

# Chimie Analytique I: Chapitre 8

## Les titrages acido-basiques

### 8.1 Définitions

Préambule. A l'aide de l'équation de la loi d'action de masse, nous allons déterminer le profil des courbes de titrage d'un acide en présence de base.

La complexité du problème dépend de la force des acides et des bases en présence. La théorie développée ici s'applique aussi bien à un titrage d'un acide par une base qu'au titrage d'une base par un acide.

Les courbes de titrage sont des graphiques d'une variable liée à la concentration portée en fonction du volume de réactif ajouté.

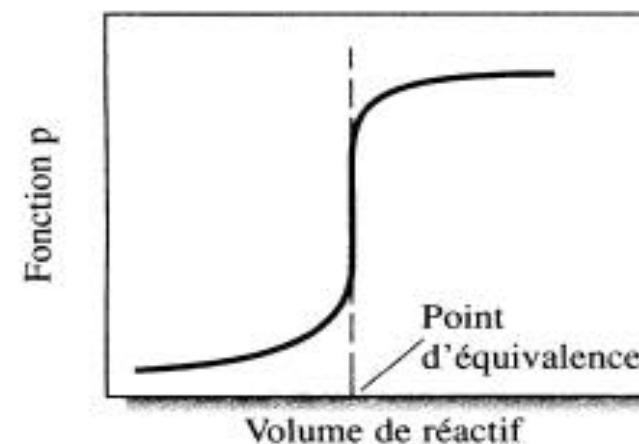
## 8.2 Les courbes de titrage

Il existe trois manières de plotter une courbe de titrage:

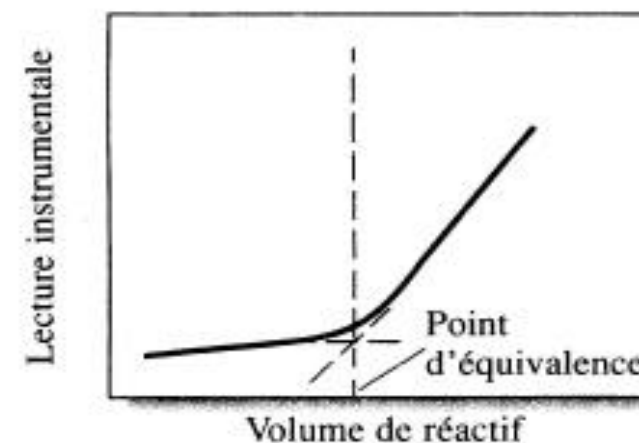
i) **les courbes sigmoïdales**: lorsque d'importantes variations s'observent dans une petite région entourant le point d'équivalence, **on reporte la fonction p** (ou la fonction logarithmique) de l'analyte **en fonction du volume de réactif**. C'est ce type de représentation qui est le plus souvent utilisé.

ii) **les courbes à segments linéaires**: ce type de graphique est approprié lorsque les réactions ne sont complètes qu'en présence d'un grand excès de réactif ou d'analyte. On reporte en abscisse le **volume de réactif** et en ordonnée les **mesures instrumentales** qui sont **directement proportionnelles à la concentration** de l'analyte ou du réactif.

Dans ce cas, on ignore les mesures proches du point d'équivalence pour ne considérer que les points qui sont éloignés de celui-ci.



(a) Courbe sigmoïdale



(b) Courbe à segments linéaires

**Figure 10-2**

Deux types de courbes de titrage.

iii) Les diagrammes de Hägg: on reporte le  $\text{pH} = f(\log \text{conc.})$

Plutôt qu'utiliser le volume du réactif ajouté en abscisse, on utilise souvent une variable  $a$  qui correspond au rapport des concentrations réactif/analyte:

$$a = \frac{C_{\text{titrant}}}{C_{\text{analyte}}}$$

### 8.3 Pourquoi titrer un acide ou une base?

Un titrage permet de déterminer le  $\text{pK}_a$  de l'acide à titrer ainsi que sa **concentration** dans l'échantillon, ou alternativement sa **masse molaire**.

La **simplicité** du calcul et de la détermination du point d'équivalence dépend de la différence des  $\text{pK}_a$  (analyte) et  $\text{pK}_b$  (titrant). Quel que soit le problème on optera pour un titrant qui est un acide (ou une base) fort.

