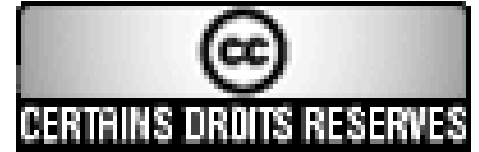


Cours de Thierry BRIERE



## ACIDE ET BASES

### Titrages acido-basiques



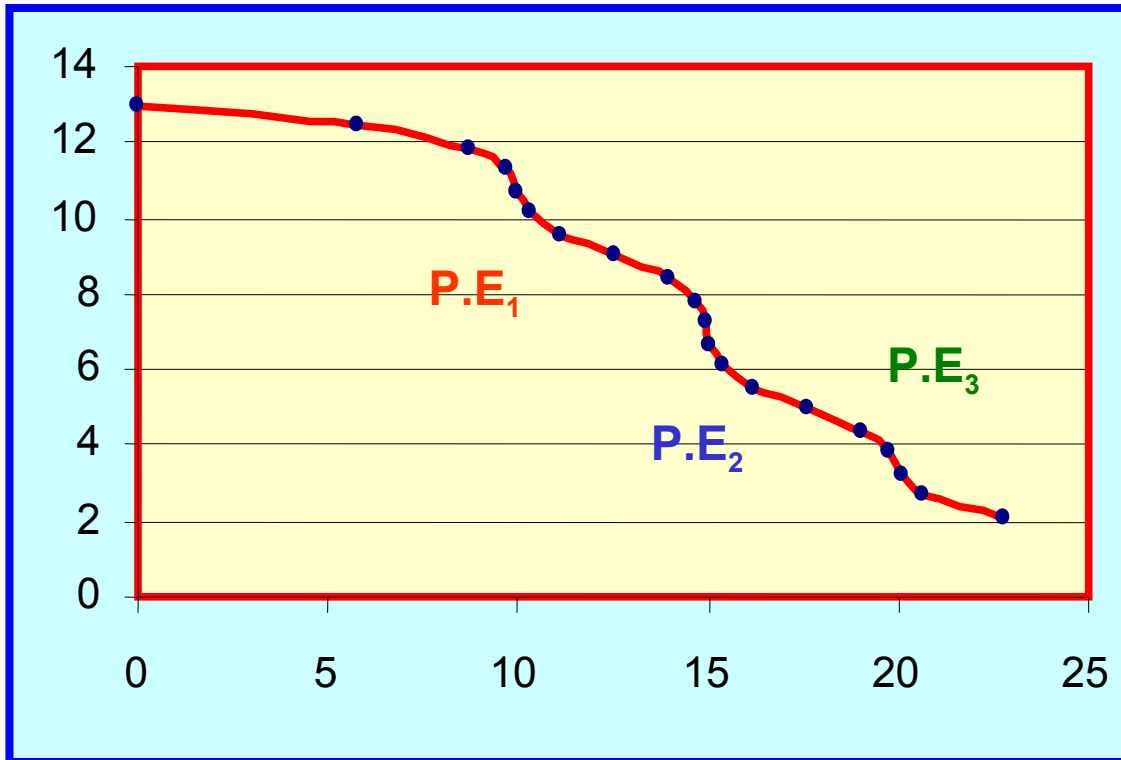
Cette page est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

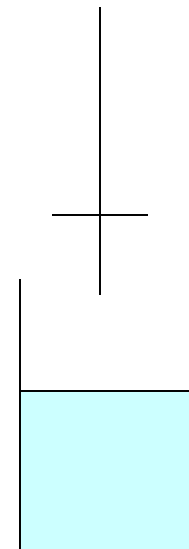
## MELANGES D'ACIDES ET DE BASES

## REACTION ENTRE UN ACIDE ET UNE BASE

## TITRAGES ACIDOBASIQUES



$$h^2 + - h \sum C_i M_i - K_e = 0$$



## Mélange d'un monoacide faible et de sa base conjuguée

On introduit sans variation de volume Ca mole d'un acide faible AH et Cb mole de sa base conjuguée A<sup>-</sup> (sous forme de son sel NaA) dans un litre d'eau pure. Quel sera le pH du mélange ?

### Résolution exacte

Espèces présentes : AH , A<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> , Na<sup>+</sup>

Relations entre inconnues :

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

$$E.N : [H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$C.M. 1 : [AH] + [A^-] = Ca + Cb$$

$$C.M. 2 : [Na^+] = Cb$$

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$K_a = [A^-] h / [AH]$$

$$[AH] = [A^-] h / K_a$$

$$\text{C.M. 1 : } [AH] + [A^-] = C_a + C_b$$

$$\text{C.M. 1 : } \{ [A^-] h / K_a \} + [A^-] = C_a + C_b$$

$$[A^-] = \{ C_a + C_b \} / ( 1 + h / K_a )$$

$$\text{E.N : } [H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-]$$

$$h + C_b = (K_e / h) + \{ C_a + C_b \} / ( 1 + h / K_a )$$

**Cette équation se ramène finalement à une équation du troisième degré qu'on peut résoudre par itérations.**

## Résolution approchée

**Nous avons ici affaire à un mélange contenant un acide et sa base conjuguée.**

**Si l'acide était seul la solution devrait être acide.**

**Si la base était seule, la solution devrait être basique.**

**on peut raisonnablement supposer que dans le cas général ce type de mélange ne sera donc ni très acide ni très basique.**

**Nous avons déjà fait ce type d'approximation lors de l'étude de l'ampholyte lui aussi simultanément acide et basique.**

**Nous allons donc considérer que le pH de la solution est tel que les concentrations des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  peuvent être négligées devant celles des autres espèces.**

$$\text{E.N : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

$$\cancel{[\text{H}_3\text{O}^+] + \text{Cb} = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]}$$

$$[\text{A}^-] \approx \text{Cb}$$

$$\text{C.M. 1 : } [\text{AH}] + [\text{A}^-] = \text{Ca} + \text{Cb}$$

$$\cancel{[\text{AH}] + \text{Cb} \approx \text{Ca} + \text{Cb}}$$

$$[\text{AH}] \approx \text{Ca}$$

$$\text{Ka} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \longrightarrow \text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{\text{Cb}}{\text{Ca}} \right\}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{C_b}{C_a} \right\}$$

**Cette expression peut généralement être considérée comme valable. Il suffit que les concentrations  $C_a$  et  $C_b$  soient du même ordre de grandeur et pas trop faibles.**

**En effet, si on met une des deux espèces en trop grande quantité par rapport à l'autre, le pH va s'éloigner trop fortement de la neutralité et on ne pourra donc plus utiliser l'approximation consistant à négliger simultanément  $[\text{OH}^-]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  devant  $C_a$  ou  $C_b$ .**

**Il en ira bien sur de même si  $C_a$  et  $C_b$  deviennent trop petits.**

**Le pH d'une solution tampon sera donc toujours proche du pKa du couple utilisé pour la préparer.**

**Nous reviendrons ultérieurement sur les propriétés particulières de telles solution tampon.**

## **Mélanges d'un acide et d'une base appartenant à deux couples différents.**

**Nous allons aborder maintenant l'étude de mélanges d'acides et de bases appartenant à des couples différents.**

**Ce cas est particulièrement important puisqu'il conduit à la notion de titrages acido-basiques.**

**Nous allons donc dans un premier temps revenir sur la notion générale de titrage.**



**Un dosage consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique dans une solution.**

**Pour cela, on fait réagir selon une réaction déterminée la substance qu'on veut doser avec une autre substance dont la concentration est connue.**

**Il existe plusieurs types de titrages selon le type de la réaction utilisée. (acide / base - oxydoréduction - précipitation - complexation ... etc.**

**Le principe général reste toutefois le même.**

**On introduit un volume connu de solution à doser dans un bécher.**

**On introduit une solution de concentration connue du réactif titrant dans une burette.**

**On verse progressivement le réactif titrant dans la solution de concentration inconnue.**

**On arrête le titrage quand on atteint le Point Equivalent.**

**Le Point Equivalent est par définition le moment pour lequel substance à doser et réactif titrant ont été mélangés en proportions stœchiométriques.**

**On sait qu'on a atteint ce point particulier grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré ou par un autre moyen (en général une brusque variation d'une propriété physique).**

## Réaction de Titrage

Substance B



Cb, Vb

Etablissons la relation fondamentale des problèmes de titrage : il faut trouver la relation qui unit Ca, Va, Cb et Vb au point équivalent du titrage.

Substance A

Ca, Va

**Point Equivalent = Proportions stoéchiométriques**

$$b n_A = a n_B$$



$$n_A / a = n_B / b$$

$$b n_A = a n_B$$

Mais  $n_A = C_a V_a$  et  $n_b = C_b V_b$

$$b C_a V_a = a C_b V_b$$

Au point équivalent

**Le Point Equivalent du titrage étant déterminé expérimentalement par un moyen quelconque, il sera donc possible de déterminer la concentration inconnue à partir des relations précédentes.**

**Il est bien entendu impératif de connaître l'équation bilan de la réaction de titrage.**

## Notion de Normalité

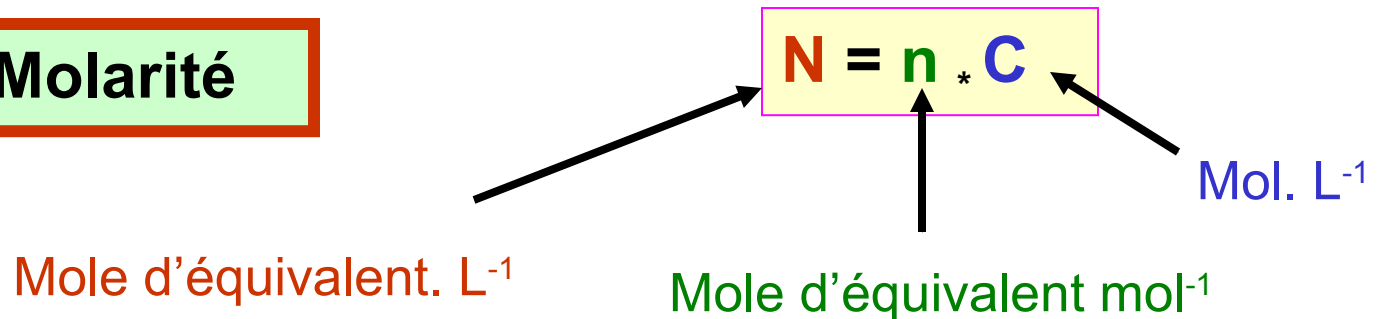
On utilise parfois la notion de normalité pour simplifier les calculs lors des problèmes de titrages.

Une solution Normale d'un Acide est une solution telle que 1 Litre de cette solution est capable de libérer une mole de protons  $H^+$ .

Une solution Normale d'une Base est une solution telle que 1 Litre de cette solution est capable de capter une mole de protons  $H^+$ .

Il existe une relation simple entre Normalité et Molarité

Normalité =  $n$  \* Molarité



$n$  est le nombre de mole de protons  $H^+$  que capte (ou libère) une mole de la substance considérée dans la réaction envisagée.

## Exemples :



Pour  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $n = 3 \Leftrightarrow N = 3 \text{ C}$     Pour  $\text{PO}_4^{3-}$  :  $n = 3 \Leftrightarrow N = 3 \text{ C}$

---



Pour  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $n = 2 \Leftrightarrow N = 2 \text{ C}$     Pour  $\text{HPO}_4^{2-}$  :  $n = 2 \Leftrightarrow N = 2 \text{ C}$

---



Pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $n = 2 \Leftrightarrow N = 2 \text{ C}$     Pour  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $n = 2 \Leftrightarrow N = 2 \text{ C}$

---

**Attention :**

**La normalité d'une solution dépend de la réaction envisagée.**

**Pour les titrages acido-basiques, l'équivalent est le proton  $H^+$  puisqu'il s'agit de réaction d'échange de protons entre substances acides et basiques.**

**Cela revient à dire que le nombre de mole d'équivalent d'acide est toujours égal au nombre de mole d'équivalent de base :  $N_b \text{ Eq Acide} = N_b \text{ Eq Basique}$**

**D'après la définition même de la normalité, le nombre de mole d'équivalent se calcule simplement par  $N \cdot V$**

$$N_b \text{ Eq Acide} = N_b \text{ Eq Basique}$$

$$N_a V_a = N_b V_b$$

**Relation fondamentale**

## Exemple d'application

On dose 20 ml d'un triacide fort  $H_3X$  par une solution de dibase forte  $M(OH)_2$ .

