

Partie 1 : réactions en solution aqueuse

Chapitre 1 : réactions d'échange de protons

I Couples acido-basiques

Historique : Les concepts d'acides et de bases tels que nous les utilisons aujourd'hui ont été définis par Brønsted (Danemark) et au même moment par Lowry (Angleterre) en 1923. Un peu avant en 1909, le danois Sørensen avait défini le pH.

1) Définitions

- Un **acide de Brønsted** est une espèce chimique capable de céder un proton (ou ion H^+).
- Une **base de Brønsted** est une espèce chimique capable de capter un proton.

Ex : $CH_3NH_3^+ = H^+ + CH_3NH_2$ (1/2 équation protonique)

- $CH_3NH_3^+$ est l'**acide conjugué** de CH_3NH_2 . CH_3NH_2 est la **base conjuguée** de $CH_3NH_3^+$. Un acide et sa base conjuguée forment un **couple acidobasique** ou **couple acide/base** noté **acide/base**. Ainsi, on notera, sur l'exemple précédent :

Autres exemples : $Fe^{3+} / FeOH^{2+}$
 $Cr_2O_7^{2-} / 2 CrO_4^{2-}$

- Un **polyacide** est une espèce susceptible de fournir plusieurs protons. Une **polybase** est une espèce susceptible de capter plusieurs protons.

Ex : H_2S est un polyacide et S^{2-} est une polybase : 1/2 équations :

A connaître : acide phosphorique : triacide H_3PO_4 / / /

Acide sulfurique : diacide H_2SO_4 / /

Dioxyde de carbone : diacide $CO_2 + H_2O$ / /

- Un **ampholyte** (ou espèce **amphotère**) est une espèce pouvant intervenir en tant qu'acide ou en tant que base.

Ex : HPO_4^{2-} car base dans le couple $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ et acide dans le couple HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} .

- Le proton H^+ apparaissant dans les 1/2 équations protoniques n'existe pas en solution aqueuse. Il est immédiatement capté par une base. Une **réaction acido-basique** est une réaction au cours de laquelle un acide de Brønsted cède un proton à une base de Brønsted pour former respectivement leur base et leur acide conjugué. Il s'agit donc d'un échange de proton entre le donneur d'un couple et l'accepteur d'un autre couple qui se fait quasi instantanément.

Ex $CH_3NH_3^+$ cède un proton à HS^- : $CH_3NH_3^+ = H^+ + CH_3NH_2$
 $HS^- + H^+ = H_2S$

On écrira directement : $CH_3NH_3^+ + HS^- = CH_3NH_2 + H_2S$

- Le cas du solvant eau : *l'eau est un solvant amphotère*, base du couple et acide du couple
- L'eau peut ainsi réagir sur elle-même selon une réaction acidobasique appelée **autoprotolyse de l'eau** :
.....
- La constante de cette équilibre est appelée **produit ionique de l'eau** et est notée **K_e** .

.....
Elle ne dépend que de la température. Dans l'approximation des solutions diluées, $K_e = [H_3O^+].[HO^-] = 10^{-14}$ à 25°C
Ainsi, dans l'eau, les ions hydroxydes et hydronium sont toujours présents.

- On définit aussi **$pK_e = -\log(K_e)$** . A 25°C, $pK_e =$
A 0°C, $pK_e = 15$ A 37°C, $pK_e = 13,4$

2) Grandeurs d'équilibre et force des acides et des bases

a) Constante d'acidité K_a d'un couple acido-basique

L'acide HA d'un couple réagit avec la base eau H_2O selon l'équation suivante :

Comme toute réaction, lui est associée une constante d'équilibre appelée **constante d'acidité du couple HA/A⁻** notée

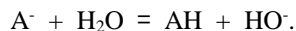
$K_a(T)$.

$K_a =$

On définit le **pK_a** du couple par $pK_a = -\log(K_a)$ donc $K_a =$

Un acide est d'autant plus fort qu'il a tendance à céder facilement un proton à la base H_2O et donc qu'il est dissocié dans l'eau (pour être remplacé par sa base à l'équilibre). Un acide est ainsi d'autant plus fort que son K_a est Ou que son pK_a est Une base est d'autant plus forte qu'elle a tendance à capter facilement un proton à l'acide H_2O et donc qu'elle est protonée dans l'eau. Une base est d'autant plus forte que son K_a est ou que son pK_a est

Remarque : on peut aussi définir la constante de basicité d'un couple K_b comme la constante de la réaction de la base avec l'eau :



$$K_b = \frac{[AH] \cdot [HO^-]}{[A^-] \cdot c^\circ}$$

Plus K_b est grande plus la base est forte et plus l'acide est faible.

$K_a \cdot K_b = \dots\dots\dots$ $pK_a + pK_b = pK_e$

b) Cas des couples de l'eau

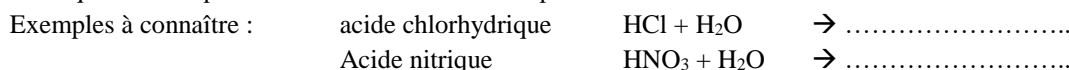
Couple H_3O^+/H_2O :

Couple H_2O/HO^- :

c) Couple acide fort / base indifférente : $pK_a < 0$

Tout acide dont le pK_A du couple est inférieur à celui du couple H_3O^+/H_2O donc à 0 est dit fort. Il sera considéré comme totalement dissocié dans l'eau. Il n'existe donc pas dans l'eau à l'équilibre.

Dans l'eau, la force de deux acides forts ne peut donc être comparée puisqu'ils y ont un comportement identique. On dit que les acides forts sont nivelés par l'eau.



Les bases correspondantes sont stables dans l'eau, elles ne peuvent redonner l'acide. Elles sont dites indifférentes.

d) Couple acide indifférent/ base forte : $pK_A > pK_e$

De même, toute base dont le pK_A du couple est supérieur à celui du couple H_2O/HO^- donc à pK_e est dit forte. ELLE sera considérée comme totalement protonée dans l'eau. Elle n'existe donc pas dans l'eau à l'équilibre.

Dans l'eau, la force deux bases fortes ne peut donc être comparée puisqu'elles y ont un comportement identique. On dit que les bases fortes sont nivelées par l'eau.



Les acides correspondants sont stables dans l'eau, ils ne peuvent redonner la base. Ils sont dits indifférents.

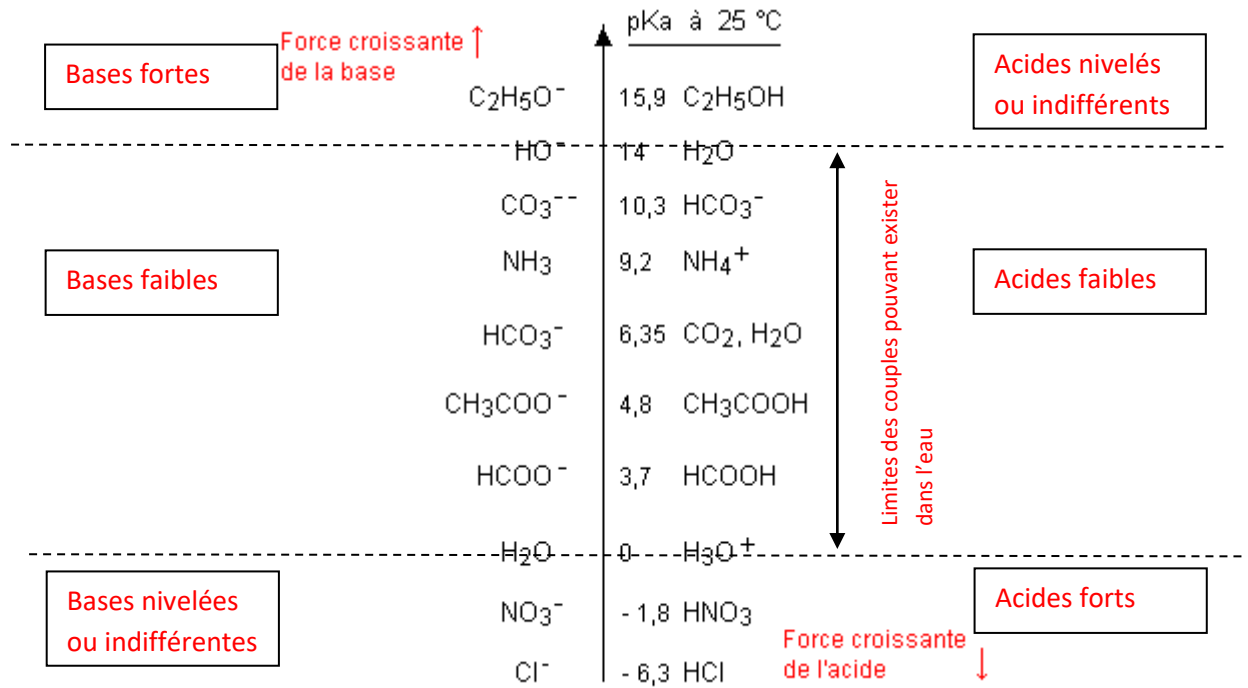
e) Couple acide faible / base faible $0 < pK_A < pK_e$