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

Avertissement: quel que soit le titrage envisagé, le volume total de la solution à titrer varie tout au long du titrage. Il faut donc corriger la concentration  $c_0$  en fonction du volume de réactif ajouté

$$C_{0\text{corrigé}} = C_0 \frac{V_0}{V_0 + V}$$

Dans le cas d'un titrage d'un acide fort par une base forte, il suffit de déterminer  $[H_3O^+]$  en considérant que l'acide et la base sont totalement dissociés.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{nbre mmol initial} - \text{nbre mmol ajouté}}{\text{volume total}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(V_0 \cdot c_0) - (V_{\text{aj}} \cdot c_1)}{V_0 + V_{\text{aj}}}$$

### 8.4.1 Résolution algébrique

La réaction peut être décrite par l'équation:



Bilan des charges:

$$[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [A^-]$$

Bilan des masses:

Puisqu'il s'agit d'un acide fort, il est totalement dissocié.

Dès lors

$$c_0 = [A^-]$$

A l'aide de ces deux équations et du produit ionique de l'eau, on peut écrire une équation quadratique:

$$[H^+] + a c_0 = \frac{K_e}{[H^+]} + c_0 \quad [H^+]^2 + [H^+] c_0 (a - 1) - K_e = 0$$

Le pH est donc déterminé à l'aide de l'équation:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_0 (1 - a) + \sqrt{\{c_0 (a - 1)\}^2 + 4K_e}}{2}$$

**Titration d'un acide fort par une base forte:**

[pH titration.xls](#)



Note: l'importance du saut de pH est déterminée par la concentration initiale de l'acide fort présent puisque le pH d'une solution d'acide fort est donné par  $\text{pH} = -\log c_0$ . Afin d'obtenir des belles courbes de titrage, il faut travailler avec des concentrations assez élevées!

Avant de discuter des titrages mettant en présence un acide faible, il convient d'introduire la **notion de tampon**.

## 8.5 Les Tampons

**Définition.** Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Un tel mélange résiste aux variations imposées à la solution. Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée.

Le calcul du pH d'une solution tampon s'effectue à l'aide de la constante de dissociation  $K_a$  pour l'équilibre:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad -\log K_a = -\log[H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}}$$

**Equation d'Hasselbalch-Henderson**

Le pH d'une solution est déterminé par le  $pK_a$  de l'acide présent ainsi que **le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée**. Il est indépendant de la dilution: c'est seulement le rapport des concentrations qui détermine le pH.

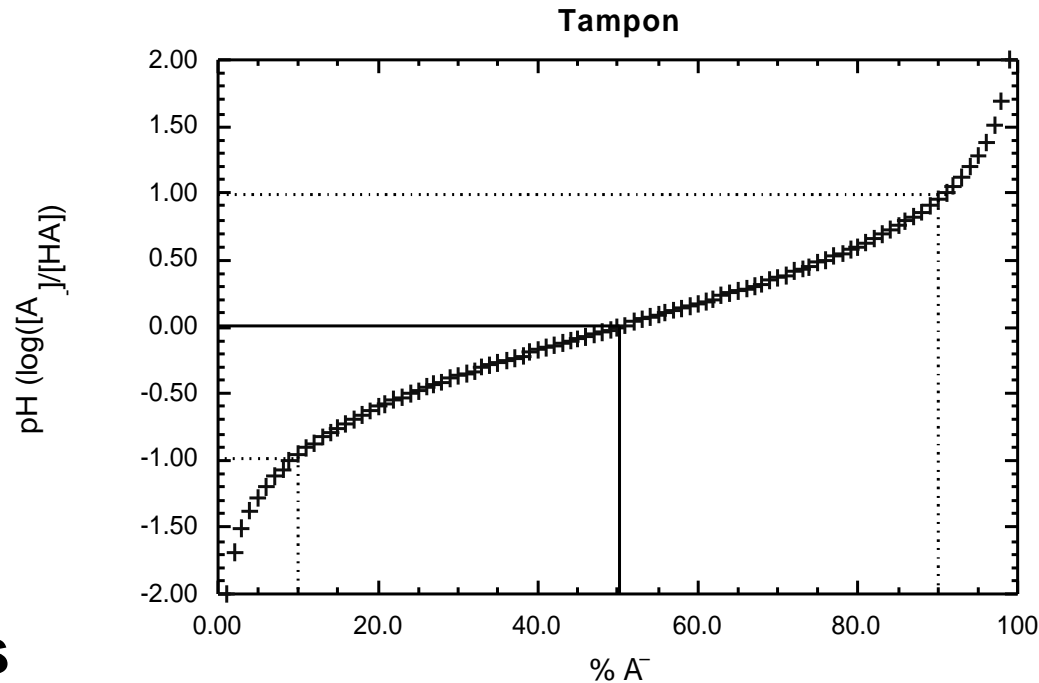
Néanmoins plus le système est concentré, plus sa capacité à résister à un saut de pH sera grande.