Il faut verser 10,5 ml de solution  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $M(OH)_2$  pour atteindre le Point Equivalent.

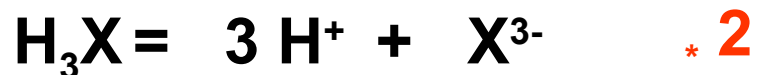
Calculer la molarité de la solution de  $H_3X$ .

### 1) Utilisation des molarités

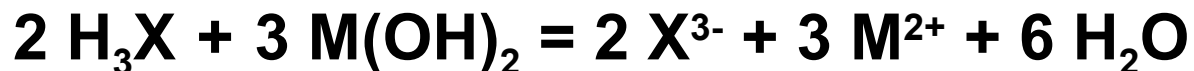
Il faut tout d'abord écrire et équilibrer l'équation bilan du titrage



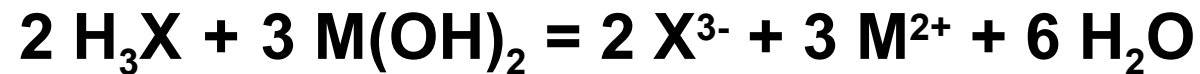
Qu'on peut trouver simplement de la façon suivante :



On ajoute des coefficient pour le nombre de  $H^+$  libéré par l'acide soit égal au nombre de  $H^+$  fixé par la base







$$3 n_a = 2 n_b$$

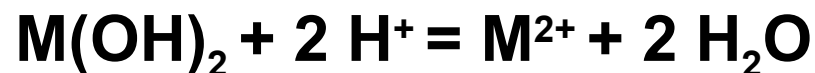


$$3 C_a V_a = 2 C_b V_b$$

$$C_a = 2 C_b V_b / 3 V_a$$

$$C_a = 2 * 0,2 * 10,5 / 20 = 0,21 \text{ mol.L}^{-1}$$

## Utilisation des normalités



Pour  $\text{H}_3\text{X}$  :  $n = 3 \Rightarrow \text{N}_a = 3 \text{C}_a$

Pour  $\text{M}(\text{OH})_2$  :  $n = 2 \Rightarrow \text{N}_b = 2 \text{C}_b$

**Nb Eq Acide = Nb Eq Basique**

$$\text{N}_a \text{V}_a = \text{N}_b \text{V}_b$$

$$3 \text{C}_a \text{V}_a = 2 \text{C}_b \text{V}_b$$

$$\text{C}_a = 2 \text{C}_b \text{V}_b / 3 \text{V}_a$$

**Ici, il n'est pas nécessaire d'équilibrer la réaction globale  
les 1/2 réactions suffisent.**

## Mélange d'un monoacide fort et d'une monobase forte.

On introduit sans variation de volume  $C_a$  mole d'un monoacide fort HX et  $C_b$  mole d'une monobase forte MOH dans un litre d'eau pure. Quel sera le pH du mélange ?

### Résolution exacte

Espèces présentes :  $X^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $M^+$

$X^-$  et  $M^+$  sont des ions indifférents

Relations entre inconnues :

$$\text{E.N} : [H_3O^+] + [M^+] = [OH^-] + [X^-]$$

$$\text{C.M. 1} : [X^-] = C_a$$

$$\text{C.M. 2} : [M^+] = C_b$$

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$\text{E.N : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{M}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{X}^-]$$

$$[\text{X}^-] = \text{Ca} \quad [\text{M}^+] = \text{Cb} \quad [\text{OH}^-] = \text{Ke} / \text{h}$$

$$\text{h} + \text{Cb} = \text{Ke} / \text{h} + \text{Ca}$$

$$\text{h}^2 + \text{h Cb} = \text{Ke} + \text{h Ca}$$

$$\text{h}^2 + \text{h Cb} - \text{h Ca} - \text{Ke} = 0$$

$$\text{h}^2 + \text{h} (\text{Cb} - \text{Ca}) - \text{Ke} = 0$$

**Nous aurons donc en fait à résoudre une simple équation du second degré.**

## Application au titrages

### Titration d'un acide fort par une base forte

On désire tracer la courbe de titrage  $\text{pH} = f(V_b)$  obtenue lors du titrage d'un acide fort HX par une base forte MOH

### Réaction de titrage

L'acide et la base étant forts, ils sont donc totalement dissociés dans l'eau et la réaction de titrage est la réaction se produisant entre  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  :



Réaction inverse de celle d'auto-protolyse de l'eau

### Constante d'équilibre :

$$K_R = 1 / \{ [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \} = 1 / K_e = 10^{14} \text{ (à } 25 \text{ °C)}$$

Cette réaction appelée réaction de neutralisation pourra être considérée comme pratiquement totale.

## Point équivalent du titrage :



Au point équivalent on aura :

$$C_a^0 V_a^0 = C_b^0 V_{b_{eq}}$$

$$\text{Soit } V_{b_{eq}} = C_a^0 V_a^0 / C_b^0$$

## Résolution exacte du problème :

$$h^2 - h \{ C_a - C_b \} - K_e = 0$$

Il suffit donc de résoudre cette équation du second degré en h pour pouvoir calculer le pH en tout point du titrage.

On remplace  $C_a$  et  $C_b$  par leurs expressions

$$C_a = C_a^0 V_a^0 / (V_a^0 + V_b)$$

$$C_b = C_b^0 V_b / (V_a^0 + V_b)$$

**On utilise parfois une autre variable que Vb**

**« Rapport de titrage » R**

$$\text{Avec } R = C_b^0 V_b / C_a^0 V_a \quad R = [C_b^0 / C_a^0 V_a] V_b$$

$$\text{Puisque : } V_{b_{eq}} = C_a^0 V_a^0 / C_b^0$$

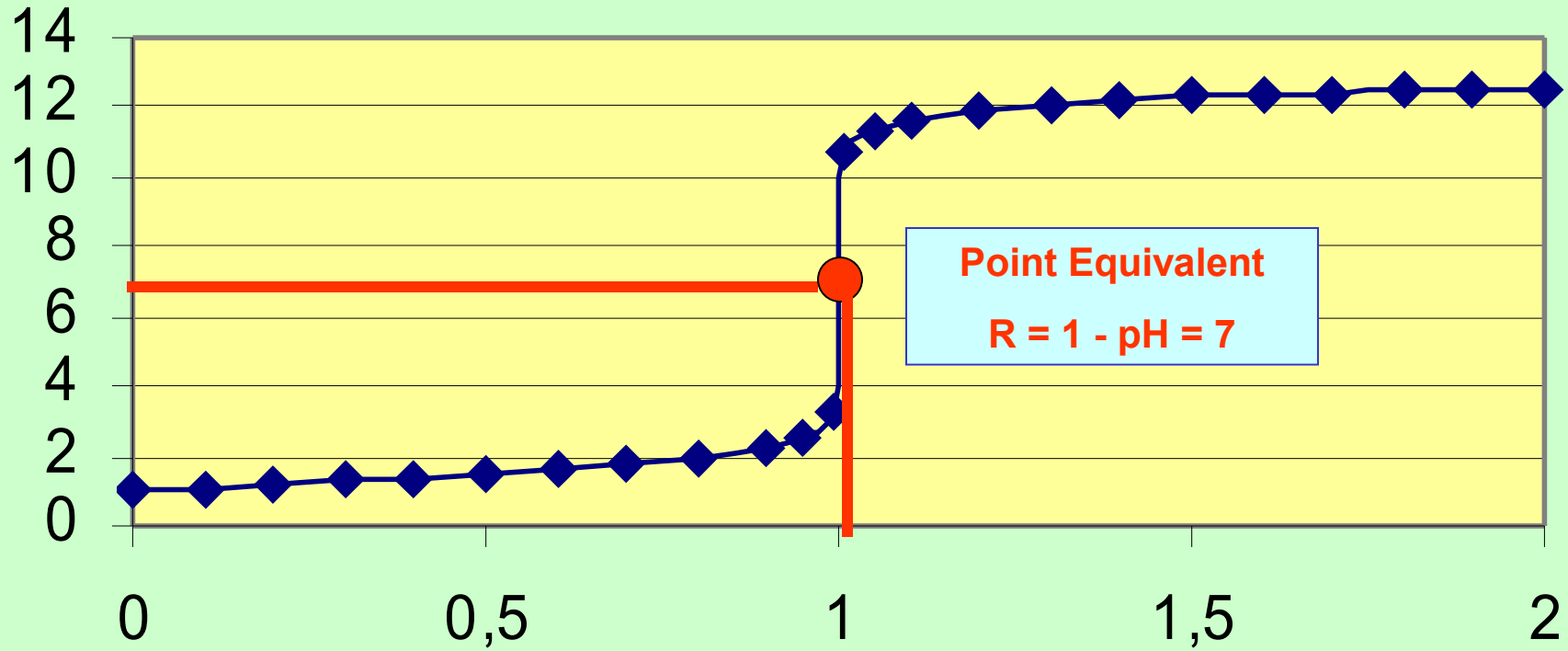
$$[C_b^0 / C_a^0 V_a] = 1 / V_{eq}$$

$$R = [C_b^0 / C_a^0 V_a] V_b = V_b / V_{eq}$$

**Nous allons résumer ici les principaux résultats**

**La courbe présente une forme caractéristique avec un point d'inflexion correspondant au Point Equivalent du titrage ( R = 1 et pH = 7). Le pH reste pratiquement constant pour R < 0,9 puis augmente brusquement pour redevenir quasi constant pour R >1,1.**