Seuls les couples acido-basiques dont le pK_A est situé entre 0 et 14 (à 25°C) peuvent être différenciés dans l'eau. La forme acide et basique de ces couples sont rencontrées simultanément dans l'eau, éventuellement en quantité importante. On peut donc comparer ces couples entre eux dans l'eau.

Exemple : acide éthanoïque : $\dots\dots\dots$

f) Echelle d'acidité

On présente l'échelle orientée du bas vers le haut avec les bases (accepteurs) à gauche et les acides (donneurs) à droite.

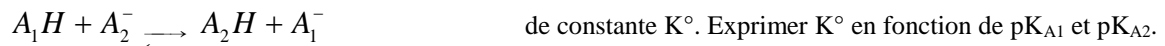


Dans l'eau, cette échelle est restreinte aux couples dont le pK_A est compris entre 0 et 14.

D'après cette échelle, le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est de 4,8 alors que celui du couple $HCOOH/HCOO^-$ est de 3,8. On peut donc conclure que toute chose égale par ailleurs et donc notamment *qu'à concentration apportée égale* l'acide méthanoïque est le plus, il sera plus, l'ion acétate est la base la plus, il sera le plus

3) Application : réaction favorable ou pas

Considérons deux couples acido-basiques A_1H / A_1^- et A_2H / A_2^- et l'équilibre acido-basique associé :



A quelle condition sur les pK_A la réaction précédente sera t elle favorable en sens direct (c'est à dire thermodynamiquement favorable aux produits) ?

Si $K^\circ \geq 10^4$ c'est-à-dire $pK_{A2} - pK_{A1} \dots\dots\dots$, on pourra considérer que la réaction est

II pH des solutions et couples acidobasiques

1) Le pH d'une solution aqueuse

Définition : pH signifie potentiel hydrogène et vaut $pH = -\log(a(H_3O^+))$

Pour les solutions diluées (soit $c < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) $pH =$

Inversement, $[H_3O^+] = h = c^\circ 10^{-pH}$ soit $[H_3O^+] = h = 10^{-pH}$ avec les concentrations en mol.L^{-1} .

Attention, pour les concentrations plus élevées, l'activité $a(H_3O^+)$ ne peut se résumer à $[H_3O^+]/c^\circ$ (hors programme, il est alors possible de trouver des activités plus grandes que 1 donc des $pH < 0$)

Remarque : On peut également définir $pOH = -\log[HO^-]$ $[HO^-] = \omega = 10^{-pOH}$ avec toujours $\omega < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme $K_e = \dots\dots\dots$, alors

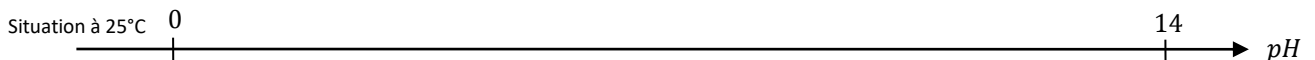
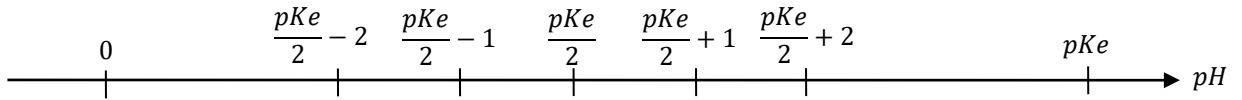
2) Solution neutre, acide, basique

Définition : Une solution, par définition, est dite acide si $[H_3O^+] > [HO^-]$, neutre si $[H_3O^+] = [HO^-]$, basique si $[H_3O^+] < [HO^-]$

Propriété : une solution est acide ssi $pH < pK_e/2$; neutre ssi $pH = pK_e/2$ et basique ssi $pH > pK_e/2$

Preuve :

Les pH usuels sont compris entre 0 ($a(H_3O^+) = 1$) et pK_e ($a(HO^-) = 1$). D'où l'échelle de pH donnée ci-après :



Remarques : - influence de la température à 50°C, $K_e(50^\circ C) = 13,2$ donc $pH_{neutre}(50^\circ C) =$

- L'échelle usuelle de pH sera comprise entre 0 et 14 à 25°C, en n'oubliant pas que $pH = -\log([H_3O^+])$ n'est valable que pour des pH entre 1 et 13.

- Application directe : pourquoi une solution de tout acide (par exemple l'acide éthanoïque CH_3COOH dans le vinaigre) est-elle acide ?

3) Application aux couples acidobasiques

a) pH, pKa et concentrations en acide [AH] et en base [A⁻] d'un couple

$K_a =$

D'où

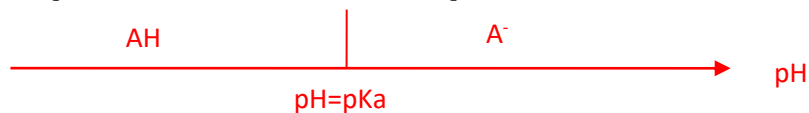
On dit que **AH prédomine sur A⁻** ssi $[AH] > [A^-]$ càd encore ssi $\frac{[A^-]}{[AH]} < 1$ soit encore ssi $pH < pK_a$ (et inversement).

Bien sûr, $pH = pK_a$ ssi $[AH] = [A^-]$.

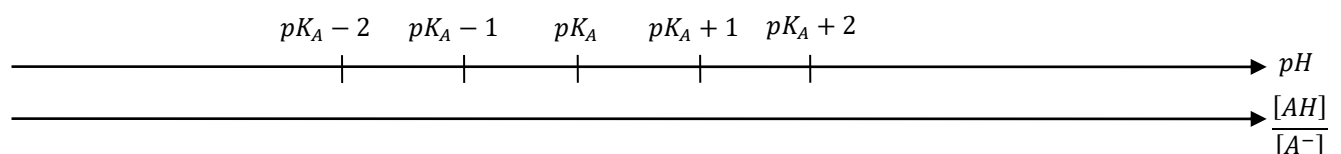
De la même façon, on dit que **A⁻ est négligeable devant AH** ssi $[AH] > 10 [A^-]$

b) Domaine de prédominance

On place les espèces sur un diagramme gradué en pH appelé diagramme de prédominance. Pour être cohérent appeler diagramme ceux qui sont horizontaux, et échelle ceux qui sont verticaux).