Avec l'équation d'Hasselbalch-Henderson, il est aisé de qualitativement décrire l'évolution du pH d'une solution tampon en fonction du rapport  $[A^-]/[HA]$ .

**Cette approximation (H-H) n'est valable que si  $pK_a > 3$**

$[A^-]/[HA]$	%[HA]	%[A <sup>-</sup> ]	pH
1/100	99%	0.99%	-2
1/10	91%	9%	-1
1/1	50%	50%	0
10/1	9%	91%	+1
100/1	0.99%	99%	+2

**pH = pK<sub>a</sub>** ←



## 8.7 Exemples

- i) Calculer le pH d'une solution contenant 0.4M  $\text{HCO}_2\text{H}$  et 0.1M  $\text{HCO}_2\text{Na}$ .
- ii) Ajouter 0.01M HCl à une solution i)  $\text{H}_2\text{O}$ ; ii)  $[\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}] = [\text{H}_3\text{CCO}_2\text{Na}] = 0.1\text{M}$ . Déterminer le pH de ces deux solutions.
- iii) idem pour 0.01M NaOH
- iv) Comment préparer une solution tampon de 1l avec un  $\text{pH} = 4.50$  à l'aide d'acide acétique pur et une solution 1M NaOH?

- i)  $\text{pH} = 1.8 \cdot 10^{-8} + \log (0.1/0.4) = 4.14$
- ii) i) pour  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{H}^+] = 0.01\text{M}$  ssi  $\text{pH} = 2$   
 ii) pour  $\text{HOAc}$ ,  $\text{pH} = 4.85 + \log\{(0.1 - 0.01)/(0.1 + 0.01)\} = 4.76$
- iii) i) pour  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{OH}^-] = 0.01\text{M}$  ssi  $\text{pOH} = 2$  ssi  $\text{pH} = 12$   
 ii) pour  $\text{HOAc}$ ,  $\text{pH} = 4.85 + \log\{(0.1 + 0.01)/(0.1 - 0.01)\} = 4.94$ .

On remarque que pour une addition de base ou d'acide fort dans une solution non-tamponnée, le saut de pH est de 5 unités, alors que dans une solution tampon d'acétate, le saut de pH n'est que de 0.09 unités.

iv)  $4.50 = 4.85 + \log ([\text{NaOAc}]/[\text{HOAc}])$   
ssi  $\log ([\text{NaOAc}]/[\text{HOAc}]) = -0.35$

ssi  $([\text{NaOAc}]/[\text{HOAc}]) = 10^{-0.35} = 0.447$

Prenons 1 mole d'HOAc et 0.447 mol NaOAc.

Pour obtenir le NaOAc, on neutralisera HOAc avec NaOH 1M.

Il faudra 1.447 mol HOAc ( $M_w = 60.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $d = 1.049 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), soit  $1.447 \text{ mol} \cdot 60.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} / 1.049 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1} = 82.83 \text{ ml}$  et 0.447 mol NaOH, soit 447 ml de la solution NaOH 1M.

Concrètement, on ajoutera 447 ml d'une solution 1 M NaOH à 82.83 ml d'acide acétique dissout dans de l'eau. Cette solution sera ensuite diluée à 1 l avec de l'eau.

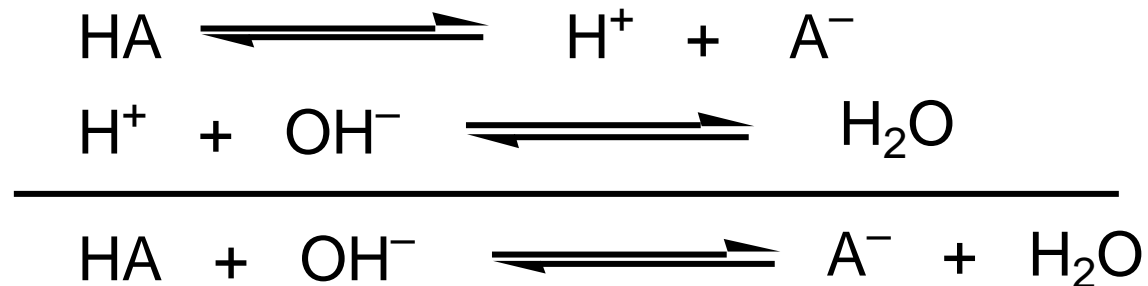
D'une manière générale, le pH d'une solution tampon est **toujours ajusté à l'aide d'un pH-mètre.**

## 8.7 Titration d'un acide faible par une base forte

Dans ce cas, il faut tenir compte de la dissociation partielle de l'acide faible.