$$\text{pH} = f(R)$$

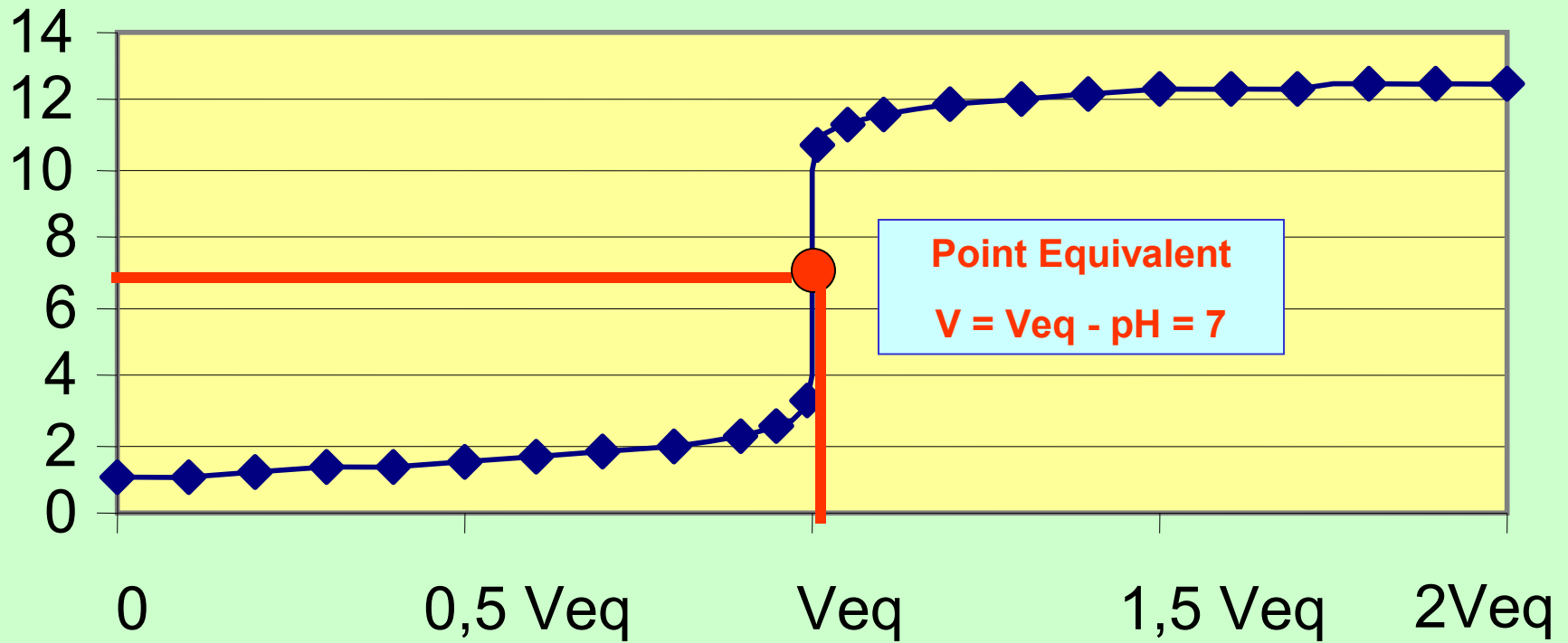


Point Equivalent  
 $R = 1 - \text{pH} = 7$

**Courbe de titrage Acide Fort par Base Forte**



$$\text{pH} = f ( V_b )$$



**Courbe de titrage Acide Fort par Base Forte**

## Résolution approximative du problème

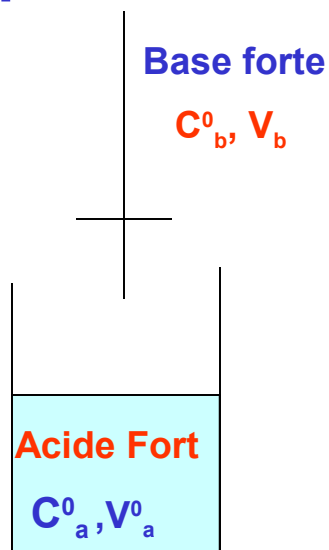
Nous avons vu que la réaction pouvait être considérée comme totale, cela va permettre de simplifier grandement le problème.



Nous allons pouvoir distinguer deux zones selon le réactif en excès.

**Avant le Point Equivalent** (  $R < 1$  ou  $V_b < V_{eq}$  ) :  $\text{H}_3\text{O}^+$  est en excès

**Après le Point Equivalent** (  $R > 1$  ou  $V_b > V_{eq}$  ) :  $\text{OH}^-$  est en excès



**pH initial ( $V_b = R = 0$ )**

**Solution d'acide fort :  $\text{pH} = -\log C_a$**

**pH final ( $V_b = R = \infty$ )**

**Solution de base forte :  $\text{pH} = 14 + \log C_b$**

## Avant le Point Equivalent ( $R < 1$ ou $V_b < V_{eq}$ )



**E.I**     $C_a^0 V_a^0$                        $C_b^0 V_b$

**E.F**     $C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b$             0

$[H_3O^+] = \{ C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b \} / V$                        $V = V_a^0 + V_b$

$[H_3O^+] = \{ C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b \} / ( V_a^0 + V_b )$

**pH = - log { (  $C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b$  ) / (  $V_a^0 + V_b$  ) }**

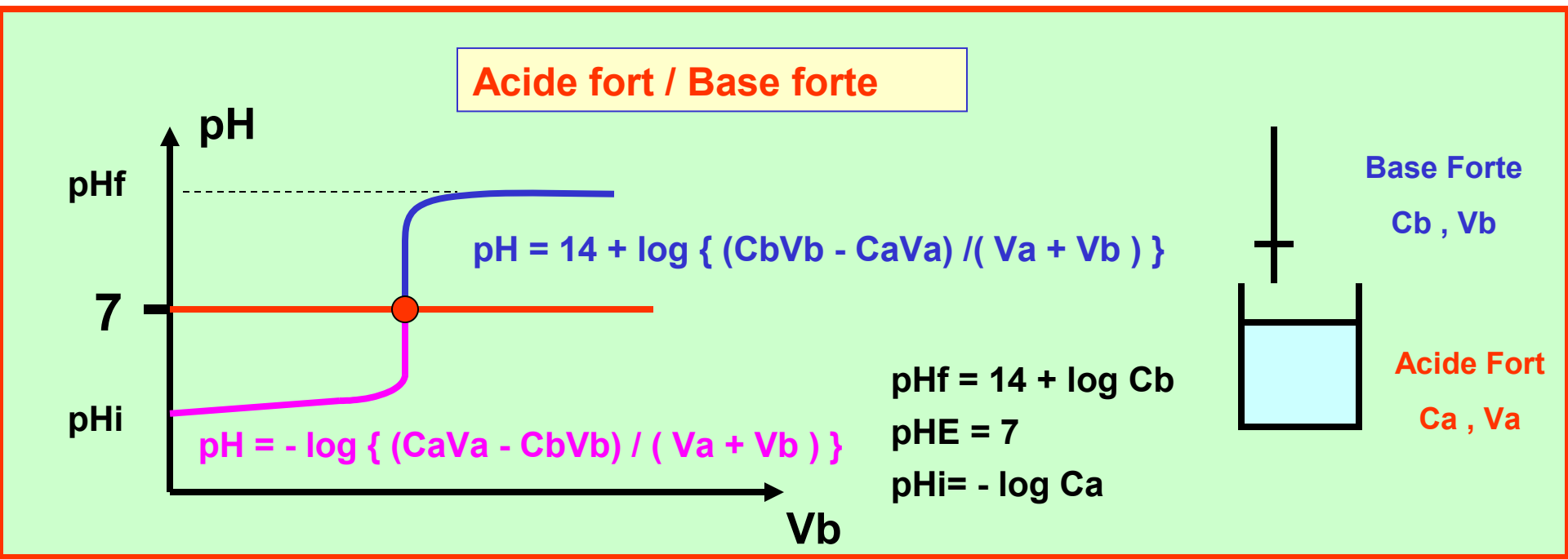
**Cette relation est valable tant qu'on est avant le point équivalent du titrage avec une très bonne approximation.**



# Au point équivalent :

On est dans les proportions stœchiométriques.

$$[ \text{H}_3\text{O}^+ ] = [ \text{OH}^- ] \quad \text{pH} = 7$$



## Mélange d'un monoacide faible et d'une monobase forte.

On introduit sans variation de volume  $C_a$  mole d'un monoacide faible HX et  $C_b$  mole d'une monobase forte MOH dans un litre d'eau pure. Quel sera le pH du mélange ?

### Résolution exacte

Espèces présentes :  $X^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $M^+$

$M^+$  est un ion indifférent

Relations entre inconnues :

$$\text{E.N} : [H_3O^+] + [M^+] = [OH^-] + [X^-]$$

$$\text{C.M. 1} : [X^-] + [HX] = C_a$$

$$\text{C.M. 2} : [M^+] = C_b$$

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$K_a = [H_3O^+] [X^-] / [HX]$$

La résolution du système est possible mais conduit à une équation du troisième degré

# Application au titrages

## 1) Titrage d'un acide faible par une base forte

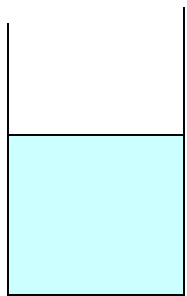
On désire tracer la courbe de titrage  $\text{pH} = f(V_b)$  obtenue lors du titrage d'un acide faible HX par une base forte MOH

On peut aussi utiliser une autre variable que  $V_b$ .

Base forte  
 $C_b^0, V_b$

Rapport de « titration » R

$$\text{Avec } R = C_b^0 V_b / C_a^0 V_a$$



Acide faible  
 $C_a^0, V_a^0$

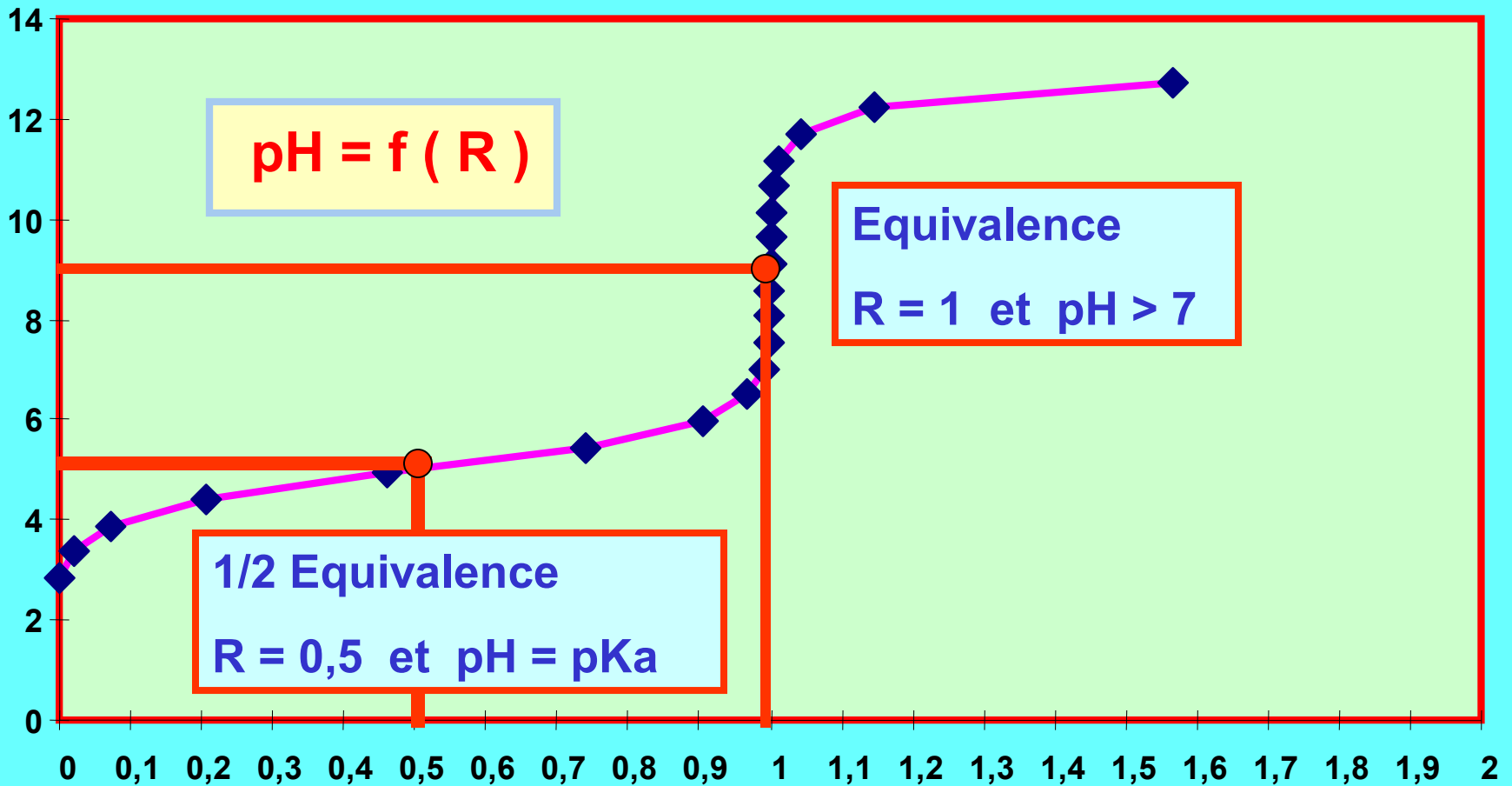
**La forme de la courbe tout en restant proche de celle obtenue lors du titrage acide fort/base forte est néanmoins légèrement différente.**