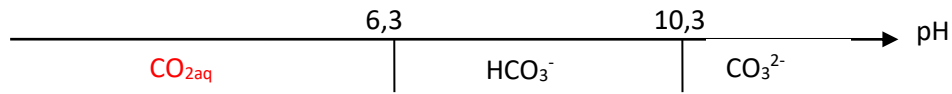


L'écart entre pH et pK_A permet de calculer rapidement le rapport $[AH]/[A^-]$ puisque $\log([AH]/[A^-]) = pK_A - pH$



Cas d'un polyacide

Sur le diagramme ci-dessous ont été reportés les domaines de prédominance des espèces des couples d'un diacide. Donner les couples et les pK_A correspondant et placer au-dessus les domaines de prédominance correspondant à l'acide phosphorique H₃PO₄, triacide de pK_A égaux à 2,1 ; 7,2 et 12,4



Applications (tout à 25°C) :

L'acide d'un couple est-il toujours prédominant en milieu acide ? (attention à la conclusion)

Sur l'exemple ci-dessous, quelles espèces peuvent coexister de façon prédominante à pH neutre ?

On a trouvé un pH de 11,1, après calcul, en faisant l'hypothèse que HCO₃⁻ était négligeable devant CO₃²⁻ : l'hypothèse est-elle justifiée ?

Une solution contient de façon prédominante les ions phosphate et hydrogénocarbonate. Est-elle stable ?

CO₂ peut-il être toujours majoritaire dans une pluie acide où HO⁻, par définition, est négligeable devant H₃O⁺ ?

Même question pour une solution acide ?

c) Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution des espèces donne le pourcentage de chaque espèce d'un couple (ou de tous les couples d'un polyacide ou d'une polybase) en fonction du pH.

Cas d'un monoacide : c_{totale} (concentration apportée ou en acide introduit) = c_t = [AH] + [A⁻]

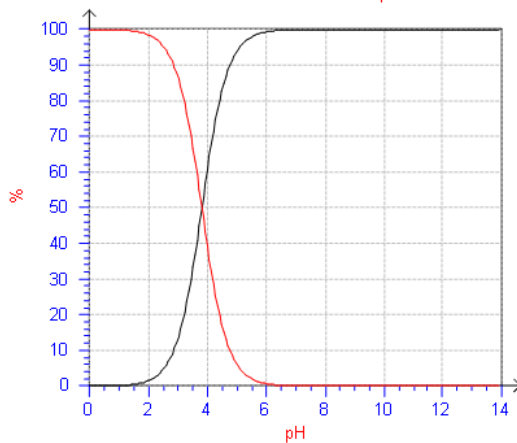
On trace %Ai = 100 * [Ai]/c_t =

Exemple : Couple HCOOH / HCOO⁻

$$c = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = [\text{HCOOH}] \left(1 + \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}\right) \quad \text{et} \quad K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]h}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\text{On obtient : } \%_{\text{HCOOH}} = 100 \times \frac{h}{K_a+h} \quad \text{et} \quad \%_{\text{HCOO}^-} = 100 \times \frac{K_a}{K_a+h}$$

Courbes de répartition



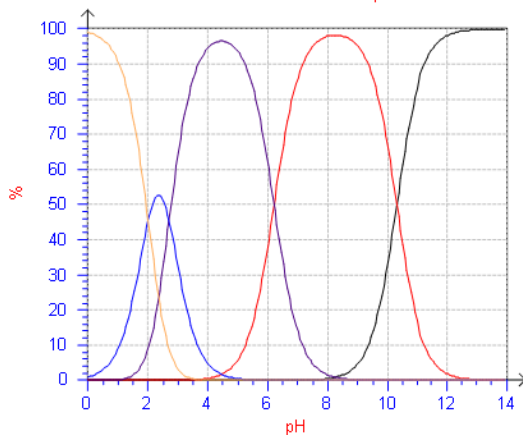
— HCOO⁻
— HCOOH

Quand %_{HCOOH} = %_{HCOO-}
les courbes se coupent en un point de pH =

Attention ! Quand pH = pK_a + 1 ; %_{HCOOH} = 9
et %_{HCOO-} = 91 (s'entraîner à le démontrer)

Cas d'un polyacide l'EDTA : c_{totale} = c_t = [H₄Y] + [H₃Y⁻] + [H₂Y²⁻] + + %Ai = 100 * [Ai]/c_t

Courbes de répartition



Identifier les différentes courbes
Trouver les pK_A

Que peut-on dire de H₃Y⁻ ?

III Calcul du pH des solutions aqueuses

1) pH et précision des résultats

Le pH n'est mesuré par les pHmètre qu'à 0,1 unité de pH en général et cela est amplement suffisant pour déterminer une valeur de pH. Ainsi, en appelant ΔpH l'imprécision donnée correspondante, on peut calculer l'imprécision relative sur $[H_3O^+]$ correspondante notée $\Delta ([H_3O^+])/[H_3O^+]$ et qui est alors supérieure à 10 %.

Conclusion : on peut tolérer des imprecisions jusqu'à 10% sur les concentrations et notamment $[H_3O^+]$ lors de la détermination du pH d'une solution. Cela permettra de faire des approximations dans les calculs afin de les simplifier.

2) Méthode "rigoureuse"(pour lecture)

Le but est de calculer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces chimiques présentes dans une solution siége de plusieurs réactions chimiques, puis en déduire le pH de la solution.

Considérons par exemple le calcul du pH d'une solution aqueuse contenant à la préparation de l'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration C_0 et de l'acétate de sodium entièrement dissout ($CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$) à la concentration C_0' . Il s'établit l'équilibre $CH_3COOH(aq) + H_2O(l) = H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$ $K^\circ = K_A$ du couple

La solution contient ainsi à l'équilibre les espèces suivantes dont on cherche les concentrations (à l'équilibre) : CH_3COOH , CH_3COO^- , Na^+ , H_3O^+ , HO^- . Les concentrations à l'équilibre sont liées par :

- Des équations correspondant à la conservation des espèces :
 - o $[Na^+] = C_0'$
 - o $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_0 + C_0'$ car.....
- Des équations correspondant à des constants d'équilibre pour des équilibres *indépendants* (l'un n'est pas déduit par exemple de la somme de deux autres)
 - o $K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$
 - o $K_e = [H_3O^+][HO^-]$
- Une équation traduisant l'électroneutralité (attention à la prise en charge de la charge de l'ion éventuellement)
 - o $[Na^+] + [H_3O^+] = [HO^-] + [CH_3COO^-]$

5 inconnues et 5 équations indépendantes → un ordinateur est capable de résoudre le problème et d'en déduire le pH.

Autre façon de faire : on passe par les avancements des deux équilibres indépendants :

	$CH_3COOH(aq)$	+	$H_2O(l)$	=	$H_3O^+(aq)$	+	$CH_3COO^-(aq)$
EI	C_0		solvant		0		C_0'
EF	$C_0 - \xi_{v1}$		solvant		$\xi_{v1} \dots \dots \dots$		$C_0' + \xi_{v1}$

	$2H_2O(l)$	=	$H_3O^+(aq)$	+	$HO^-(aq)$
EI	solvant		0		0
EF	solvant		$\xi_{v2} \dots \dots \dots$		ξ_{v2}

D'où deux équations à deux inconnues ξ_{v1} et ξ_{v2} $K_A (= \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}) = (C_0' + \xi_{v1}) * (\xi_{v1} + \xi_{v2}) / (C_0 - \xi_{v1})$
 $K_e (= [H_3O^+][HO^-]) = (\xi_{v1} + \xi_{v2}) * \xi_{v2}$

Un ordinateur est capable de résoudre le problème, d'en déduire les concentrations et donc le pH.

3) Méthode de la réaction prépondérante

Mais ces méthodes ne permettent pas à l'ingénieur de trouver rapidement la valeur du pH et de trouver l'influence de tel paramètre sur les transformations mises en jeu. Il existe une autre voie qui consiste à chercher des solutions approchées en utilisant des approximations basées sur une analyse chimique des phénomènes préférable à une analyse numérique sans réflexion. La philosophie est la suivante : en commençant par l'état initial du système, on forme des systèmes dits équivalents les uns après les autres qui se rapprochent petit à petit du système à l'équilibre.