La résolution exacte donne lieu à une équation du 3ème degré.

### 8.7.1 Exkurs: Solution exacte

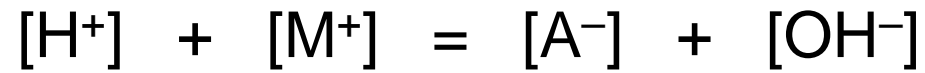


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a}$$

$$K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$



bilan des charges:



bilan de masse:

$$c_0 = [HA] + [A^-]$$

On substitue  $[HA]$  par la valeur obtenue à partir de  $K_a$ :

$$c_0 = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} + [A^-] \quad c_0 = [A^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

$$[A^-] = \frac{c_0}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}$$

Puisque  $[M^+] = a \cdot c_0$ , on obtient:

$$[H^+] + a c_0 = \frac{K_e}{[H^+]} + \frac{c_0}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}$$

$$\frac{[H^+]^3}{K_a} + [H^+]^2 \frac{a c_0}{K_a} + [H^+] c_0 (a - 1) - \frac{K_e}{K_a} - K_e = 0$$

### 8.7.1 Résolution approximative par étapes

Quatre types de calculs différents sont nécessaires pour établir une courbe de titrage d'un acide faible par une base forte:

i) Initialement, la solution ne contient qu'un acide faible et le pH se calcule à partir de sa concentration initiale et de sa constante de dissociation.

ii) Après l'addition de différents volumes du réactif titrant (la base forte) (dans tout le domaine qui précède le point d'équivalence), la solution est une **solution tampon**. Le pH peut être calculé à l'aide de l'équation d'Hasselbalch-Henderson.

iii) Au **point d'équivalence**, la solution ne contient que le conjugué de l'acide faible qui est titré. Le pH se calcule à partir de la seule concentration de ce produit.

iv) Au **delà du point d'équivalence**, l'excès de base forte, masque le caractère basique de la base conjuguée. Le pH dépend essentiellement de la concentration du réactif titrant présent en excès.

### i) pH de la solution de départ.

Avant l'adjonction du titrant (la base forte), on se trouve en présence d'un acide faible dont la concentration  $c_0 \gg [H^+]$

$$[H^+] \ll c_0 \quad c_0 - [H^+] \approx c_0 \quad K_a = \frac{[H^+]^2}{c_0 - [A^-]}$$

$$[H^+] = \sqrt{c_0 K_a} \quad pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c_0)$$

### ii) Zone tampon.

Dès l'adjonction d'une base forte (le titrant), la solution forme un tampon. Le titrant réagit quantitativement avec l'acide faible pour donner un couple acide-base conjugué. L'équation d'Hasselbalch-Henderson permet de déterminer le pH du tampon correspondant.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad -\log K_a = -\log[H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

### iii) Le point d'équivalence.

Lorsqu'un équivalent de titrant (la base forte) a été ajouté, on peut considérer que la solution ne contient que le sel conjugué de l'acide faible à titrer. Par conséquent, le pH de cette solution est déterminé par  $K_a$ .

### iv) Après le point d'équivalence.

Passé le point d'équivalence, la présence d'excès d'ions hydroxides de la base forte masque l'équilibre entre l'acide faible et sa base conjuguée.

### 8.7.3 Exemple de calcul

Calculer la courbe de titrage de 50 ml d'acide acétique 0.100 M ( $K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$ ) par l'hydroxyde de sodium 0.100 M.

i) pH initial; ii) après addition de 10 ml de base; iii) au point d'équivalence; après 50.10 ml de base

i) pH initial:  $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_a - \log c_0) = 2.88$

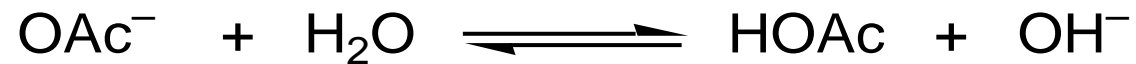
ii) 10 ml base forte ajoutée: solution tampon équation d'Hasselbalch-Henderson

$$[\text{HOAc}] = \frac{50.00\text{ml } 0.100\text{M} - 10.00\text{ml } 0.100\text{M}}{60.00\text{ml}} = \frac{4.00}{60.00} \text{M}$$

$$[\text{NaOAc}] = \frac{10.00 \text{ } 0.100\text{M}}{60.00\text{ml}} = \frac{1.00}{60.00} \text{M}$$

$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{1.00}{4.00} = 4.15$$

iii) pH au point d'équivalence: tout l'acide est consommé, le pOH est déterminé par le  $pK_b$  de la base faible conjuguée.



