublier l'eau) et les placer sur l'échelle des $\mathrm{p}K_a$.
2. La RP est la réaction entre l'**acide le plus fort** et la **base la plus forte** présents (constante la plus grande).
3. Si $K^\circ \gg 1$: RP quantitative. Faire le bilan, obtenir une **solution équivalente** et recommencer.
4. Si $K^\circ \lesssim 1$: c'est la RP **équilibrée** qui fixe l'état final. On calcule l'avancement, puis le pH.
5. Vérifier en plaçant le pH obtenu sur les diagrammes de prédominance.

Remarque

Rôle des concentrations. La règle « acide le plus fort + base la plus forte » suppose des concentrations du même ordre. Pour deux acides faibles en mélange, $h \approx \sqrt{K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2}$: c'est l'acide dont le produit K_aC est le plus grand qui impose le pH. Ainsi, pour HF ($0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $\mathrm{p}K_a = 3{,}2$) et HCOOH ($0{,}50\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $\mathrm{p}K_a = 3{,}8$), les deux produits sont voisins ($10^{-4{,}2}$ et $10^{-4{,}1}$) : les deux réactions sont également prépondérantes et $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}\left(-\log(K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2)\right) = 1{,}9$. Négliger une espèce dix fois moins concentrée n'induit qu'une erreur d'environ $0{,}04$ sur le pH, inférieure à la précision du pH-mètre.

Exemple. On mélange $0{,}10\,\mathrm{mol}$ de CH_3COOH et $0{,}05\,\mathrm{mol}$ de NH_3 dans $1\,\mathrm{L}$. RP quantitative : $CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$. Solution équivalente : $0{,}05\,\mathrm{mol}$ de CH_3COOH, de CH_3COO^- et de NH_4^+. La nouvelle RP ($CH_3COOH + CH_3COO^-$, $K = 1$) ne modifie rien : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log 1 = 4{,}8$. Vérification : à $\mathrm{pH} = 4{,}8$, NH_4^+ est très largement majoritaire devant NH_3. Le mélange obtenu est une **solution tampon**.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 **Prévoir une réaction** ✦✦✧✧✧

On dispose des couples HF/F^- ($\mathrm{p}K_a = 3{,}2$), CH_3COOH/CH_3COO^- ($4{,}8$), NH_4^+/NH_3 ($9{,}2$), HCO_3^-/CO_3^{2-} ($10{,}3$).

Q-1) Calculer la constante de la réaction entre HF et CH_3COO^-, puis entre NH_4^+ et F^-.

Q-2) On dissout $0{,}10\,\mathrm{mol}$ de NH_4Cl et $0{,}10\,\mathrm{mol}$ de Na_2CO_3 dans $1\,\mathrm{L}$ d'eau. Identifier la RP, calculer l'état final et le pH. Vérifier la cohérence.

IV Solutions tampons

Définition — Solution tampon R

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu par addition modérée d'acide ou de base, ou par dilution modérée. Le **pouvoir tampon** est $\beta = \dfrac{\mathrm{d}c_b}{\mathrm{d}\mathrm{pH}}$ (c_b : quantité de base forte ajoutée par litre) ; il est maximal pour $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$.

☞ Méthode — Préparer une solution tampon de pH voisin de $\mathrm{p}K_a$ M

- Mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée ($CH_3COOH + CH_3COONa$) ;
- demi-neutralisation d'un acide faible par une base forte ($CH_3COOH + \frac{1}{2}$ NaOH) ;
- demi-neutralisation d'une base faible par un acide fort ($NH_3 + \frac{1}{2}$ HCl).

Pour un pH visé différent de $\mathrm{p}K_a$, on ajuste le rapport $[\mathrm{A}^-]/[\mathrm{HA}] = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a}$, en restant dans l'intervalle $\mathrm{p}K_a \pm 1$.

Remarque

Le sang est tamponné principalement par le couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ ($\mathrm{p}K_a = 6{,}1$ à $37\,^\circ\mathrm{C}$) : $\mathrm{pH} = 6{,}1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$ avec $[HCO_3^-]/[CO_2] \approx 20$, d'où $\mathrm{pH} \approx 7{,}4$. Les enzymes ne sont actives que dans une plage de pH étroite.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 — **Préparer un tampon ammoniacal** ✦✦✧✧✧

On veut préparer $100\,\mathrm{mL}$ de tampon de pH $9{,}5$ à partir d'une solution d'ammoniac à $0{,}20\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ et d'acide chlorhydrique à $0{,}10\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$.