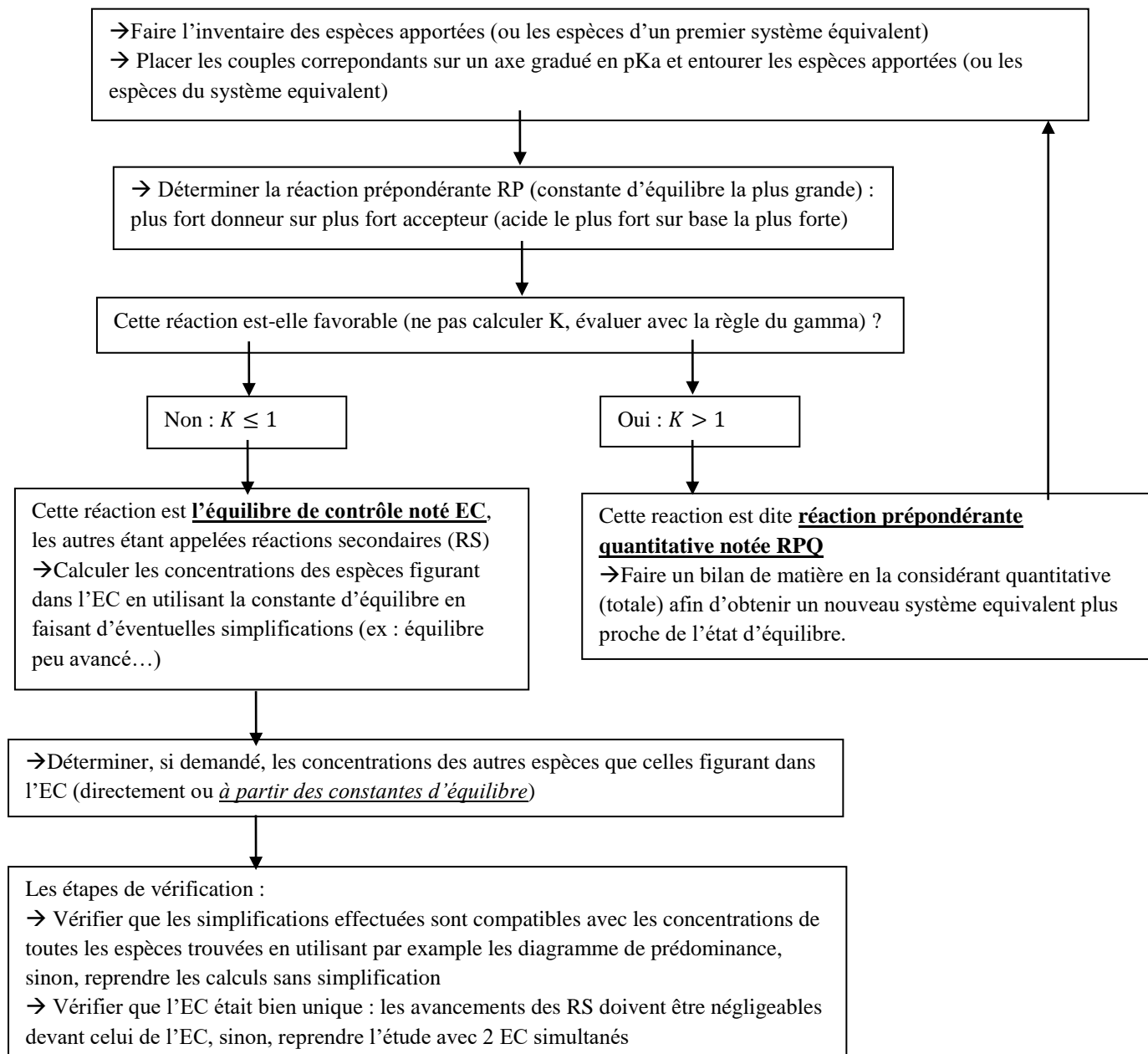
Notion de système équivalent : deux systèmes sont dits équivalents s'ils conduisent au même état d'équilibre. On passe de l'un à l'autre par une réaction s'effectuant totalement ou partiellement.

Exemple :

	$CH_3COOH(aq)$	+	$H_2O(l)$	=	$H_3O^+(aq)$	+	$CH_3COO^-(aq)$
système initial	0,1 mol		solvant		0 mol		0,1 mol
système équivalent	0 mol		solvant	
autre système équivalent	0,02 mol		solvant	

Ces trois systèmes aboutissent bien au même état d'équilibre (à déterminer éventuellement).

Pour se rapprocher petit à petit de l'état d'équilibre, on considère à chaque étape **la réaction prépondérante (RP)** qui modifie le plus le système : c'est la réaction ayant l'avancement volumique le plus grand. **En pratique, quand les concentrations des espèces introduites sont comparables, c'est la réaction la plus favorable, c'est à dire celle qui a la constante d'équilibre la plus élevée (acide le plus fort sur la base la plus forte)**. La méthodologie de la réaction prépondérante, telle qu'indiquée sur le diagramme suivant, permet d'approcher le système à l'équilibre en considérant les réactions une par une pour simplifier (alors qu'en toute rigueur, il faudrait les considérer toutes en même temps)



4) pH d'une solution de monoacide fort

On considère un monoacide fort de concentration initiale c . Par définition, il s'est entièrement dissocié. Par exemple HCl avec $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

	HCl(aq)	+	H ₂ O(l)	→	H ₃ O ⁺ (aq)	+	Cl ⁻ (aq)
	c		solv		0		0
	0		solv		$h = c$		c

IV Titrages acido-basiques

Les courbes de simulation présentées dans ce paragraphe ont été obtenues avec le logiciel dozzaqueux

1) Principes généraux (rappels de terminale, par coeur sans confusion)

Différence entre dosage et titrage

Doser une espèce dans un échantillon consiste à trouver la **quantité de matière** de cette espèce dans cet échantillon.

On peut en déduire la concentration apportée de cette espèce dans l'échantillon.

Le titrage est un dosage particulier car faisant intervenir une réaction chimique entre l'espèce à doser appelée réactif titré et un réactif titrant dont on connaît la concentration à l'avance. Le titrage est donc un dosage destructif (à la différence par exemple du dosage par étalonnage).

Conditions sur la réaction de titrage :

- Les quatre points suivants sont primordiaux : **la réaction de titrage doit être quantitative (quasi totale), unique, rapide et son point d'équivalence repérable facilement (virage, saut de pH, rupture de pente de sigma)**

Méthodes envisageables : trois méthodes sont principalement envisageables, elles reposent sur l'étude de la variation du pH ou de la conductivité de la solution, lors de l'ajout de solutions d'acides ou de base.

par virage d'un indicateur coloré,

par mesures pH-métriques (étalonnage obligatoire)

par mesures conductimétriques (pas d'étalonnage).

Attention ! Attention ! Attention ! Ne pas confondre courbe de titrage et courbe de cinétique

La courbe donnant par exemple le pH ou la conductivité au cours du temps d'une réaction (lente) donnée permet une étude cinétique de la réaction : les réactifs sont mélangés une fois pour toute à l'instant initial (EI) et on atteint l'état final au bout d'un certain temps en passant par des états intermédiaires.

La courbe donnant le pH ou la conductivité lors d'un titrage n'est PAS DU TOUT une courbe temporelle : l'abscisse correspond à un volume de solution titrante ajouté : chaque abscisse correspond donc à une quantité initiale précise de solution titrante ajoutée **donc à un état initial particulier et chaque point de la courbe traduit la valeur de pH ou de conductivité à l'état final correspondant. Il faut donc interpréter une courbe de titrage comme une série de réactions dont les EI sont différents et infiniment proches et aboutissent à une série d'EF.**

Une situation très particulière lors du titrage : l'équivalence (déf par Coeur)

Au cours du titrage, il arrive une situation où la quantité d'espèce titrante ajoutée devient suffisante pour réagir avec la totalité de l'espèce titrée de départ (EI particulier où espèce titrante et espèce titrée sont introduites en proportions stoechiométriques). La réaction étant quantitative, les quantités de matière de l'espèce titrée et de l'espèce titrante sont nulles dans l'état final de cette situation appelée équivalence.