Au point d'équivalence

$$K_b = \frac{[\text{HOAc}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$[\text{HOAc}] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OAc}^-] = 50 \text{ ml} \cdot 0.100 \text{ M} / 100 \text{ ml} = 0.050 \text{ M} \quad \text{ssi}$$

$$K_e = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.0500}$$

$$[\text{OH}^-] = 5.34 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{ssi} \quad \mathbf{pH} = 14.00 - (-\log 5.34 \cdot 10^{-6}) = \mathbf{8.73}$$



On remarque que le pH au point d'équivalence est légèrement basique. Ceci contraste avec le titrage d'un acide fort par une base forte où le pH au point d'équivalence est neutre.

Plus l'acide est faible, plus sa base conjuguée correspondante est forte, et ceci influence le pH: plus l'acide à titrer est faible, plus le pH du point d'équivalence est élevé.

En connaissant le point d'équivalence, on peut déterminer le point de demi-équivalence, et ceci permet de déterminer le  $pK_a$ .

iv) En présence d'un excès de base forte, on peut considérer que le  $[\text{OH}^-]$  provient uniquement de l'excès de titrant présent (cf. Le Châtelier).

$$[\text{OH}^-] = (50.10 \text{ ml} \cdot 0.100 \text{ M} - 50 \text{ ml} \cdot 0.100 \text{ M}) / 100.10 \text{ ml} = 9.99 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

ssi  $\text{pH} = 14.00 - (-\log 9.99 \cdot 10^{-5}) = 10.00$

## **Titration de HOAc avec NaOH:**

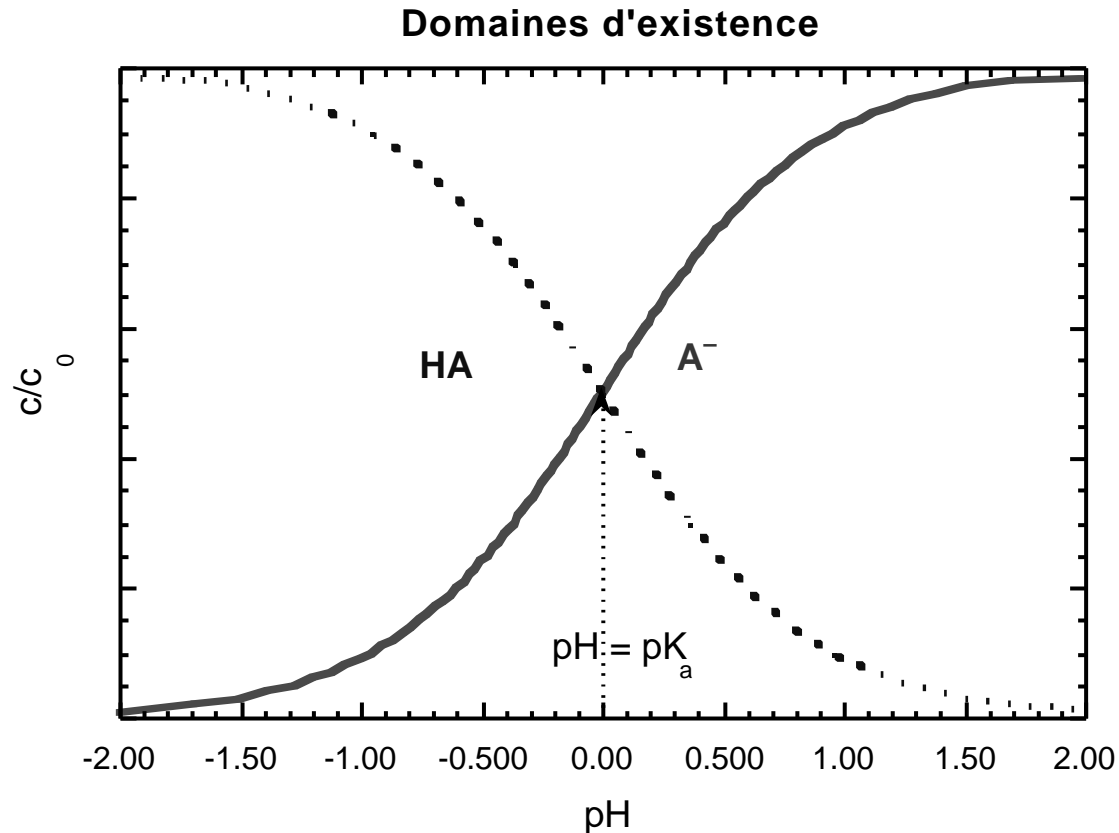
[titration weak acid.xls](#)