**On observe ici deux points d'inflexion (au lieu d'un seul).**

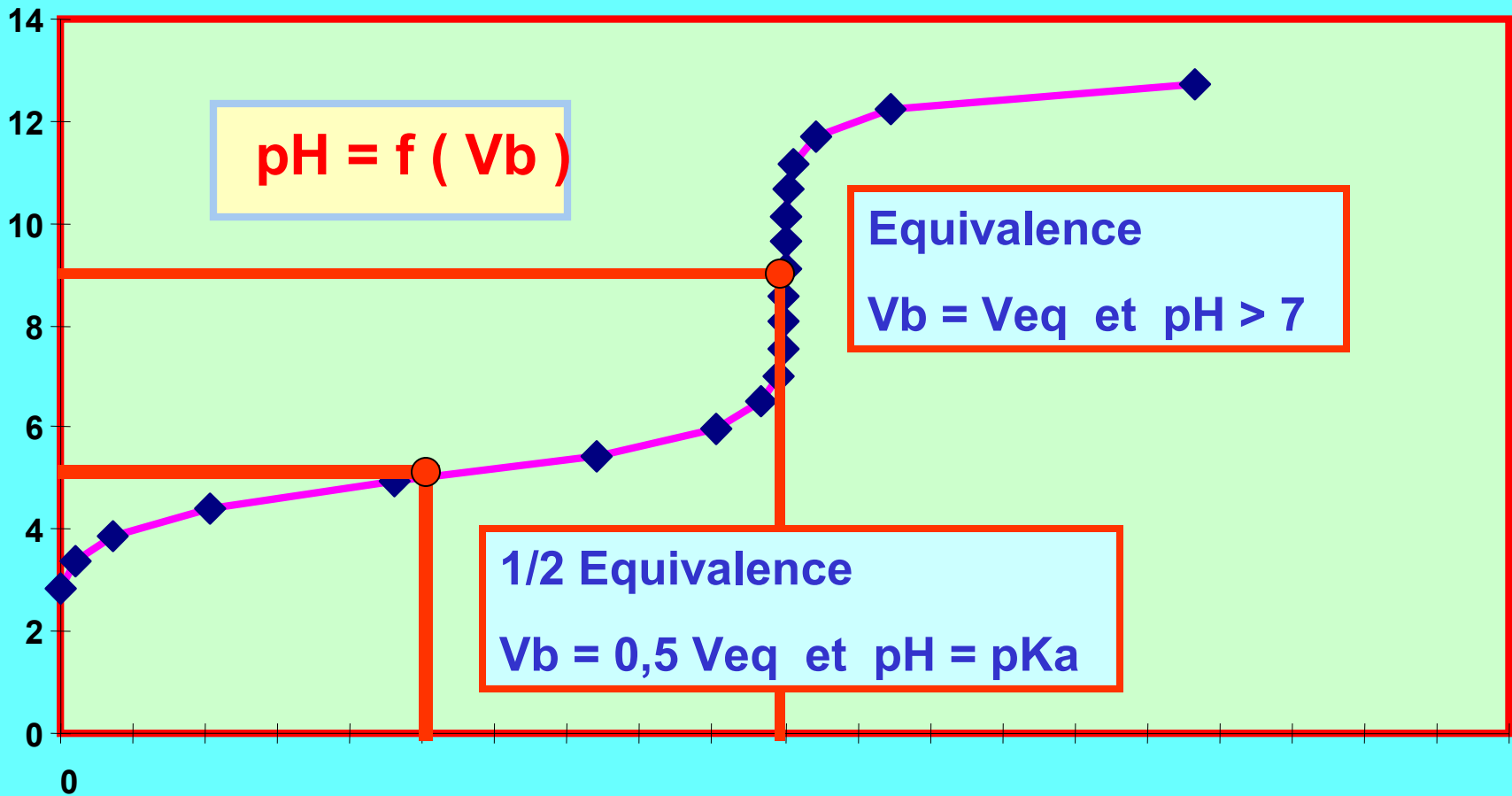
**Comme précédemment, un point d'inflexion au point équivalent du titrage.**

**Un autre point d'inflexion est observé a la demi équivalence ( $R = 0,5$  ou  $V_b = V_{eq} / 2$ ). En ce point  $pH \approx pKa$ .**





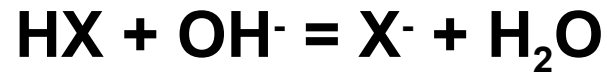
## Courbe de titrage Acide Faible par Base Forte



## Courbe de titrage Acide Faible par Base Forte

## Résolution approximative :

On peut considérer que la réaction qui se produit au cours du titrage est la réaction de neutralisation de l'acide faible HX par la base forte MOH ou plus simplement l'ion hydroxyde OH<sup>-</sup>.



$$K_R = [\text{X}^-] / \{ [\text{HX}] [\text{OH}^-] \}$$

$$K_R = [\text{X}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / \{ [\text{HX}] [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \}$$

$$K_R = \{ [\text{X}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HX}] \} / \{ [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \}$$

$$K_R = K_a / K_e$$

Dans la très grande majorité des cas, cette réaction peut être considérée comme quasi totale.

**On pourra donc faire le même raisonnement que lors de l'étude du titrage acide fort / base forte.**

**On distinguera les domaines :**

**Avant le Point Equivalent (  $R < 1$  ) : Acide faible en excès**

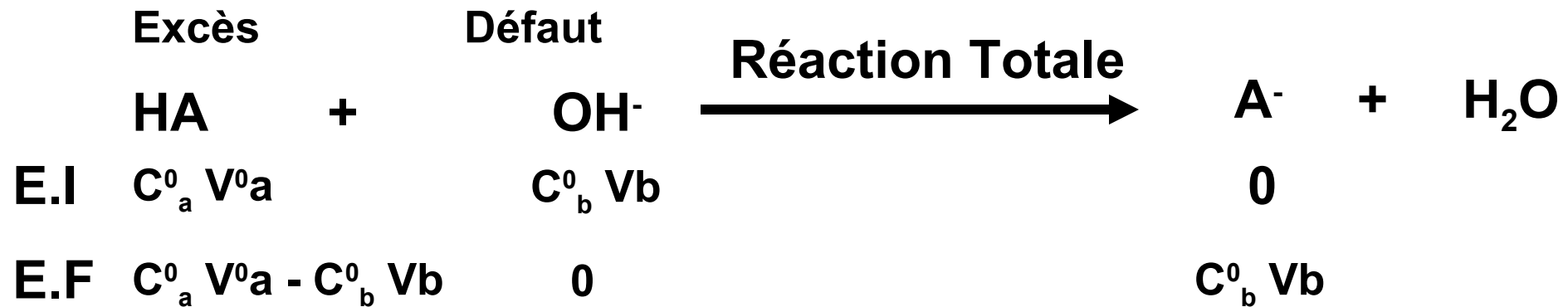
**Après le Point Equivalent (  $R > 1$  ) :  $\text{OH}^-$  en excès**

**Pour le point initial ( $R = 0$ ) on a affaire à une solution d'acide faible. Le problème a déjà été étudié.**

**On reprendra donc les résultats établis lors de l'étude de l'acide faible.**

**Dans la très grande majorité des cas on retrouvera la formule classique :  $\text{pH} = 1/2 [ \text{pKa} + \text{pC} ]$**

## Avant le Point Equivalent (R < 1)



On a donc affaire à un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Le problème a été étudié précédemment :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{[C_b^0 V_b / V]}{[(C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b) / V]} \right\}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{C_b^0 V_b}{(C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b)} \right\}$$

A la demi-équivalence ( R = 0,5 ou V<sub>b</sub> = 0,5 V<sub>eq</sub> )

$$R = 0,5 = C_b^0 V_b / C_a^0 V_a$$

$$C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b = 2 C_b^0 V_b - C_b^0 V_b = C_b^0 V_b$$

$$C_a^0 V_a^0 = 2 C_b^0 V_b$$

$$C_b^0 V_b / (C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b) = 1 \quad \text{pH} = \text{pKa}$$

## Après le Point Equivalent (R > 1)



|            |               |  |             |  |          |  |
|------------|---------------|--|-------------|--|----------|--|
| <b>E.I</b> | $C_a^0 V_a^0$ |  | $C_b^0 V_b$ |  | <b>0</b> |  |
|------------|---------------|--|-------------|--|----------|--|

|            |          |  |                           |  |             |  |
|------------|----------|--|---------------------------|--|-------------|--|
| <b>E.F</b> | <b>0</b> |  | $C_b^0 V_b - C_a^0 V_a^0$ |  | $C_a^0 V_a$ |  |
|------------|----------|--|---------------------------|--|-------------|--|

$$[\text{OH}^-] = \{ C_b^0 V_b - C_a^0 V_a^0 \} / V$$

$$\text{pH} = 14 + \log [ \{ C_b^0 V_b - C_a^0 V_a^0 \} / V ] \quad V = V_a^0 + V_b$$

$$\text{pH} = 14 + \log [ \{ C_b^0 V_b - C_a^0 V_a^0 \} / ( V_a^0 + V_b ) ]$$

**Réaction Totale**

$$\text{E.I} \quad C_a^0 V_a^0 \qquad C_b^0 V_b^0 \qquad 0$$

$$\text{E.F} \quad \approx 0 \qquad \approx 0 \qquad C_b^0 V_b^0$$

( Ou  $C_a^0 V_a^0$  )

On a affaire à une solution de base faible.

Le problème a déjà été traité

Généralement on aura :  $\text{pH} = 1/2 [14 + \text{pKa} - \text{pC} ]$

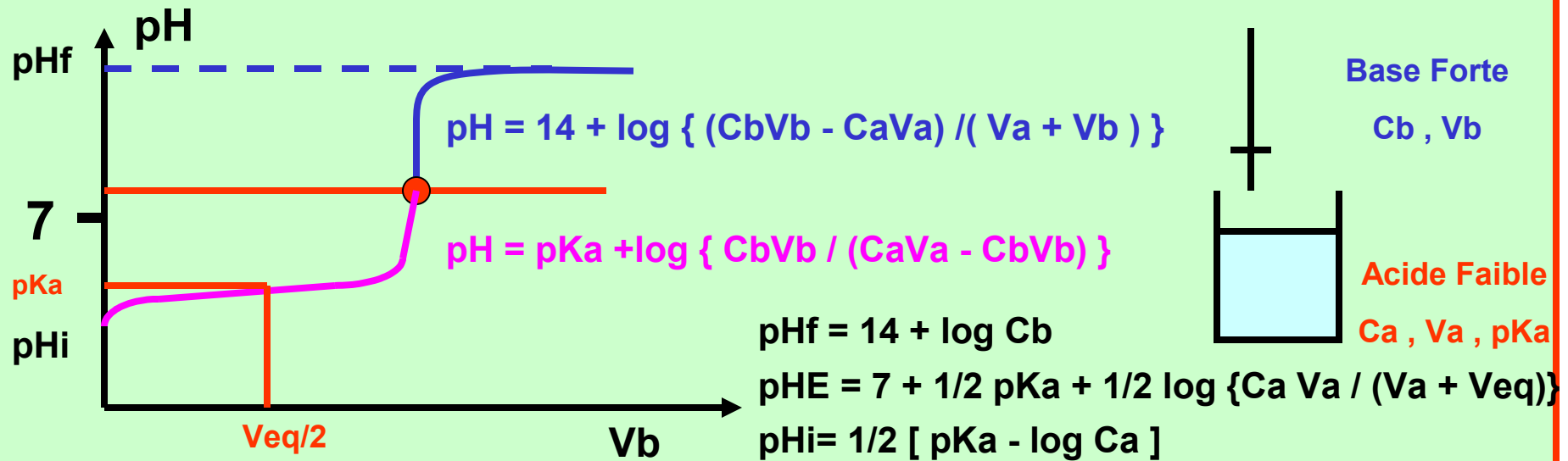
C est la concentration de  $\text{A}^-$  au point équivalent :

$$C = C_b^0 V_{\text{eq}} / ( V_a^0 + V_{\text{eq}} ) \quad \text{Comme } C_a^0 V_a^0 = C_b^0 V_{\text{eq}}$$

$$\text{On a aussi :} \quad C = C_a^0 V_a^0 / ( V_a^0 + V_{\text{eq}} )$$

Le pH sera basique au point équivalent du titrage.