Soit la réaction de titrage suivante



A l'équivalence (attention aux indices !) $\frac{n_{\text{titré,apportée}}}{\alpha} = \dots\dots\dots$

Ou, en nommant $V_{\text{échantillon}}$ le volume de l'échantillon à titrer et V_{eq} le volume de solution titrée versé à l'équivalence (volume équivalent) $\dots\dots\dots$

Remarque très importante : $V_{\text{échantillon}}$ est le volume de solution à titrer initialement placé dans le bécher. Le volume d'eau éventuellement ajouté ne doit pas être pris en compte car il ne modifie pas la quantité de matière introduite de l'espèce à titrer A.

Ne pas confondre équivalence et équilibre !!! Privilégier l'indice éq pour équivalence et e pour équilibre.

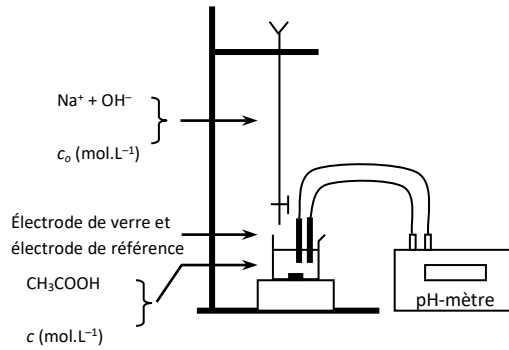
Réactifs lors d'un titrage pHmétrique

Si on titre un acide, la solution titrante est une solution de base forte comme une solution de soude (.....) ou de potasse (.....). Le pH au cours du titrage. Si on titre une base, la solution titrante est une solution d'acide fort comme une solution d'acide chlorhydrique (.....). Le pH au cours du titrage.

2) Mise en place d'un titrage pHmétrique par suivi pHmétrique (rappels de terminale)

Condition : le pH du milieu doit varier au cours du dosage, c'est le cas lors d'un titrage pHmétrique.

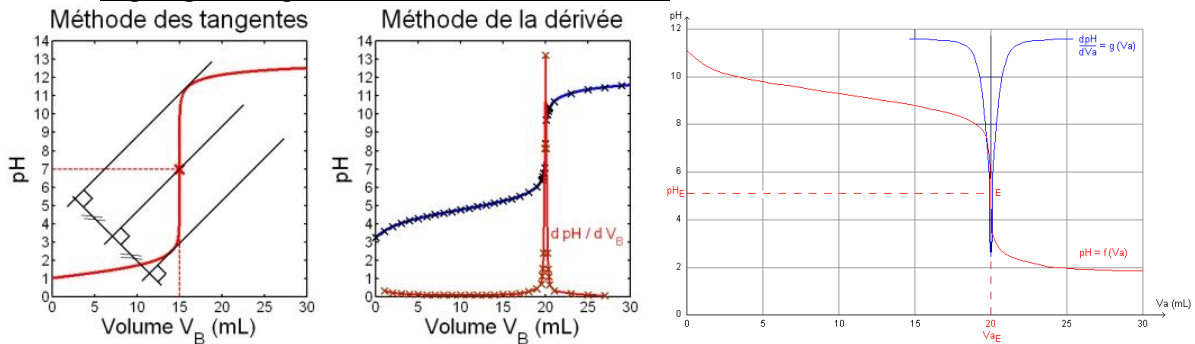
Montage : compléter avec burette, bécher, potence, agitateur magnétique, barreau aimanté et des flèches correctes.



Mise en oeuvre : on peut rajouter de l'eau pour immerger les électrodes au départ éventuellement car

..... On effectue en général un titrage rapide (ajout mL par mL de réactif titrant par exemple) afin d'avoir une idée de la courbe, suivi d'un titrage précis où les volumes versés sont plus faibles aux alentours du saut de pH afin de bien visualiser l'équivalence et déterminer le volume équivalent. Attention à avoir une plage de points avant et après l'équivalence !

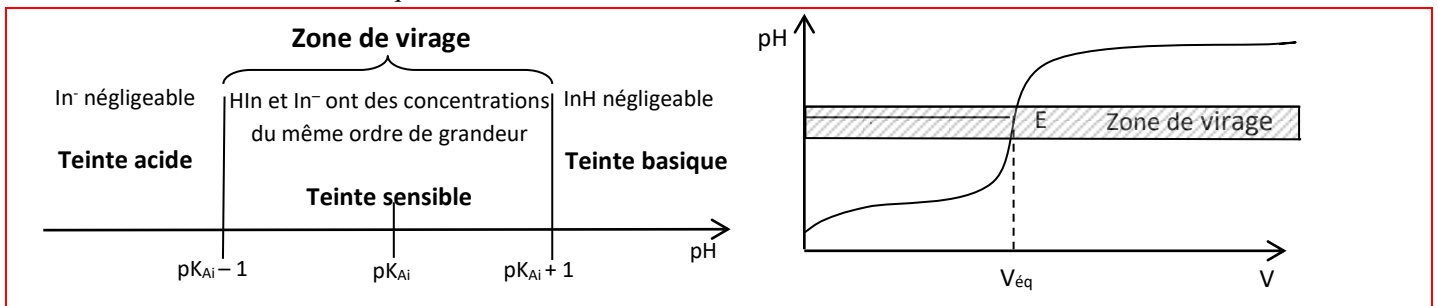
Repérage de l'équivalence et détermination de V_{eq}



Méthode de la dérivée seconde, (méthode de Gran : voir exercice et/ou TP)

3) Mise en place d'un titrage pHmétrique colorimétrique (rappels de terminale)

Définition : un indicateur coloré correspond à un couple acide faible/base faible noté HIn/In^- , de constante d'acidité K_{Ai} , et dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. La teinte de l'indicateur coloré dépend donc du pH de la solution dans laquelle il est versé.



Conditions (par cœur) : la zone de virage de l'indicateur coloré doit être à l'intérieur du saut de pH (pour cela, choisir un indicateur tel que $pK_{a,IndH/Ind^-} \approx pH_{eq}$ le changement de teinte se fera alors à l'équivalence) ET la variation du pH à l'équivalence doit être brutale : l'addition d'UNE goutte de solution titrante doit suffire pour faire passer l'indicateur de la forme acide à la forme basique. ($\Delta pH > 2$)

Montage : le même au départ que pour un suivi pHmétrique

Mise en oeuvre : on peut rajouter de l'eau pour immerger les électrodes au départ éventuellement. On fait un premier dosage rapide par suivi pHmétrique pour repérer V_{eq} à 2 mL près et choisir le bon indicateur. On fait un deuxième titrage lors duquel on enlève les sondes, on rajoute quelques gouttes du bon indicateur choisi (pas trop car il est dosé lui aussi, pas trop peu pour voir le changement de teinte), on rajoute directement $V_{eq} - 2$ mL de solution titrante puis on fait un goutte à goutte. On s'arrête à la goutte près, lors de l'obtention de la teinte sensible.

Repérage de l'équivalence et détermination de V_{eq} : l'équivalence est obtenue lors de l'obtention de la teinte sensible. V_{eq} est lu sur la burette (et non sur un graphique dans ce cas).

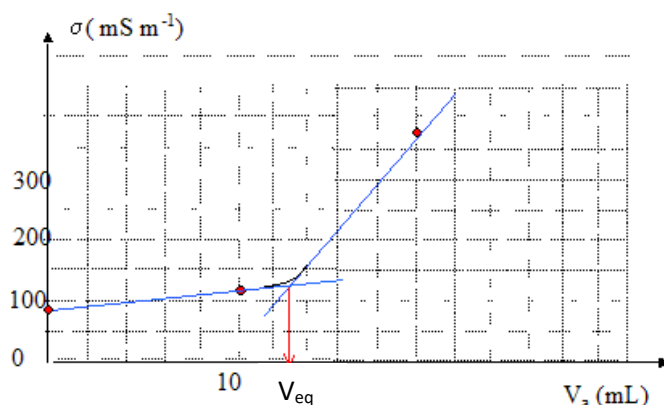
4) Mise en place d'un titrage pHmétrique par suivi conductimétrique (rappels de terminale)

Condition : l'équivalence d'un titrage peut être repérée par conductimétrie si des espèces ioniques sont consommées ou formées au cours du titrage. Afin de justifier l'allure qualitative de la courbe de titrage, il faut dresser un tableau indiquant l'évolution des concentrations des différents ions au cours de l'expérience (cf cours et TP de première période).