## 8.8 Représentations graphiques

Plutôt que de représenter le pH en fonction du volume de titrant, il peut être intéressant de connaître les concentrations relatives des diverses espèces présentes en solution en fonction du pH.

La distribution des espèces est une manière simple de représenter les concentrations relatives. On utilise le plus fréquemment une représentation linéaire–logarithmique

$$\text{pH} = f(c/c_0)$$



Ces représentations permettent de définir des domaines d'existence des diverses espèces. On remarque que dans le cas d'un couple acide-base conjugué, les deux espèces se recouvrent sur environ 2-3 unités de pH, ce qui correspond au domaine tampon du couple acide-base.

## 8.9 Les indicateurs de pH

**Définition.** Les indicateurs acide-base sont des acides faibles dont la forme protonée a une couleur différente de sa forme déprotonée. Puisqu'il s'agit d'un acide faible, il forme un tampon. Le domaine d'existence de la forme protonée s'étend sur 2-3 unités de pH qui se situe de part et d'autre du  $pK_a$  de l'indicateur. Idéalement, le  $pK_a$  d'un indicateur devrait coïncider avec le point d'équivalence de l'acide (ou la base) à titrer.

Le papier pH est imprégné d'un mélange de plusieurs indicateurs.

**TABLEAU 10-1** Principaux indicateurs acido-basiques

Nom usuel	Zone de virage, pH	$pK_a^*$	Changement de couleur	Type d'indicateur <sup>†</sup>
Bleu de thymol	1,2–2,8	1,65	rouge à jaune	1
	8,0–9,6	8,90	jaune à bleu	
Jaune de méthyle	2,9–4,0		rouge à jaune	2
Méthylorange ou hélianthine	3,1–4,4	3,46 <sup>‡</sup>	rouge à orange	2
Vert de bromocrésol	3,8–5,4	4,66	jaune à bleu	1
Rouge de méthyle	4,2–6,3	5,00 <sup>‡</sup>	rouge à jaune	2
Pourpre de bromocrésol	5,2–6,8	6,12	jaune à pourpre	1
Bleu de bromothymol	6,2–7,6	7,10	jaune à bleu	1
Rouge de phénol	6,8–8,4	7,81	jaune à rouge	1
Pourpre de crésol	7,6–9,2		jaune à pourpre	1
Phénolphtaléine	8,3–10,0		incolore à rouge	1
Thymolphtaléine	9,3–10,5		incolore à bleu	1
Jaune d'alizarine	10–12		jaune à violet	2

\* À force ionique 0,1 M.

†(1) Type acide :  $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$

(2) Type basique :  $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$

‡ Pour la réaction  $HIn^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$

## 8.10 Les polyacides

Lorsqu'un acide contient plusieurs protons dissociables, la déprotonation se fait le plus souvent par étapes successives. Lorsque la différence des  $pK_a$  est suffisamment grande ( $pK_a > 4$ ), les dissociations peuvent être considérées comme des dissociations isolées.

Le plus souvent, cette condition est remplie pour les polyacides. Deux raisons:

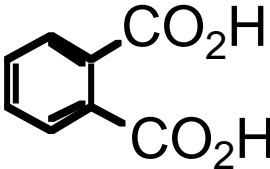
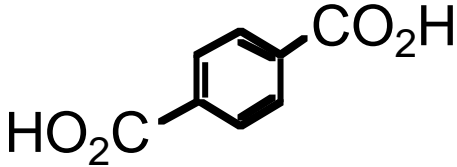
i) Electrostatique: le premier proton est abstrait d'une molécule neutre.

le second proton par contre doit être abstrait d'une molécule chargée négativement, ce qui est nettement moins favorable d'un point de vue électrostatique.