## Acide faible / Base forte



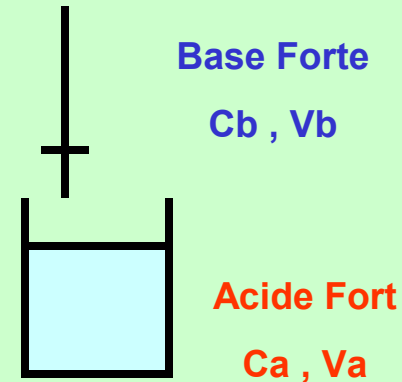
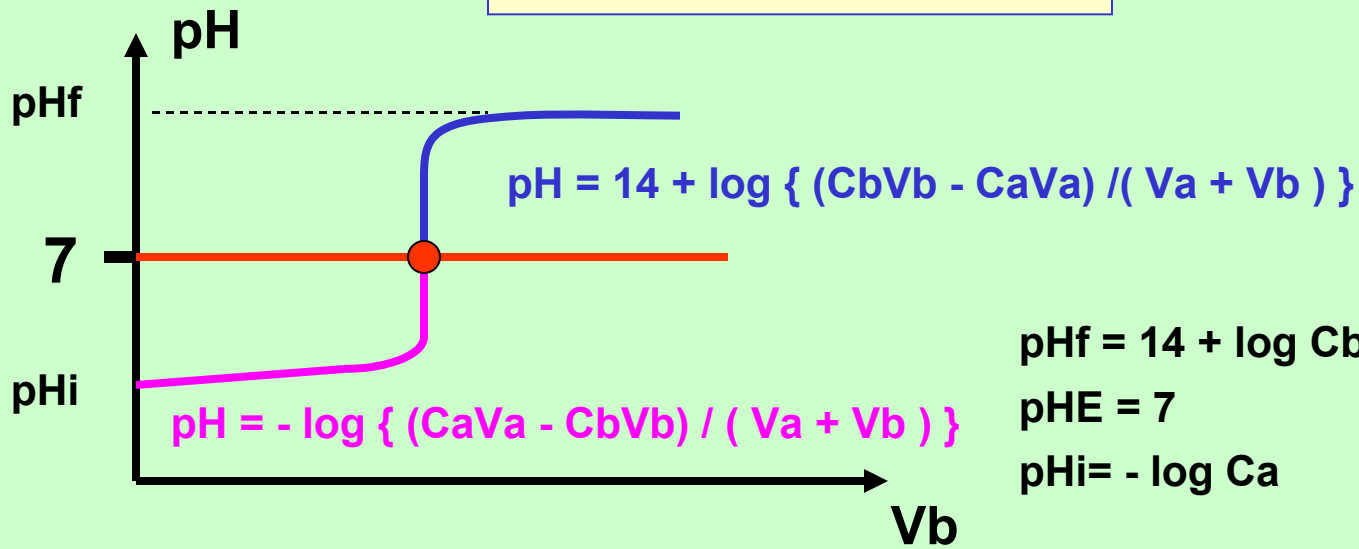
**On pourra traiter de la même manière les problèmes symétriques des titrages d'une base faible par un acide fort ou d'une base forte par un acide fort.**

**Le soin est laissé au lecteur d'étudier par lui-même ce type de titrages en employant la même démarche.**

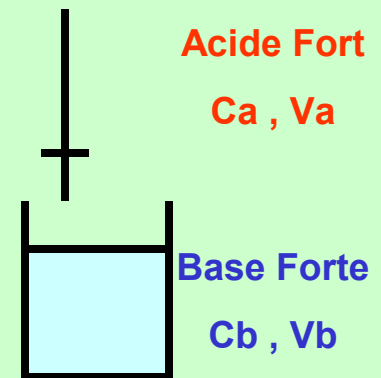
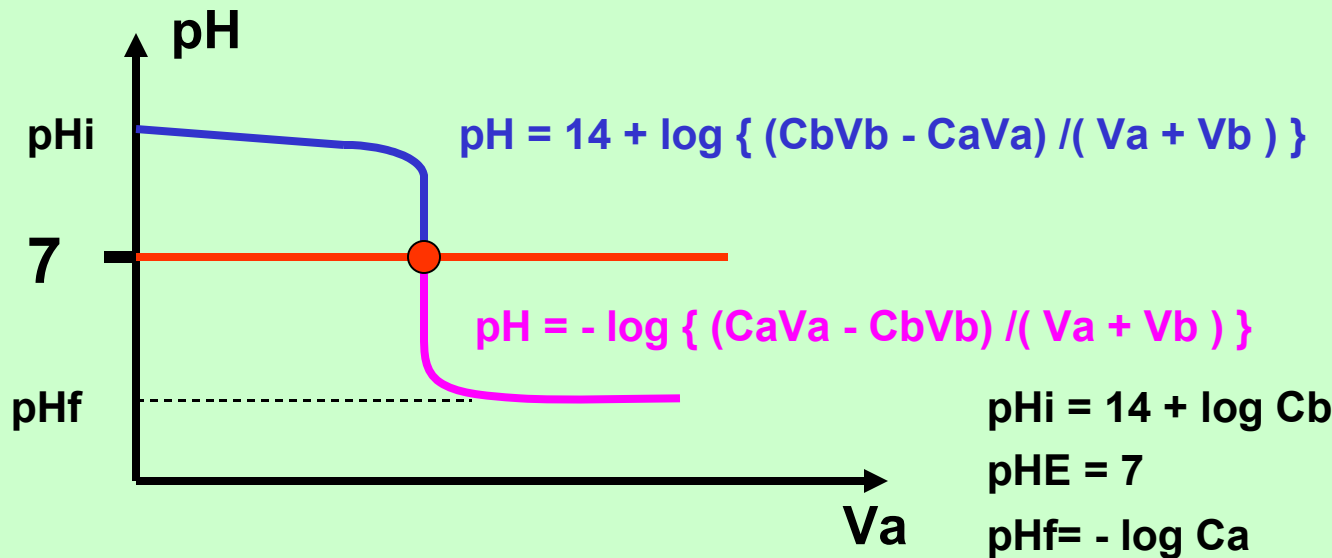
**Nous allons résumer les formes des courbes obtenues dans chaque cas en précisant l'équation (dans l'hypothèse de la résolution approximative) de chaque domaine.**



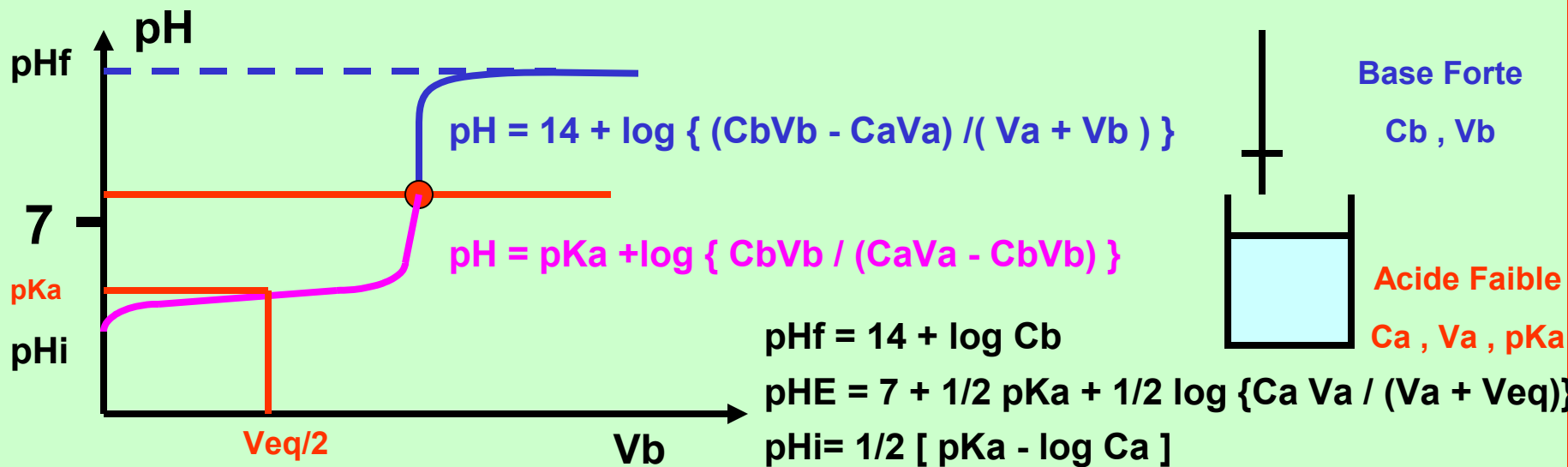
### Acide fort / Base forte



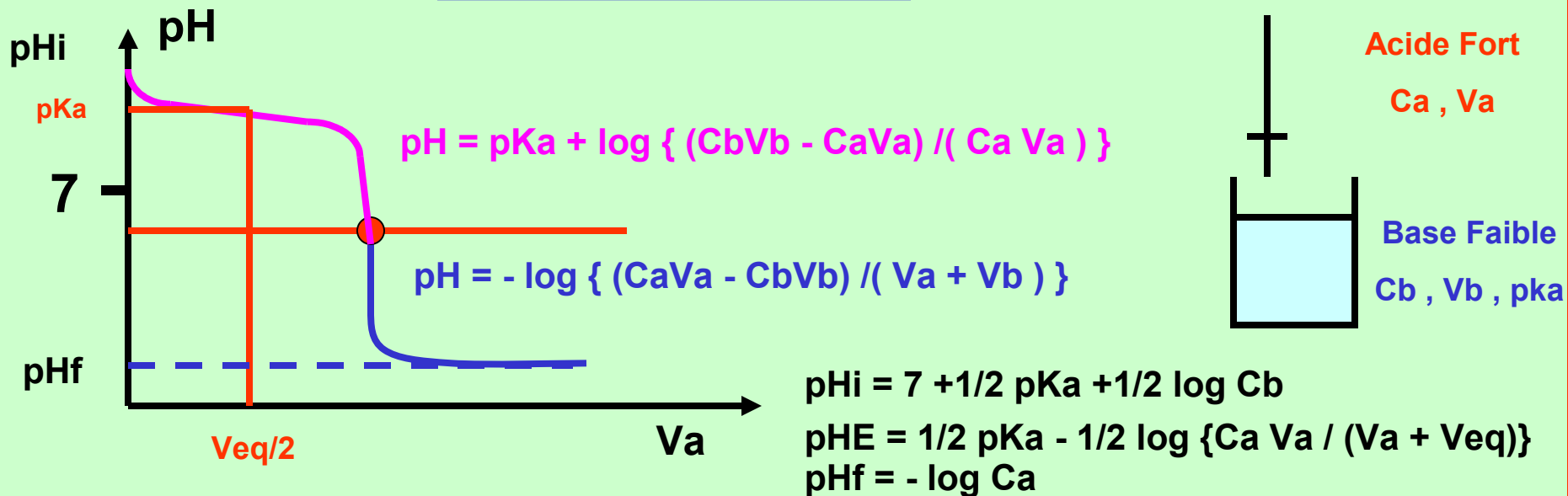
### Base forte / Acide fort



### Acide faible / Base forte



### Base faible / Acide fort



## Mélange d'un monoacide faible et d'une monobase faible.

On introduit sans variation de volume  $C_a$  mole d'un monoacide faible HX et  $C_b$  mole d'une monobase faible MA dans un litre d'eau pure. Quel sera le pH du mélange ?