Montage : le même que le suivi pHmétrique en changeant le pHmètre par un conductimètre avec sa sonde adaptée.

Mise en oeuvre : on peut rajouter de l'eau pour immerger la sonde... Titrage mL par mL avec relevé de la conductance en fonction du volume de solution titrante ajouté.

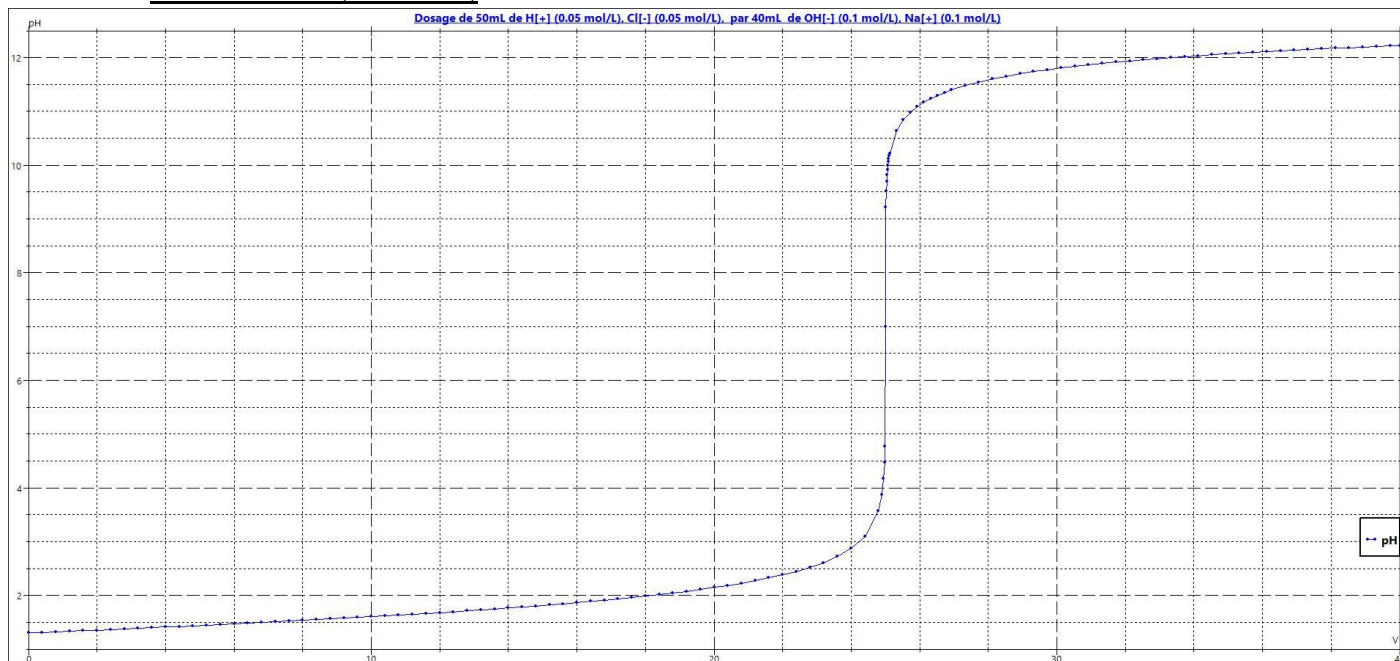
Repérage de l'équivalence et détermination de V_{eq} : en négligeant la dilution ($V_{versé} \ll V_{initial}$), la courbe $\sigma = f(V_{versé})$ est constituée par des portions de droite (cf cours/TP 1ère période). L'équivalence peut être repérée au niveau du changement de pente : on trace les asymptotes à la courbe de part et d'autre de l'équivalence, l'abscisse du point d'intersection obtenu fournit V_{eq} .



5) Titration d'un acide fort par une base forte

Réaction de titrage :

Courbe obtenue (simulation)



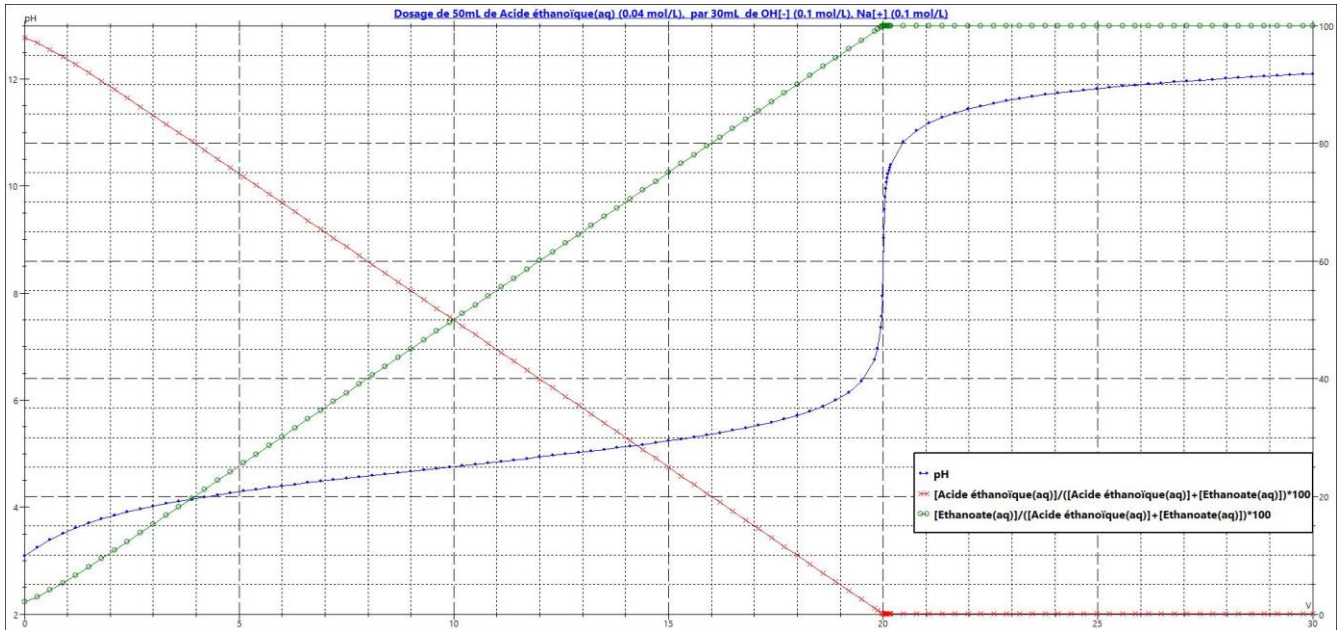
Commentaires :

6) Titrage d'un acide faible par une base forte

L'acide éthanóique ($pK_A = 4,8$) peut être dosé par une solution de soude.