Q-1) Quels volumes faut-il mélanger ?

Q-2) Comment varie le pH si l'on ajoute $1\,\mathrm{mmol}$ de soude ? Comparer à l'ajout dans $100\,\mathrm{mL}$ d'eau pure.

V Titrages acido-basiques

V.1 Principe et équivalence

Définition — Titrage et équivalence R

Titrer une espèce, c'est déterminer sa quantité en la faisant réagir avec un **réactif titrant** de concentration connue, versé à la burette. La **réaction support** doit être rapide, unique (sans réaction parasite) et quantitative. À l'**équivalence**, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques ; pour $\nu_A\,A + \nu_B\,B \to \ldots$:

$$\frac{c_A V_A}{\nu_A} = \frac{c_B V_{B,\text{éq}}}{\nu_B}$$

Avant l'équivalence, le réactif limitant est le titrant ; après, c'est l'espèce titrée.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- L'équivalence n'est pas un équilibre : comme la réaction support est rapide, l'équilibre chimique est atteint après *chaque* ajout.
- Le volume du bécher varie au cours du titrage : on raisonne en **quantités de matière**, avec un tableau d'avancement écrit pour un volume versé V quelconque.

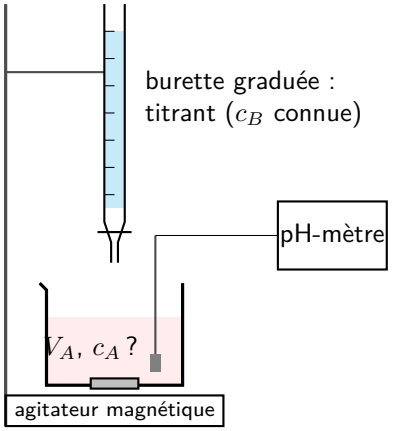


Fig. 5 : Montage d'un titrage pH-métrique : la sonde (électrode de verre combinée à une électrode de référence) délivre une tension fonction affine du pH.

V.2 Courbe de titrage pH-métrique

Allure de la courbe R

- L'équivalence est repérée par le **saut de pH**, de préférence au maximum de $\frac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{d}V}$ (plus fiable que la méthode des tangentes parallèles). Le saut est montant pour le titrage d'un acide par une base, descendant pour celui d'une base par un acide.
- Acide fort titré par une base forte : pH à l'équivalence égal à 7.
- Acide faible titré par une base forte : à la **demi-équivalence**, $[\mathrm{HA}] = [\mathrm{A}^-]$ donc $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$; à l'équivalence, la solution contient la base A^- : $\mathrm{pH} > 7$. La faible pente autour de la demi-équivalence traduit l'**effet tampon**.

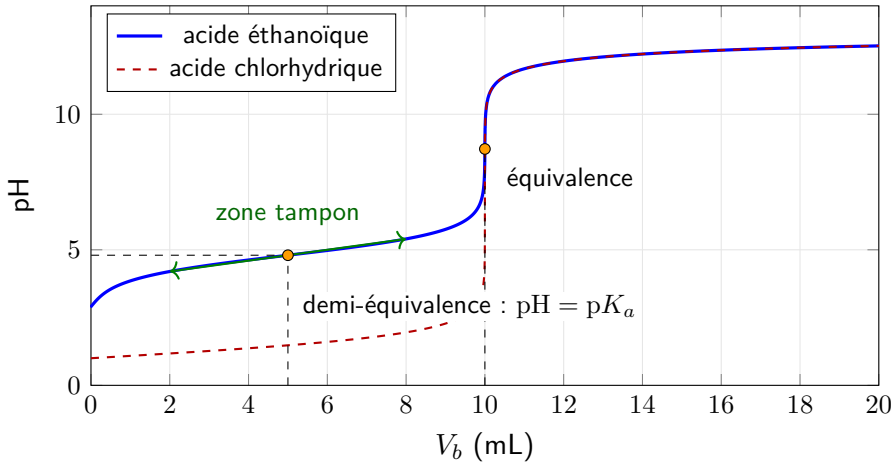


Fig. 6 : Titrage pH-métrique de $10\,\mathrm{mL}$ d'acide à $0{,}1\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ par la soude à $0{,}1\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ (courbes exactes). Le saut est plus ample pour l'acide fort ; après l'équivalence, les deux courbes sont confondues (excès de HO^-).