### Résolution exacte

Espèces présentes :  $X^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $M^+$ ;  $A^-$ ; AH

$M^+$  est un ion indifférent

Relations entre inconnues :

$$E.N : [H_3O^+] + [M^+] = [OH^-] + [X^-] + [A^-]$$

$$C.M. 1 : [X^-] + [HX] = C_a$$

$$C.M. 2 : [A^-] + [HA] = C_b$$

$$C.M. 3 : [M^+] = C_b$$

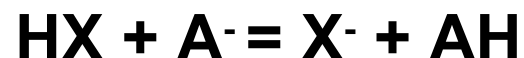
$$K_e = [H_3O^+] [OH^-]$$

$$K_{a_1} = [H_3O^+] [X^-] / [HX]$$

$$K_{a_2} = [H_3O^+] [A^-] / [AH]$$

## Résolution approximative :

### Réaction de titrage :



$$K_R = \frac{[\text{X}^-] [\text{AH}]}{[\text{HX}] [\text{A}^-]} = \frac{[\text{X}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{AH}]}{[\text{HX}] [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{a_{\text{Ac}}} / K_{a_{\text{Bs}}}$$

$$\log K_R = \log K_{a_{\text{Ac}}} - \log K_{a_{\text{Bs}}}$$

$$\text{p}K_R = \text{p}K_{a_{\text{Ac}}} - \text{p}K_{a_{\text{Bs}}} \quad \Delta\text{p}K = \text{p}K_{a_{\text{Bs}}} - \text{p}K_{a_{\text{Ac}}} \quad K_R = 10^{\Delta\text{p}K}$$

Si  $\Delta\text{p}K > 3$  ,  $K_R > 10^3$  : on peut considérer que la réaction est presque totale.

Pour que la réaction puisse être considérée comme totale il faut que le pKa de la base faible soit au moins supérieur de trois unités au pKa de l'acide faible.

**Nous allons supposer cette condition satisfaite et considérer que la réaction est totale. Le traitement est alors tout a fait semblable a celui du titrage acide faible par base forte.**

**On distingue les domaines :**

**Avant le Point Equivalent (  $R < 1$  ) : Acide faible en excès**

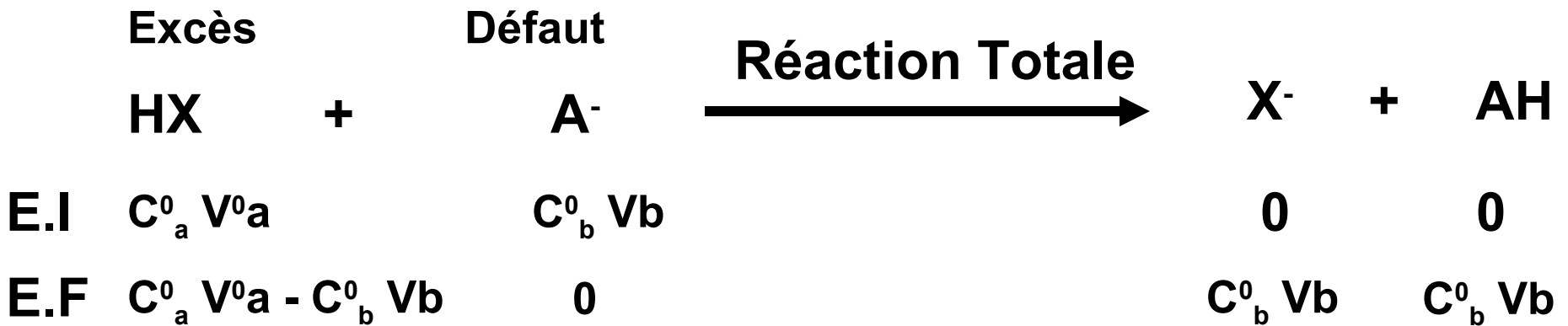
**Après le Point Equivalent (  $R > 1$  ) : Base faible en excès**

**Pour le point initial ( $R = 0$ ) on a affaire à une solution d'acide faible. Le problème a déjà été étudié.**

**On reprendra donc les résultats établis lors de l'étude de l'acide faible.**

**Dans la très grande majorité des cas on retrouvera la formule classique :  $\text{pH} = 1/2 [ \text{pK}_{\text{aAc}} + \text{pC}^0\text{a} ]$**

## Avant le Point Equivalent (R < 1)



Le pH est calculable indifféremment soit avec le couple HX/X<sup>-</sup> soit avec le couple AH/A<sup>-</sup>.

Ici on choisit le couple HX/X<sup>-</sup> dont les deux espèces sont présentes en quantités non négligeables

$$\text{pH} = \text{pKa}_{\text{Ac}} + \log \left\{ \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \right\}$$

$$\text{pH} = \text{pKa}_{\text{Ac}} + \log \left\{ \frac{C_b^0 V_b}{(C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b)} \right\}$$

A la demi-équivalence ( R = 0,5 ou Vb = 0,5 Veq)

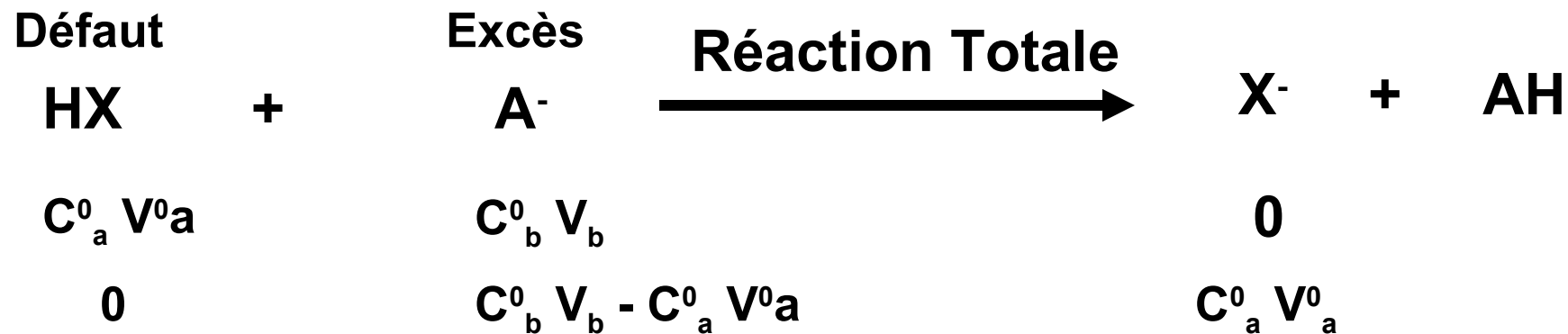
$$R = 0,5 = \frac{C_b^0 V_b}{C_a^0 V_a}$$

$$\frac{C_b^0 V_b}{(C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b)} = 1 \quad \text{pH} = \text{pKa}_{\text{Ac}}$$

$$C_a^0 V_a = 2 C_b^0 V_b$$

$$C_a^0 V_a^0 - C_b^0 V_b = 2 C_b^0 V_b - C_b^0 V_b = C_b^0 V_b$$

# Après le Point Equivalent ( $R > 1$ )



Le pH est calculable indifféremment soit avec le couple  $HX/X^-$  soit avec le couple  $AH/A^-$ .

Ici on choisit le couple  $AH/A^-$  dont les deux espèces sont présentes en quantités non négligeables

$$pH = pK_{a_{Bs}} + \log \left\{ \frac{[A^-]}{[AH]} \right\}$$

$$pH = pK_{a_{Bs}} + \log \left\{ \frac{(C_b^0 V_b - C_a^0 V_a)}{C_a^0 V_a} \right\}$$

**A la double-équivalence ( $R = 2$  ou  $V_b = 2 V_{eq}$ )**

$$R = 2 = C_b^0 V_b / C_a^0 V_a \quad \left( \frac{C_b^0 V_b - C_a^0 V_a}{C_a^0 V_a} = 1 \right) \quad pH = pK_{a_{Bs}}$$

$$C_b^0 V_b = 2 C_a^0 V_a \quad C_b^0 V_b - C_a^0 V_a = 2 C_a^0 V_a - C_a^0 V_a = C_a^0 V_a$$

**Réaction Totale**



|     |               |   |               |  |  |                        |                        |
|-----|---------------|---|---------------|--|--|------------------------|------------------------|
| E.I | $C_a^0 V_a^0$ | + | $C_a^0 V_a^0$ |  |  |                        |                        |
| E.F | $\approx 0$   |   | $\approx 0$   |  |  | $C_a^0 V_a$            | $C_a^0 V_a$            |
|     | $\epsilon$    |   | $\epsilon$    |  |  | $C_a^0 V_a - \epsilon$ | $C_a^0 V_a - \epsilon$ |

$$\text{pH} = \text{pKa}_{Ac} + \log \left\{ \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \right\}$$

$$\text{pH} = \text{pKa}_{Bs} + \log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\}$$

$$2 \text{ pH} = \text{pKa}_{Ac} + \text{pKa}_{Bs} + \log \left\{ \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \right\} + \log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\}$$

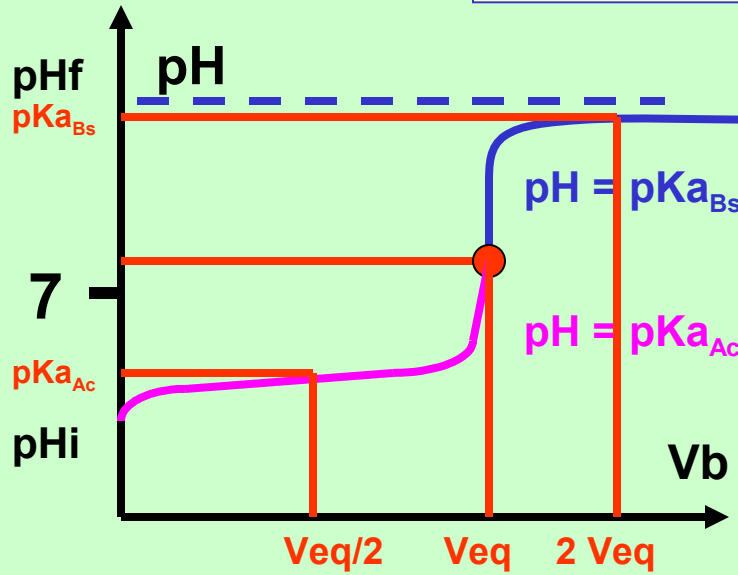
$$2 \text{ pH} = \text{pKa}_{Ac} + \text{pKa}_{Bs} + \log \left\{ \frac{[\text{X}^-] [\text{A}^-]}{[\text{HX}] [\text{AH}]} \right\}$$

$$\left\{ \frac{[\text{X}^-] [\text{A}^-]}{[\text{HX}] [\text{AH}]} \right\} = 1$$

$$\text{pH} = 0,5 * [\text{pKa}_{Ac} + \text{pKa}_{Bs}]$$



### Acide faible / Base faible



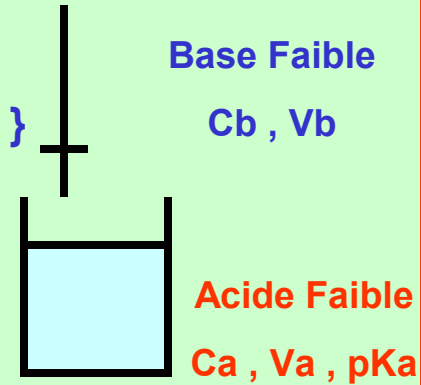
$$pH = pK_{a_{Bs}} + \log \left\{ \frac{C_b^0 V_b - C_a^0 V_a}{C_a^0 V_a} \right\}$$

$$pH = pK_{a_{Ac}} + \log \left\{ \frac{C_b^0 V_b}{C_a^0 V_a - C_b^0 V_b} \right\}$$