Réaction de titrage :

Courbe obtenue (simulation)



Commentaires :

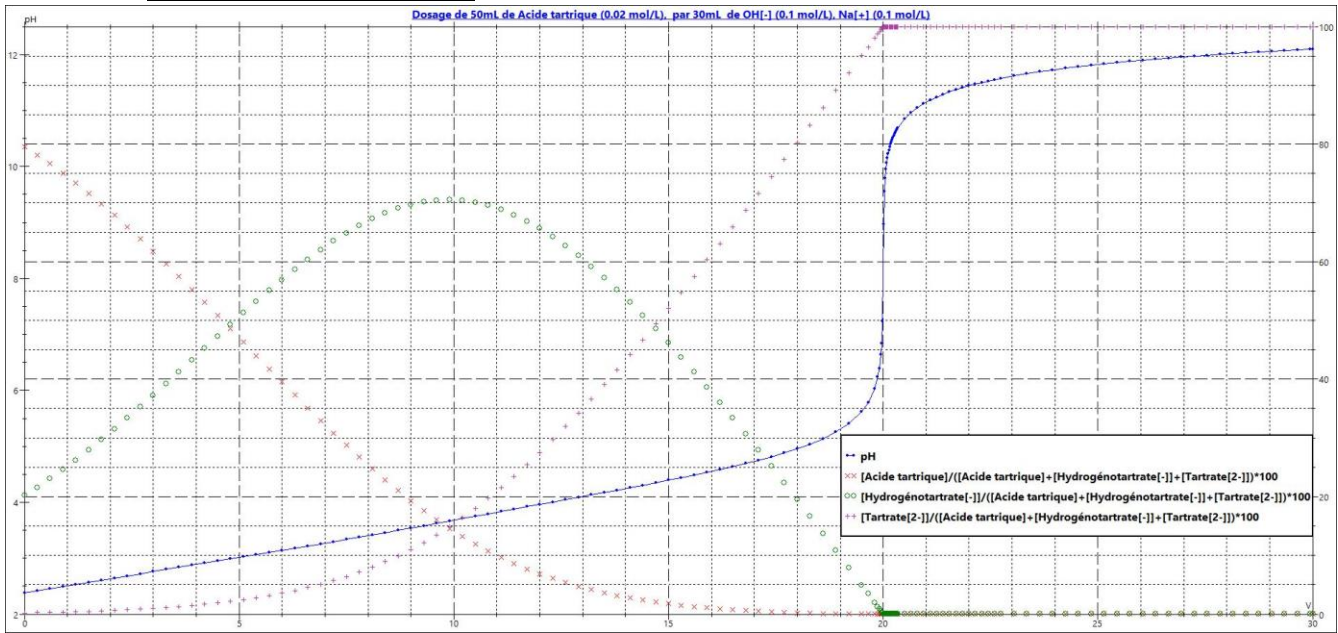
7) Titrage de polyacides

a) Acide tartrique

L'acide tartrique est un diacide (pKa 3,04 et 4,37)

Réaction de titrage :

Courbe obtenue (simulation)



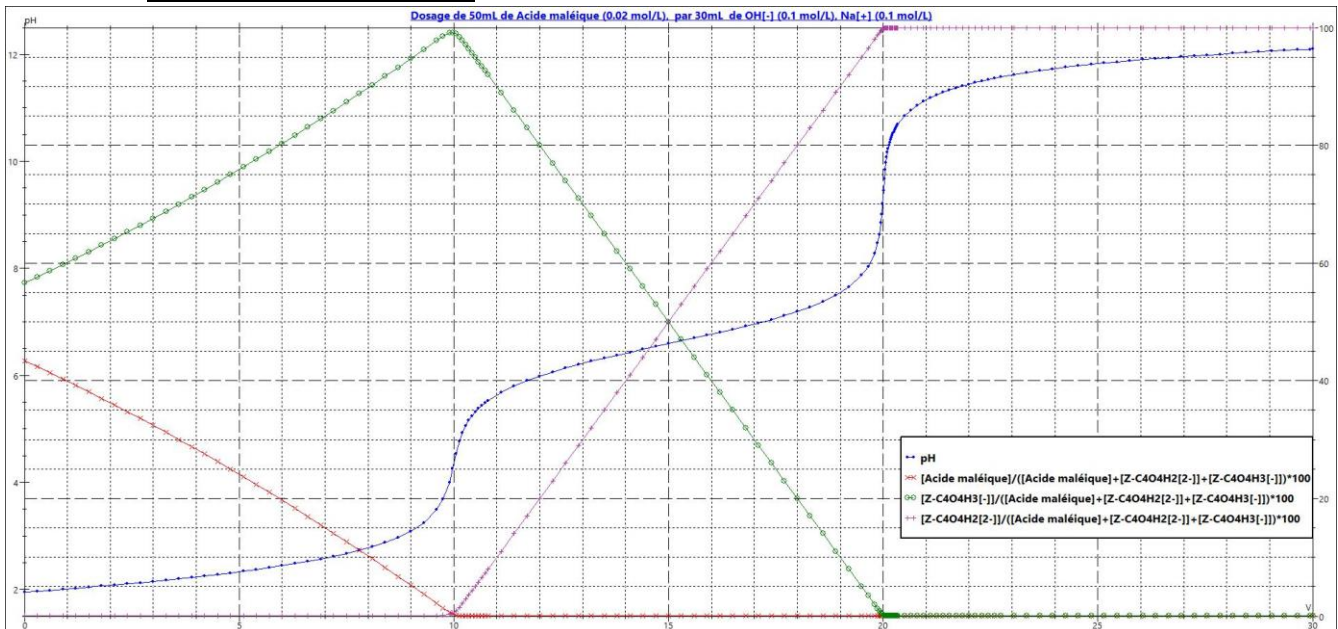
Commentaires :

b) Acide maléique

L'acide maléique est un diacide (pKa 1,83 et 6,69)

Réactions de titrage :

Courbe obtenue (simulation)



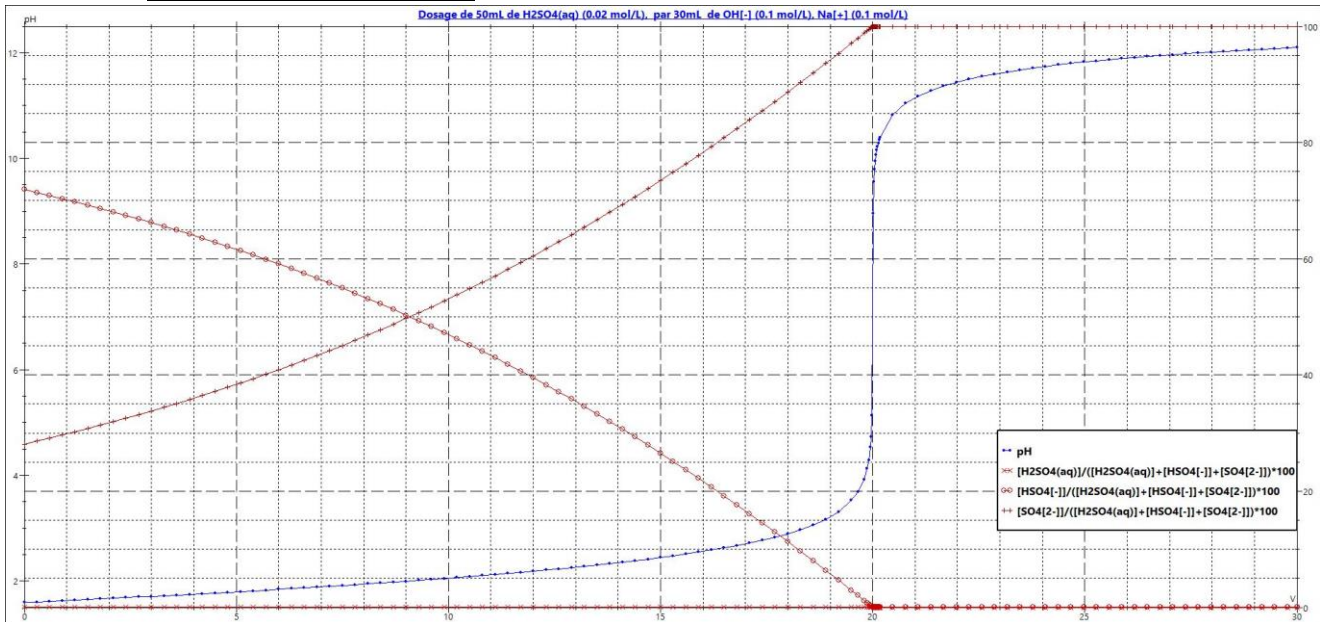
Commentaires :

c) Acide sulfurique

L'acide maléique est un diacide (pKa 1,83 et 6,69)