V.3 Indicateurs colorés et conductimétrie

Choix d'un indicateur coloré M

Un indicateur coloré est un couple $\mathrm{HIn}/\mathrm{In}^-$ dont les deux formes ont des teintes différentes. Sa **zone de virage**, voisine de $\mathrm{p}K_a \pm 1$, doit contenir le pH à l'équivalence (être incluse dans le saut de pH).

Indicateur	teinte acide	zone de virage	teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1–4,4	jaune
Rouge de méthyle	rouge	4,2–6,2	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0–7,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2–10,0	rose

V.4 Suivi conductimétrique

Loi de Kohlrausch R

Une cellule conductimétrique mesure la conductance G de la solution (en siemens, sous tension alternative pour éviter l'électrolyse) ; la conductivité $\sigma = G/k_{\text{cell}}$ s'en déduit par étalonnage. Pour une solution diluée,

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \, [A_i]$$

avec λ_i la conductivité molaire ionique (en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$) et $[A_i]$ en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$. **Tous** les ions comptent, y compris les ions spectateurs.

☞ Méthode — Exploiter un suivi conductimétrique M

Pour s'affranchir de la dilution, on trace la conductivité corrigée $\sigma' = \sigma \dfrac{V_0 + V}{V_0}$ (ou l'on ajoute au départ un grand volume d'eau). Les quantités d'ions étant affines en V de part et d'autre de l'équivalence, $\sigma'(V)$ est **affine par morceaux** : l'équivalence est au point de rupture de pente, déterminé par l'intersection de deux droites, sans qu'il soit nécessaire de resserrer les mesures. Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ ($\lambda = 35{,}0\,\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$) et $\mathrm{HO^-}$ (19,9) sont beaucoup plus conducteurs que les autres ions (de 4 à 8).

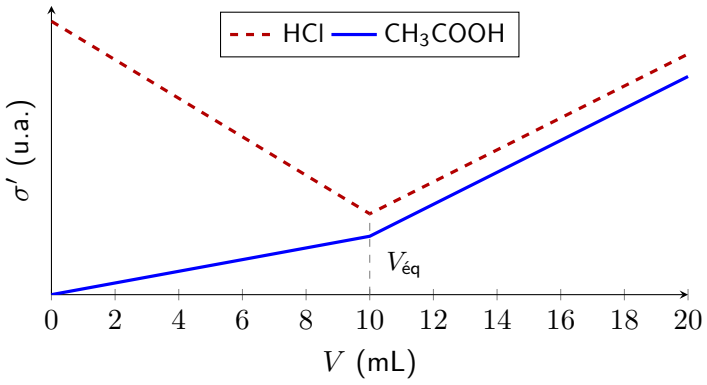


Fig. 7 : Titrage conductimétrique par la soude d'un acide fort ($\mathrm{H_3O^+}$ très conducteur, remplacé par $\mathrm{Na^+}$) et d'un acide faible (formation d'ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{CH_3COO^-}$). Après l'équivalence, l'excès de $\mathrm{HO^-}$ fait croître fortement σ'.

V.5 Titrages de mélanges : successifs ou simultanés

Ordre des réactions de titrage R

Si plusieurs espèces réagissent avec le titrant (mêmes nombres stœchiométriques pour celui-ci), la réaction de plus grande constante a lieu en premier. Les deux titrages sont **successifs** (deux sauts distincts) si le rapport des constantes dépasse 10^4, soit $\Delta \mathrm{p}K_a > 4$ pour deux acides ; sinon ils sont **simultanés** et l'on n'observe qu'un seul saut.

En pratique, pour $2 < \Delta \mathrm{p}K_a < 4$, on observe encore deux sauts, mais déformés par le recouvrement des deux réactions au voisinage de la première équivalence ; pour $\Delta \mathrm{p}K_a < 2$, un seul saut subsiste.

Justification. On exige que plus de 99 % du premier acide ait réagi alors que moins de 1 % du second a réagi : en appliquant la relation de Henderson aux deux couples au même pH, il faut $10^{\mathrm{p}K_{a2}-\mathrm{p}K_{a1}} \geq \frac{99}{1} \times \frac{99}{1} \approx 10^4$.