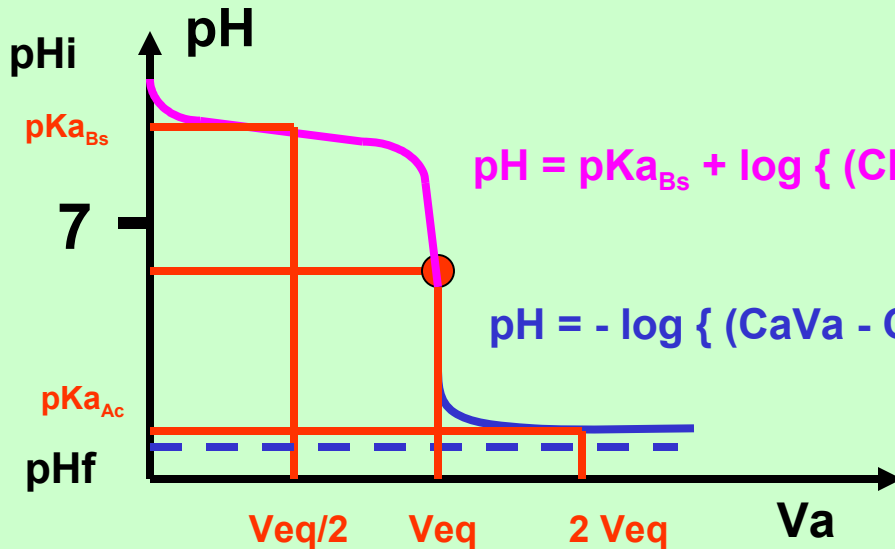
$$pH_i = 7 + \frac{1}{2} pK_{Bs} + \frac{1}{2} \log C_b$$

$$pH_E = 0,5 \cdot [ pK_{a_{Ac}} + pK_{a_{Bs}} ]$$

$$pH_i = \frac{1}{2} [ pK_{Ac} - \log C_a ]$$



### Base faible / Acide faible



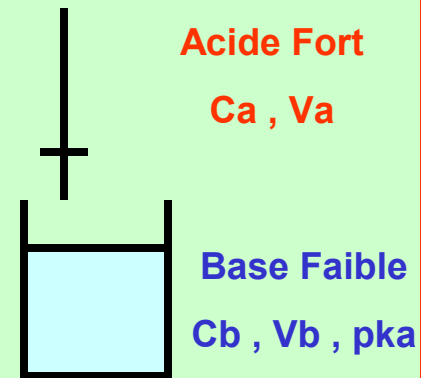
$$pH = pK_{a_{Bs}} + \log \left\{ \frac{C_b V_b - C_a V_a}{C_a V_a} \right\}$$

$$pH = - \log \left\{ \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \right\}$$

$$pH_i = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_{Bs}} + \frac{1}{2} \log C_b$$

$$pH_E = 0,5 \cdot [ pK_{a_{Ac}} + pK_{a_{Bs}} ]$$

$$pH_f = \frac{1}{2} [ pK_{Ac} - \log C_a ]$$



# SOLUTIONS TAMPON

**Une solution tampon est une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée en quantité sensiblement égales. Leur intérêt principal est de fixer la valeur du pH du milieu dans lequel on les introduit en s'opposant à ses variations.**

**Elles sont très utilisées tant en chimie qu'en biochimie.**

**Nous avons vu précédemment que la relation fondamentale pour ce genre de solution était :**

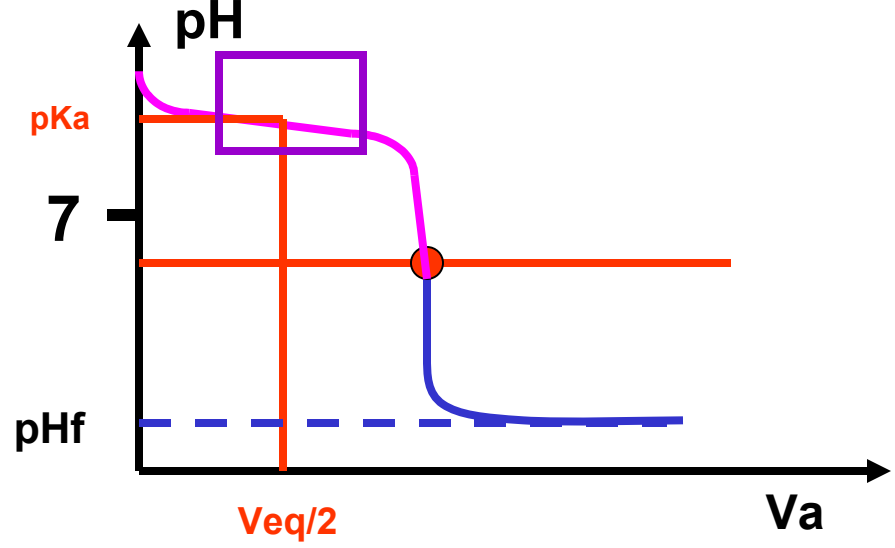
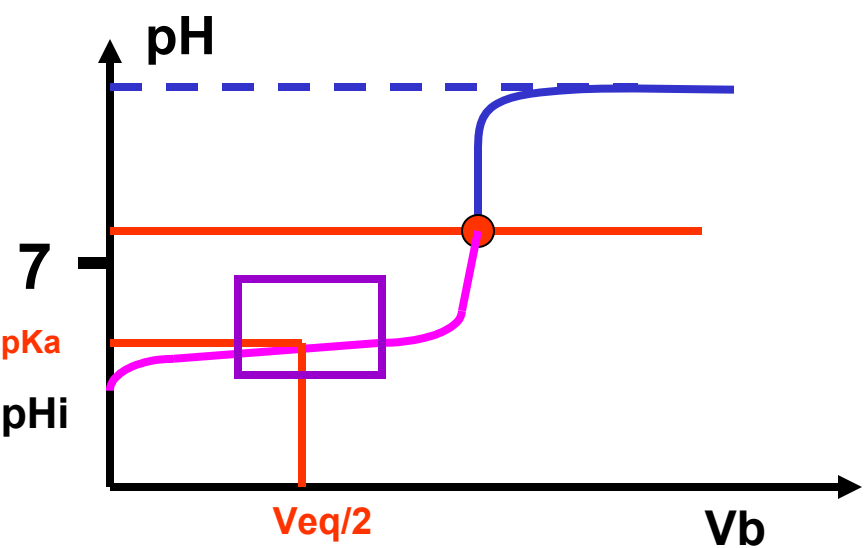
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{\text{Cb}}{\text{Ca}} \right\}$$

**Comme Cb et Ca doivent avoir des valeurs proches le pH des solutions tampon sera toujours proche du pKa du couple utilisé à 1 unité près**

$$\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$$

# Propriétés et intérêt des solutions tampons :

Pour illustrer la propriété fondamentale des solutions tampons qui est de fixer le pH d'un milieu, il suffit d'examiner la forme des courbes de titrages acide faible / Base forte ou Base faible / acide fort.



**Zone Tampon** : le pH varie très peu quand on ajoute une petite quantité de base forte ou d'acide fort

**Une solution tampon s'oppose donc aux variations du pH.**

**Pourquoi ? Comment ?**

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\} = \text{pKa} + \log R$$

**Cette relation comporte deux termes :**

**Un terme constant pKa**

**$\log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right\}$  : terme logarithmique dépendant des concentrations**

**Imaginons qu'une des deux concentrations  $[\text{AH}]$  soit doublée, pendant que l'autre  $[\text{A}^-]$  est divisée par deux.**

**Le rapport R est donc divisé par 4 ce qui représente une très grande variation.**

**$\log 4 = 0,6$  : le pH sous l'effet de cette forte variation ne varie que de 0,6 unités**

**Le logarithme à un effet « masquant », de fortes variations de R ne conduisent qu'à de faibles variations du pH.**

**Prenons un exemple concret**

**Soit  $V_0 = 100$  mL d'un tampon acétique de  $\text{pH} = 4,8$**

**Couple :  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{AH}$     $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{A}^-$     $\text{pK}_a = 4,8$**

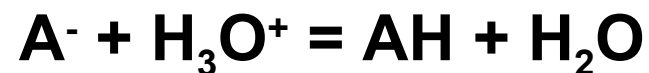
**Puisque  $\text{pH} = \text{pK}_a$  on a :  $[\text{AH}] = [\text{A}^-] = C_0$**

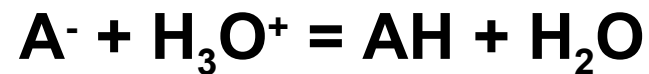
**Prenons par exemple :  $C_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$**

**Effet d'un ajout d'acide fort :**

**Supposons qu'on ajoute  $V_1 = 1$  mL d'une solution d'un acide fort de concentration  $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Que devient le pH ?**

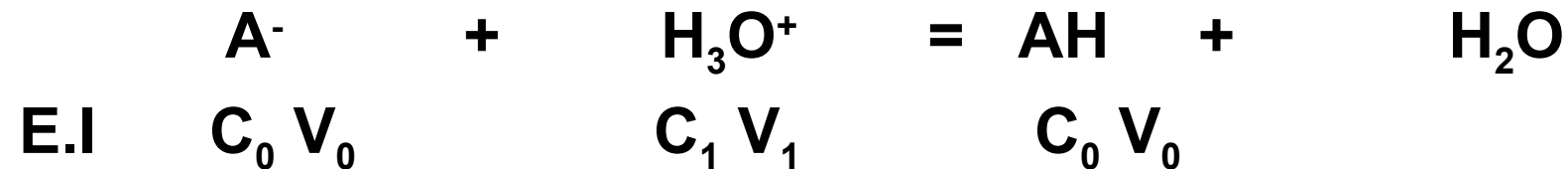
**La réaction prépondérante qui va se produire est la neutralisation de la base faible  $\text{A}^-$  par l'acide fort ajouté.**





$$K_R = [\text{AH}] / \{ [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \} = 1 / K_a = 10^{4,8}$$

**Cette réaction pourra être considérée comme quasi-totale pour simplifier le problème.**



$$C_0 V_0 - C_1 V_1 \quad 10^{-3} * [ 0,2 * 100 - 1 * 1 ] = 0,019$$

$$C_0 V_0 + C_1 V_1 \quad 10^{-3} * [ 0,2 * 100 + 1 * 1 ] = 0,021$$

**Le volume se simplifiant on ne tient pas compte pour calculer les concentrations.**

$$R = [\text{A}^-] / [\text{AH}] = 0,019 / 0,021 = 0,905 \quad \log R = -0,043$$

**Le pH ne diminue donc que de 0,043 unité. Il reste sensiblement constant sous l'ajout de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en quantité modérée.**

**Il en serait bien sur de même pour le problème symétrique de l'ajout d'un peu de base forte.**

**D'autre part, une dilution modérée ne modifie pas non plus le pH de la solution tampon puisque le rapport R reste constant sous l'effet d'une dilution.**

**Le pH d'une solution tampon reste donc sensiblement constant sous l'effet d'une dilution ou de l'ajout en faible quantité d'un acide ou d'une base.**

## **Préparations des solutions tampon :**

**Il existe trois façons de préparer un tampon de pH donné :**

**1) Mélange direct de l'acide faible et de sa base conjuguée en quantités sensiblement identiques**

**2) Mélange de l'acide faible et d'une base forte en se plaçant près de la 1/2 neutralisation de l'acide faible**

**3) Mélange de la base faible et d'un acide fort en se plaçant près de la 1/2 neutralisation de la base faible**

**Le couple acide faible / base faible devra avoir un pKa proche ( à une unité près) du pH désiré.**



$$\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$$

$$C_a \approx C_b$$

**Ces deux conditions sont nécessaires mais pas suffisantes.**

**Pour qu'une solution tampon puisse s'opposer efficacement à une variation de pH, il faudra également qu'elle soit suffisamment concentrée.**

