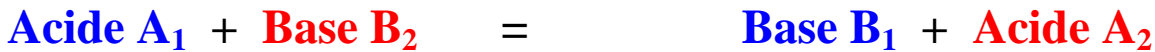


I – Réaction acido-basique

1. Equilibre de réaction entre couples acide-base

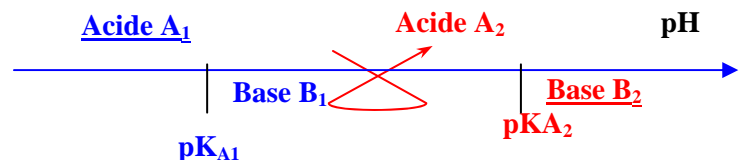


Il y a **transfert** de proton H^+ de l'acide vers la base

2. Constante d'équilibre

$$K = \frac{[B_1] \cdot [A_2]}{[A_1] \cdot [B_2]} = \frac{[B_1] \cdot [H_3O^+]}{[A_1]} \cdot \frac{[A_2]}{[H_3O^+] \cdot [B_2]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

$$K = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})}$$



II – Titrage (ou « dosage ») acido-basique

Rappel :

Un dosage est la **détermination de la concentration molaire d'une espèce chimique en solution.**

L'espèce A sera dosée par réaction avec un **réactif titrant B** de concentration molaire connue.

Une réaction de dosage doit être **unique, totale et rapide.**

Lors d'un titrage l'échantillon est détruit.

1. Equivalence acido-basique

Il y a équivalence lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques :

$$n(A) = n(B) \Leftrightarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{\text{Beq}} \Leftrightarrow V_{\text{Beq}} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B}$$

$$\Leftrightarrow C_A = \frac{C_B \cdot V_{\text{Beq}}}{V_A}$$

Remarque : A l'équivalence il y a changement du réactif limitant :

- Avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant placé dans la burette.

- Après l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titré.

2. Graphes $\text{pH} = f(V_B)$ (Suivi *pH*-métrique de la réaction de titrage d'un acide)

Lors d'un dosage d'un acide par une base, le *pH* augmente : la **courbe est montante**.

La courbe présente un **point d'inflexion** (inversion de la concavité) qui correspond à l'**équivalence**.

*Inversement, lorsqu'on verse un acide fort (HCl) sur une base, le *pH* diminue : la courbe est descendante.*

3. Principe du titrage

a. Méthode de la fonction dérivée.

- Tracer la courbe dérivée : $\text{dpH}/\text{d}V_B = f(V_B)$: elle présente un maximum.
- Le point d'équivalence correspond à ce maximum.

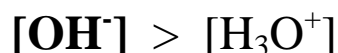
b. Méthode des tangentes.

- Tracer 2 tangentes à la courbe, parallèles et situées de part et d'autre du point d'inflexion.
- Tracer la parallèle P à ces 2 droites, située à mi-distance.
- L'intersection entre la parallèle P et la courbe de *pH* donne le point d'équivalence.

4. Dosage colorimétrique

*L'équivalence peut-être repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré dont la zone de virage ($\text{p}K_A$) correspond au *pH* du point d'inflexion.*

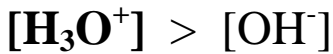
- Lors d'une réaction entre un **acide fort** et une **base forte**, à l'équivalence les ions hydroxyde et oxonium sont en quantités égales :
$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$
la solution est **neutre** : $\text{pH} = 7$ on prend le **bleu de bromothymol** $\text{p}K_A \approx 7$
- Lors d'une réaction entre un **acide faible** et une **base forte**, à l'équivalence les ions hydroxyde sont majoritaires :



la solution est **basique** : $\text{pH} > 7$

on utilise la **phénolphtaléine** $\text{p}K_A \approx 9$

- Lors d'une réaction entre une **base faible** et un **acide fort**, à l'équivalence les ions oxonium sont majoritaires :



la solution est **acide** : $\text{pH} < 7$

on utilise l'**hélianthine** $\text{pK}_A \approx 4$

III - Dosage d'un acide faible par une base forte

1. Etude expérimentale

Voir T.P.

- Rechercher l'équivalence par la méthode des tangentes : $\text{pH}_E = 8,6$
- L'équivalence est indiquée par le **virage au rose** de la **phénol phtaléine** ; dont la zone de virage ($\text{pH}=8,2$ à 10) encadre le pH à l'équivalence.

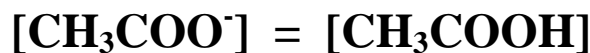
2. Caractéristiques de la courbe

On distingue 2 points d'inflexions :

a. La demi-équivalence : $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$

Après un net accroissement du pH en début de titrage, on obtient une partie sub-horizontale avec un **1^{er} point d'inflexion** : le **point de 1/2 équivalence**.

La moitié des molécules d'acide ont réagi pour donner des ions acétate : ils ont la même concentration.



Alors : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ s'écrit :

Au point de 1/2 équivalence $\text{pH} = \text{pK}_A$ du couple acide /base .

b. L'équivalence : $V_B = V_{BE}$

La brusque variation de pH présente un **2nd point d'inflexion** : le **point d'équivalence**

Lorsque toutes les molécules d'acide sont dissociées, l'addition d'ions OH^- provoque l'augmentation du pH.

On note expérimentalement que la solution est **basique à l'équivalence**.

Le nombre d'ions OH^- introduits dans la solution n_B est égal à la moitié du nombre de molécules de CH_3COOH introduites initialement.

$$n_B = \frac{n_0(\text{CH}_3\text{COOH})}{2} = n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$$

3. Influence des concentrations

Superposons les 3 courbes de réactions entre :

$$C_A = C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \quad C_A = C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad C_A = C_B = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

et prévoyons l'allure des courbes sans regarder l'expérience ; puis vérifier p. 167.

- **pH initial** : il **varie** car il dépend de la concentration initiale de l'acide.
- **pH final** : il **varie** car il dépend de la concentration finale de la base.
- **l'équivalence** : le pH sera pour le **même volume** car :

$$V_{BE} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B}$$

mais pas au même pH car il dépend de la concentration de la base.

- **demi équivalence** : les courbes **coïncident** car toutes les solutions ont le **même pK_A** .

4. Solutions tampons : **$\text{pH} = \text{pK}_A$**

C'est le mélange d'un acide faible et d'une base forte dont les quantités respectives place la solution au **point de $\frac{1}{2}$ équivalence** (*le mélange d'une base faible et d'un acide fort est également possible*).

En conséquence :

- son pH est égal au pK_A du couple acide faible/base faible.
- ce pH varie très peu en cas d'addition d'une base ou d'un acide.