Remarque

Titrages en deux étapes. Si aucune réaction directe ne convient (réaction lente, équivalence invisible), on procède **par déplacement** (l'espèce à doser réagit avec un excès de réactif et l'on titre le produit formé) ou **en retour** (on ajoute un excès connu de réactif et l'on titre ce qui n'a pas réagi). Ces techniques sont fréquentes en oxydoréduction (chapitre SA5).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 Exploiter une courbe de titrage ✦✦✧✧✧

On titre $V_0 = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH par la soude à $c_b = 0{,}100\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le saut de pH est observé pour $V_E = 12{,}0\,\mathrm{mL}$; pour $V = 6{,}0\,\mathrm{mL}$, le pH vaut $4{,}2$.

Q-1) Écrire la réaction de titrage et calculer sa constante ($\mathrm{p}K_a = 4{,}2$). En déduire la concentration de l'acide.

Q-2) Justifier que le pH à la demi-équivalence est égal au $\mathrm{p}K_a$.

Q-3) Estimer le pH à l'équivalence et choisir un indicateur coloré.

EXERCICE 6 Titrage conductimétrique de l'acide éthanoïque ✦✦✧✧✧

On titre $V_0 = 10{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide éthanoïque à c_a par la soude à $c_b = 0{,}100\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, en suivant la conductivité corrigée σ'. Données ($\mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$) : $\lambda(Na^+) = 5{,}0$; $\lambda(CH_3COO^-) = 4{,}1$; $\lambda(HO^-) = 19{,}9$.

Q-1) Exprimer $\sigma' V_0$ en fonction de V avant puis après l'équivalence (on néglige les ions apportés par la dissociation initiale de l'acide).

Q-2) Les deux droites se coupent en $V = 12{,}4\,\mathrm{mL}$. En déduire c_a. Pourquoi la conductimétrie est-elle ici plus précise que la pH-métrie si l'acide est très dilué ?

VI Compléments : estimer un pH

☞ Méthode — Acide faible seul en solution M

Un acide faible HA est introduit à la concentration c. La RP est $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$. Si l'acide est peu dissocié ($[A^-] \ll c$) : $K_a \approx \frac{h^2}{c}$, d'où $\mathrm{pH} \approx \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_a - \log c)$. On vérifie que $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a - 1$; sinon on résout $\frac{h^2}{c-h} = K_a$.
De même, pour une base faible : $\mathrm{pH} \approx \frac{1}{2}(14 + \mathrm{p}K_a + \log c)$, valable si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a + 1$; pour un ampholyte : $\mathrm{pH} \approx \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{a1} + \mathrm{p}K_{a2})$.

Remarque

Ces expressions ne sont pas exigibles : elles se retrouvent en quelques lignes par la méthode de la RP, et l'on doit toujours vérifier les hypothèses sur le diagramme de prédominance.

☞ Méthode — Écrire les lois de conservation M

Toute solution à l'équilibre vérifie simultanément :

- les **lois d'action de masse** : $K_e = h\omega$ et, pour chaque couple, l'expression de K_a ;
- la **conservation de la matière** : par exemple, pour un diacide H_2A introduit à C_0, $C_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$;
- l'**électroneutralité** : $\sum$ (charges des cations $\times$ concentrations) $=$ $\sum$ (charges des anions $\times$ concentrations), par exemple $h = [HA^-] + 2[A^{2-}] + \omega$.

Ce système d'équations est exact ; la méthode de la RP revient à le simplifier en négligeant les espèces minoritaires.

Autoprotolyse négligeable R D

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable dès que le pH est en dehors de l'intervalle $[6\,;\,8]$.

Démonstration. $\frac{\omega}{h} = \frac{K_e}{h^2} = 10^{2\mathrm{pH}-14}$: pour $\mathrm{pH} \leq 6$, $\omega \leq h/100$; les ions HO^- issus de l'autoprotolyse sont négligeables devant H_3O^+. Symétriquement pour $\mathrm{pH} \geq 8$.

☞ Méthode — Rôle de l'autoprotolyse M

Pour un acide fort de concentration C, l'électroneutralité s'écrit $h = C + \omega$ avec $\omega = K_e/h$, d'où $h^2 - Ch - K_e = 0$.

- $C \geq 3 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: l'autoprotolyse est négligeable, $\mathrm{pH} = -\log C$;
- $C \leq 1 \times 10^{-8}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: l'apport d'acide est négligeable, $\mathrm{pH} \approx 7$ (une solution d'acide n'est jamais basique) ;
- entre les deux, on résout l'équation : $C = 1 \times 10^{-7}$ donne $\mathrm{pH} = 6{,}79$.