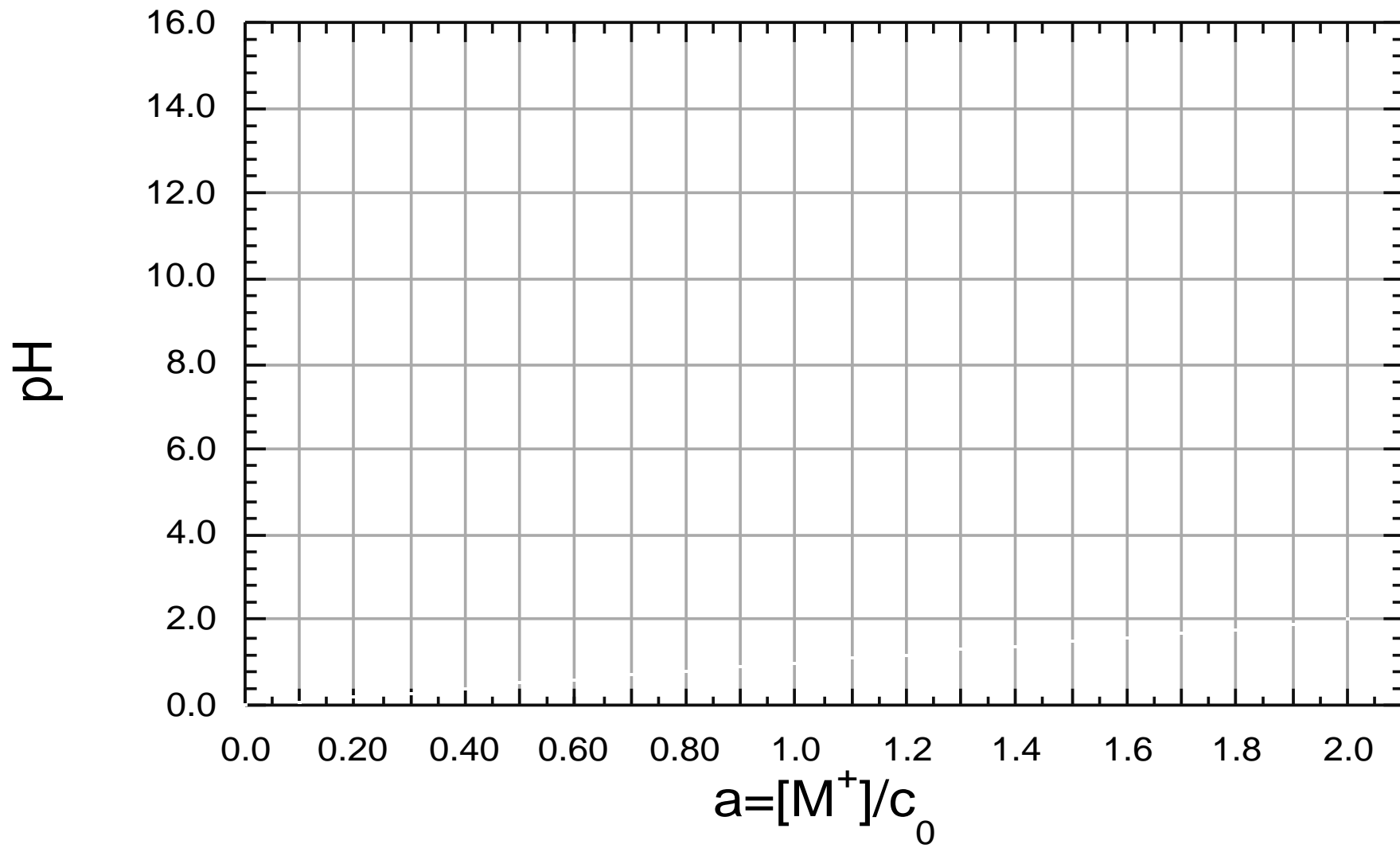
ii) Statistique: lors de la première déprotonation, il y a deux sites équivalents qui peuvent perdre un proton. La seconde déprotonation est statistiquement deux fois moins probable, car il n'existe plus qu'un site protoné.

D'une manière générale, plus les deux sites sont **éloignés géométriquement** (et découplés électroniquement), plus la différence de  $pK_a$  entre les deux sites sera faible.