Réaction de titrage :

Courbe obtenue (simulation)



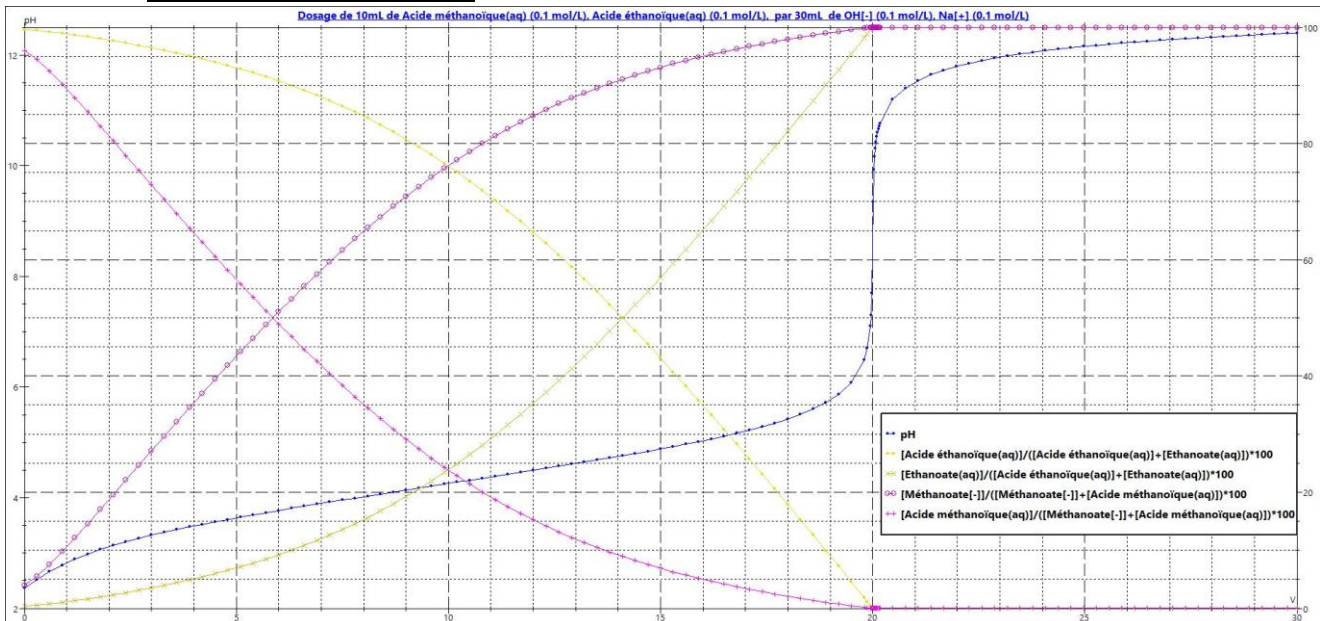
Commentaires :

8) Titrage de mélanges

a) Acide méthanoïque et acide éthanoïque

Réaction de titrage :

Courbe obtenue (simulation)

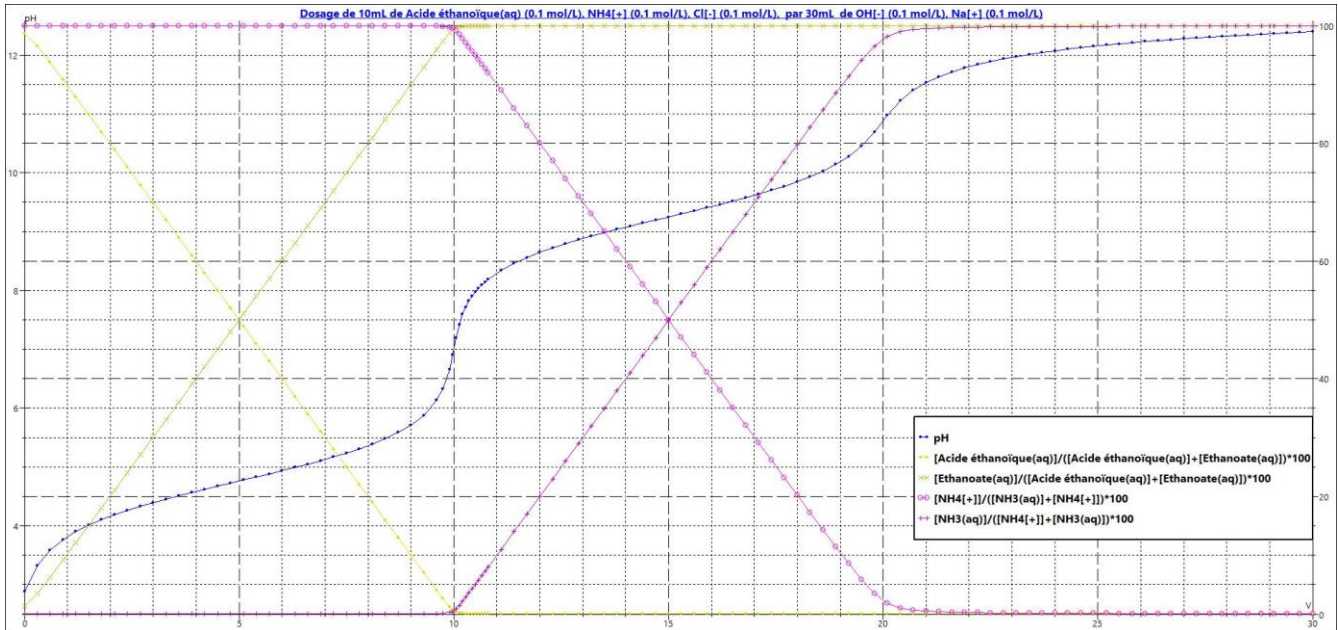


Commentaires :

b) Acide éthanoïque et ion ammonium

Réactions de titrage :

Courbe obtenue (simulation)



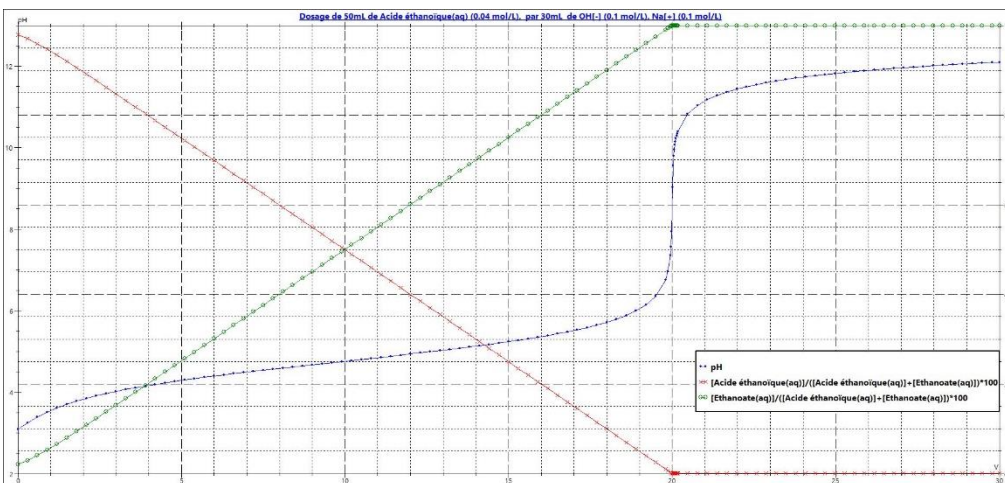
Commentaires :

V Solutions tampon

1) Rappel

Il s'agit d'une solution dont le pH varie très peu par addition modérée d'un acide ou d'une base, et par dilution modérée.

2) Réalisation d'une solution tampon



A quelle situation du dosage de l'acide éthanoïque par la soude l'état final correspond-il à la meilleure solution tampon ?

Obtention d'une solution tampon à pH = 4,8 :

Obtention d'une solution tampon à pH = 5 :