Loi de dilution d'Ostwald R

Le coefficient de dissociation $\alpha = [A^-]/C$ d'un acide faible vérifie $\dfrac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = K_a$: **la dilution favorise la dissociation**, et à dilution infinie ($C \ll K_a$), un acide faible se comporte comme un acide fort ($\alpha \to 1$, $h \approx C$). Pour $\mathrm{p}K_a = 4{,}75$: $C = 0{,}1\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ donne $\alpha = 1{,}3\,\%$; $C = 1 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ donne $\alpha = 34\,\%$.

VII Synthèse

★ À retenir

- Couple HA/A^- : $HA = A^- + H^+$; ampholyte ; couples de l'eau, $K_e = 10^{-14}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.
- $\mathrm{pH} = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$; $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]c^\circ}$; $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$.
- Prédominance : acide si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, base si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$; majoritaire à une unité près.
- Réaction acide-base : $K^\circ = 10^{\mathrm{p}K_{a2} - \mathrm{p}K_{a1}}$; règle du gamma ; RP = acide le plus fort + base la plus forte.

- Tampon : mélange HA/A^- en proportions voisines, $\mathrm{pH} \approx \mathrm{p}K_a$.
- Titrage : $c_a V_0 = c_b V_{éq}$; $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$ à la demi-équivalence ; zone de virage de l'indicateur dans le saut.

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 7 Dilution d'un acide faible

On considère une solution d'acide éthanoïque ($\mathrm{p}K_a = 4{,}8$) de concentration c.

Q-1) Pour $c = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, déterminer le pH par la méthode de la RP et vérifier l'hypothèse faite.

Q-2) Même question pour $c = 1{,}0\times10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Que vaut le coefficient de dissociation ? Commenter.

EXERCICE 8 Titrage de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique

On titre $V_0 = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'ammoniac à $c_0 = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ par l'acide chlorhydrique à $c = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ ($\mathrm{p}K_a(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$).

Q-1) Écrire la réaction de titrage, calculer sa constante et déterminer $V_{éq}$.

Q-2) Calculer le pH initial, à la demi-équivalence et à l'équivalence. Tracer l'allure de la courbe.

Q-3) Choisir un indicateur coloré adapté.

EXERCICE 9 Tampons phosphate

L'acide phosphorique a pour $\mathrm{p}K_a$: 2,1 ; 7,2 ; 12,4. On dispose de NaH_2PO_4 ($M = 120\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) et de Na_2HPO_4 ($M = 142\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

Q-1) Écrire la RP dans une solution de NaH_2PO_4 à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et montrer que le pH vaut environ $\frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{a1} + \mathrm{p}K_{a2})$.

Q-2) On veut préparer $1\,\mathrm{L}$ de tampon de pH 7,4 de concentration totale en phosphate $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Quelles masses faut-il peser ?

EXERCICE 10 Couleur d'un indicateur

Le bleu de bromothymol ($\mathrm{p}K_a = 7{,}0$) est jaune sous forme acide HIn et bleu sous forme basique In^-. L'œil perçoit la teinte d'une forme si elle est au moins dix fois plus concentrée que l'autre.

Q-1) Retrouver la zone de virage. Quelle est la teinte à $\mathrm{pH} = 7{,}0$?

Q-2) On ajoute quelques gouttes de BBT à une eau minérale de pH 7,8, puis on souffle dans l'eau avec une paille. Décrire et expliquer les observations.

EXERCICE 11 Titrages successifs ou simultanés

Q-1) On titre $V_0 = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'un mélange d'acide éthanoïque ($\mathrm{p}K_a = 4{,}8$, concentration c_1) et de chlorure d'ammonium ($\mathrm{p}K_a = 9{,}2$, concentration c_2) par la soude à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On observe deux sauts, à $12{,}0\,\mathrm{mL}$ et $20{,}0\,\mathrm{mL}$. Justifier l'existence de deux sauts et calculer c_1 et c_2. Décrire l'allure de la courbe de conductivité corrigée ($\lambda(NH_4^+) = 7{,}4$; autres données dans l'exercice de conductimétrie ci-dessus).

Q-2) L'acide tartrique H_2T est un diacide de $\mathrm{p}K_a$ 3,0 et 4,3. On titre $V_0 = 10{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution par la soude à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: un seul saut est observé, à $16{,}0\,\mathrm{mL}$. Expliquer et calculer la concentration C_0 en acide tartrique.