**On définit la concentration d'un tampon par sa concentration totale en comptant toutes les espèces intervenant dans le couple considéré.**

$$C_T = [\text{acide}] + [\text{base}] = C_a + C_b$$

**Cette concentration totale doit être au minimum de 0,1 mole.L<sup>-1</sup> et même de préférence proche de 1 mol.L<sup>-1</sup>**

# Préparation d'une solution tampon de pH = 10

Le couple dont le pKa est proche de 10 sera par exemple le couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  de pKa = 9,25

1) Mélange direct de l'acide faible et de sa base conjuguée en quantités sensiblement identiques

Il faut se fixer des conditions préalables :

Par exemple :

Concentration du tampon désirée :  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Quantité de solution tampon désirée : 500 mL

On choisit ensuite les réactifs utilisés

Ici par exemple :  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  solide et  $\text{NH}_3$  : solution molaire

Masse molaire de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  :  $53,5 \text{ g.mol}^{-1}$

**Il faut donc calculer la masse de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à peser**

**Le volume de solution de  $\text{NH}_3$  molaire nécessaire et le volume d'eau à ajouter pour obtenir les 500 mL de solution tampon  $\text{pH} = 10$  désiré**

**Base :  $\text{NH}_3$  :  $C_b$   $V_b$**

**Acide :  $\text{NH}_4^+$  :  $n_a$**

**Démarche à suivre :**

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_b / C_a = \text{pK}_a + \log R$$

$$\log R = \text{pH} - \text{pK}_a = 10 - 9,25 = 0,75$$

$$R = 10^{0,75} = 5,623 \quad C_b / C_a = 5,623 \quad C_b = 5,623 C_a$$

$$C_b + C_a = C_t = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$5,623 C_a + C_a = 6,623 C_a = 0,5$$

$$C_a = 0,5 / 6,623 = 0,0755 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_a = n_a / V \quad n_a = C_a * V = 0,0755 * 0,5 = 0,03775 \text{ mol}$$

$$m\text{NH}_4\text{Cl} = 0,03775 * 53,5 = 2,019 \text{ g}$$

$$C_b = 0,5 - C_a = 0,5 - 0,0755 = 0,4245 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_{\text{NH}_3} = C_b * V = 0,4245 * 0,5 = 0,2123 \text{ mol}$$

**Volume de  $\text{NH}_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  à prélever :**

$$C = n / V \quad V = n / C = 0,2123 / 1 = 0,2123 \text{ L} = 212 \text{ mL}$$

**Volume d'eau :  $500 - 212 = 288 \text{ mL}$**

**Remarque : l'approximation consistant à assimiler  $[\text{NH}_3]$  à  $C_b$  et  $[\text{NH}_4^+]$  à  $C_a$  (c'est à dire à considérer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$  comme négligeables) et surtout les arrondis en cours de calcul font qu'en général le résultat obtenu pour les volumes sont au mL près.**

## 2) Mélange de l'acide faible du couple avec une base forte

Réactifs :

Solution de  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution de soude  $\text{Na}^+\text{OH}^-$  à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

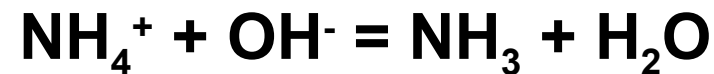
Quantité de solution tampon désirée : 500 mL

Il nous faut calculer les volumes des deux solutions de réactif à mélanger.

Ici on mélange acides et bases de couples différents, il va donc se produire des réactions chimiques entre espèces.

$\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont des ions indifférents.

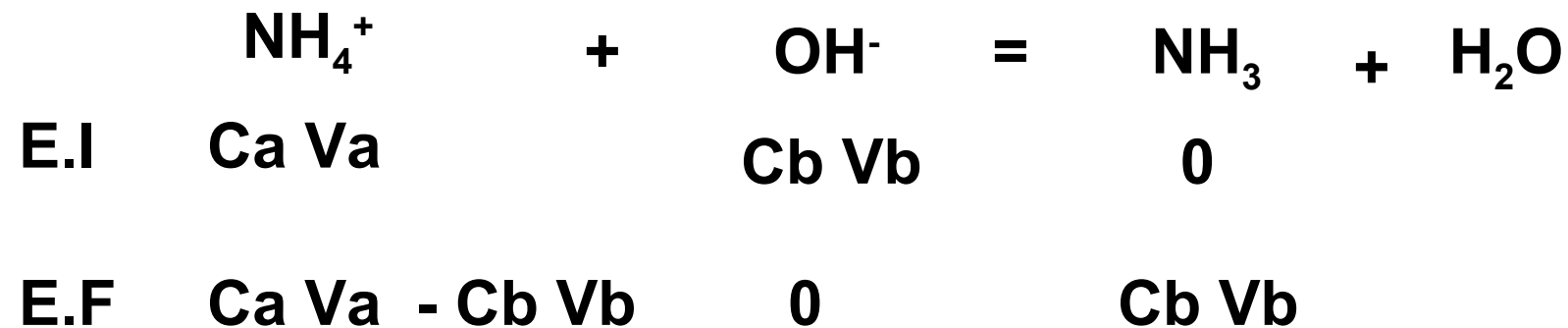
La réaction prépondérante est la neutralisation de  $\text{NH}_4^+$  acide par  $\text{OH}^-$



$$K_R = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = 1 / K_b = K_a / K_e = 10^{(14-9,25)} = 10^{4,75}$$

Pour simplifier le problème on pourra considérer cette réaction comme quasi-totale.

On négligera de plus l'auto-protolyse de l'eau.



Pour obtenir un tampon il doit obligatoirement rester du  $\text{NH}_4^+$  et donc  $\text{OH}^-$  doit être le réactif en défaut.



$$\text{E.F} \quad \text{Ca Va} - \text{Cb Vb} \quad 0 \quad \text{Cb Vb}$$

On a bien affaire à un tampon !

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left\{ \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right\}$$

$$\log \left\{ \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right\} = \text{pH} - \text{pKa}$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = R = 10^{(10-9,25)} = 10^{0,75} = 5,623$$

$$\text{Cb Vb} / (\text{Ca Va} - \text{Cb Vb}) = 5,623$$

$$\text{Cb Vb} = 5,623 (\text{Ca Va} - \text{Cb Vb})$$

$$\text{Cb Vb} = 5,623 \text{ Ca Va} - 5,623 \text{ Cb Vb}$$

$$6,623 \text{ Cb Vb} = 5,623 \text{ Ca Va}$$

Ici  $\text{Ca} = \text{Cb} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$        $\text{Va}$  et  $\text{Vb}$  sont les inconnues

Remarque : Le volume se simplifiant on n'en tient pas compte dans l'expression des concentrations.

$$V_b = 5,623 C_a V_a / 6,623 C_b$$

$$\text{Ici } C_a = C_b = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_b = (5,623 / 6,623) V_a = 0,849 V_a$$

**Il faut trouver une deuxième relation entre  $V_a$  et  $V_b$  pour pouvoir les calculer.**

**On connaît le volume total de tampon à préparer :  $V = 500 \text{ mL}$**

$$V_a + V_b = 500$$

$$V_a + 0,849 V_a = 500$$

$$1,849 V_a = 500$$

$$V_a = 500 / 1,849 \approx 270 \text{ mL}$$

$$V_b = 500 - 270,4 \approx 230 \text{ mL}$$

**Comme précédemment les erreurs d'arrondi et les approximations utilisées (réaction considérée comme totale et auto-protolyse de l'eau négligée) font que les volumes sont obtenus au mL près**

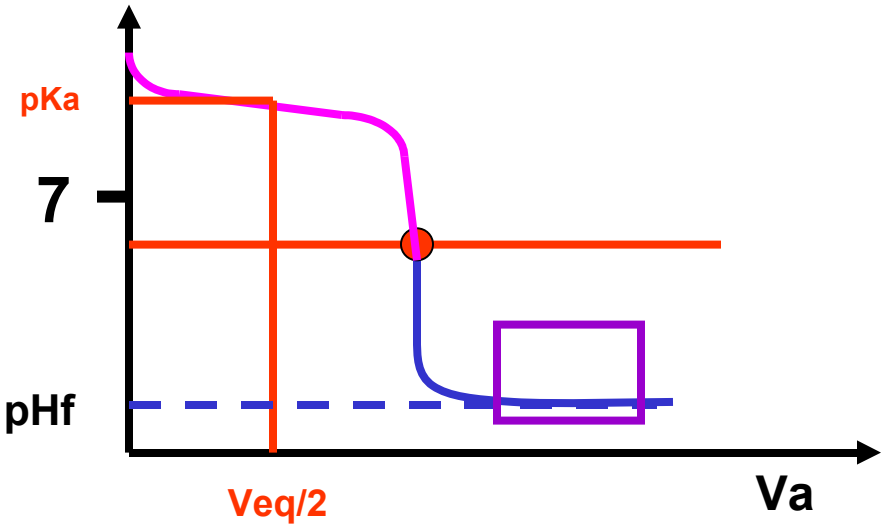
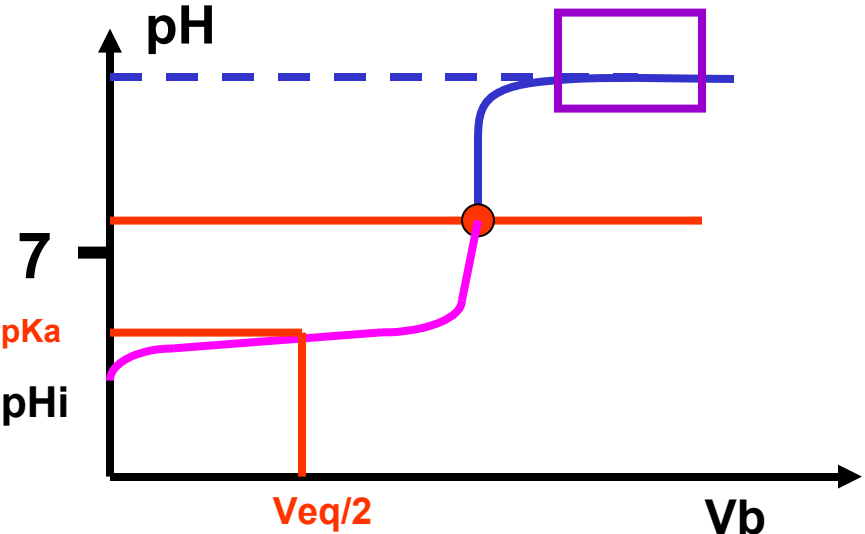


### 3) Mélange de la base faible du couple avec un acide fort

Nous ne développerons pas ici les calculs, ce soin est laissé au lecteur. Le principe est exactement le même que dans le cas précédant.

#### Pseudo-tampons :

Une solution de base forte ou d'acide fort en concentration relativement importante semblent avoir un comportement proche de celui des tampons vrais : pH sensiblement constant



**De telles solutions sont appelées pseudo-tampon.**

**Si leur pH varie peu sous l'ajout de quantité modérée d'acide ou de base, il varie en revanche fortement sous l'effet d'une dilution.**

**En effet il dépend fortement de la concentration.**

$$\text{pH} = -\log C \text{ ou } \text{pH} = 14 + \log C$$

**Cas des ampholytes :**

**Le pH d'une solution d'ampholyte ne dépend pas de la concentration. Son pH ne variera que très peu lors d'une dilution. En revanche il sera fortement sensible à l'ajout de base ou d'acide. Il s'agit là-aussi d'un pseudo-tampon.**

**Voir courbe de titrage acide faible/base faible**