EXERCICE 12 Méthode de Gran

On titre $V_0 = 20{,}0\,\text{mL}$ d'une solution de chlorure d'hydroxylammonium (acide faible NH_3OH^+, concentration C_A) par la soude à $C_B = 0{,}020\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Avant l'équivalence, on relève :

V_B (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
pH	5,30	5,70	6,00	6,30	6,70

Q-1) Exprimer, avant l'équivalence, $[NH_3OH^+]$ et $[NH_2OH]$ en fonction de V_B et du volume équivalent V_e.

Q-2) En déduire que $h\,V_B = K_a\,(V_e - V_B)$.

Q-3) Tracer $h\,V_B$ en fonction de V_B ; en déduire V_e, K_a et C_A. Quel est l'intérêt de la méthode ?

EXERCICE 13 L'acide citrique d'une limonade

L'acide citrique H_3A (pK_a : 3,1 ; 4,8 ; 6,4) est l'acidifiant E330 des limonades. On dégaze $80\,\text{mL}$ de limonade, puis on titre $V_0 = 20{,}0\,\text{mL}$ par la soude à $0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: un seul saut est observé, pour $V_e = 9{,}6\,\text{mL}$.

Q-1) Pourquoi dégaze-t-on la limonade ? Avec quelle verrerie prélève-t-on V_0 ?

Q-2) Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut ? Écrire le bilan du titrage et calculer la concentration en acide citrique.

IX Classiques des concours

EXERCICE 14 Titrage d'un mélange d'acides

On titre $V_0 = 20\,\text{mL}$ d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique (concentration c_1) et de l'acide éthanoïque (c_2, $pK_a = 4{,}8$) par la soude à $c = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On observe deux sauts de pH, pour $V_{e1} = 8{,}0\,\text{mL}$ et $V_{e2} = 18{,}0\,\text{mL}$.

Q-1) Écrire les réactions de titrage dans l'ordre où elles se produisent ; justifier par leurs constantes.

Q-2) En déduire c_1 et c_2.

Q-3) Que vaut le pH pour $V = 13\,\text{mL}$? Justifier sans calcul élaboré.

Q-4) Quel indicateur coloré choisir pour repérer la seconde équivalence ?

EXERCICE 15 L'acidification des océans

Le dioxyde de carbone atmosphérique se dissout dans l'océan : $CO_2(g) = CO_2(aq)$, $K_H = 10^{-1,5}$.
Données : $pK_{a1}(CO_2, H_2O/HCO_3^-) = 6{,}4$; $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10{,}3$.

Q-1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces carbonatées. Quelle est l'espèce majoritaire dans l'océan ($pH = 8{,}1$) ?

Q-2) Écrire la réaction entre $CO_2(aq)$ et CO_3^{2-} et calculer sa constante. Commenter.

Q-3) La teneur atmosphérique en CO_2 est passée de 280 à $420\,\text{ppm}$ (pression partielle $P = x\,P^\circ$). Calculer la variation de $[CO_2(aq)]$.

Q-4) En supposant $[HCO_3^-]$ constante, estimer la variation de pH correspondante. Conséquence pour les organismes à coquille calcaire ?

EXERCICE 16 Calcaire, dioxyde de carbone et grottes (problème)

★★★★☆

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\mathrm{p}K_s(\mathrm{CaCO_3}) = 8{,}4$; $\mathrm{p}K_{a1} = 6{,}4$; $\mathrm{p}K_{a2} = 10{,}3$; $\mathrm{CO_2(g)} = \mathrm{CO_2(aq)}$, $K_H = 10^{-1{,}47}$.

Q-1) L'atmosphère contient $\mathrm{CO_2}$ sous la pression partielle $p = 4{,}2 \times 10^{-4}\,\mathrm{bar}$. Calculer $[\mathrm{CO_2(aq)}]$ dans l'eau de pluie, puis son pH (on négligera l'autoprotolyse et la seconde acidité).

Q-2) Une eau au contact du calcaire et du $\mathrm{CO_2}$ réalise $\mathrm{CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O = Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-}$. Exprimer sa constante K et montrer que $\log K \approx -6{,}0$.

Q-3) En déduire la solubilité s du calcaire en fonction de $p_{\mathrm{CO_2}}$. La calculer pour l'air libre, puis pour l'air du sol ($p_{\mathrm{CO_2}} = 1 \times 10^{-2}\,\mathrm{bar}$), en mg d'ions calcium par litre.

Q-4) Expliquer la formation des stalactites, et l'entartrage des bouilloires.