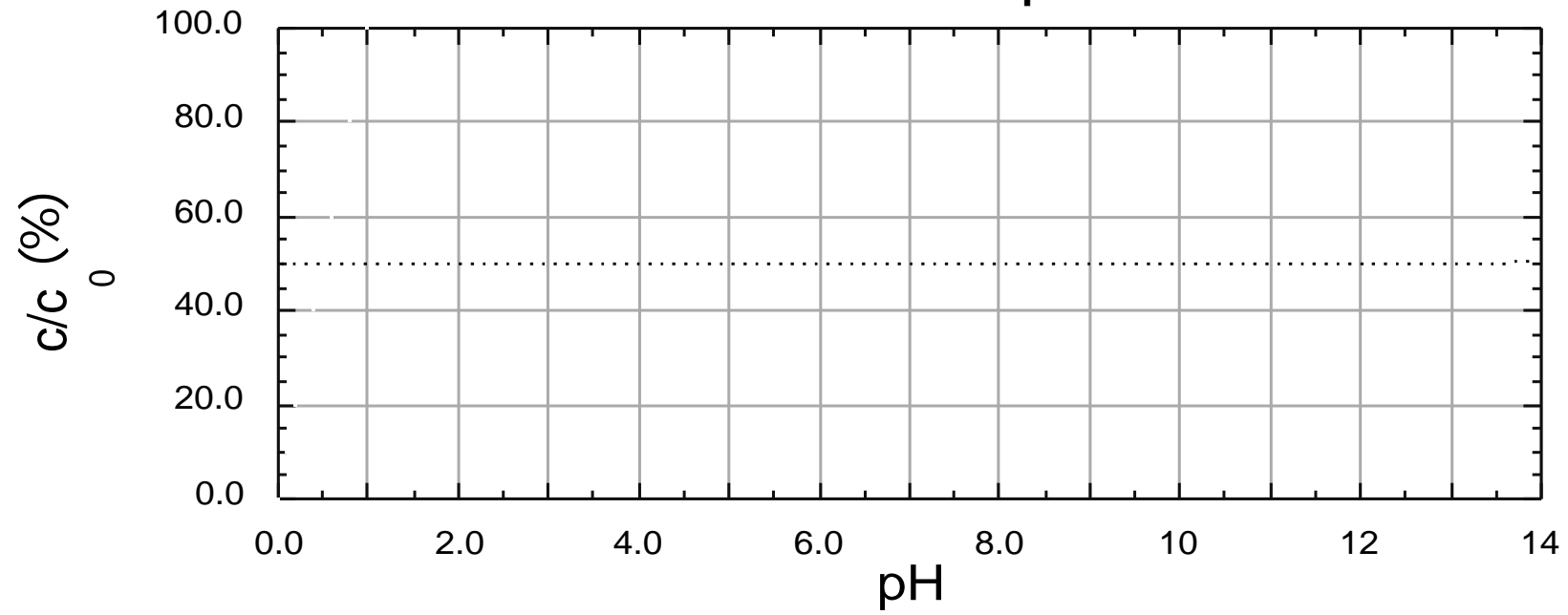


	<b>pK<sub>a1</sub></b>	<b>pK<sub>a2</sub></b>	<b>ΔpK</b>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.12	7.2 (12.0)	5.08
H <sub>2</sub> S	7.04	11.96	4.92
HO <sub>2</sub> C–CO <sub>2</sub> H	1.23	4.19	2.96
	2.89	5.40	2.51
	3.5	4.8	1.3
HO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H acide glutarique	4.34	5.41	1.07

# Titration pH



### Distribution d'espèces



## 8.11 Exemples

- i) Dessiner qualitativement un diagramme de distribution d'espèces pour l'acide maléique ( $pK_{a1} = 1.89$ ;  $pK_{a2} = 6.22$ )
- ii) Simuler le titrage de 20 ml d'un acide  $H_2A$   $c_0 = 0.1M$  avec  $NaOH$   $0.1M$  ( $pK_{a1} = 3$ ;  $pK_{a2} = 7$ )
  - i) pH initial; ii) 1ère zone tampon; iii) 1er point d'équivalence; iv) 2ème zone tampon; v) 2ème point d'équivalence; vi) solution contenant  $OH^-$  ( $a = 2.2$  et  $a = 3$ ).
- iii) Dessiner une courbe de titrage qualitative pour l'exemple 2.
- iv) Dessiner qualitativement un diagramme de distribution d'espèces pour l'acide tartrique  $pK_{a1} = 3.0$  et  $pK_{a2} = 4.2$

- ii) a) pH initial:  $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{a1} - \log c_0) = 2.00$
- b) 1ère zone tampon: puisque le  $\text{pK}_{a1} = 3$ , l'équation d'Hasselbalch-Henderson est applicable:  
 $a = 0.5$ ,  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 3$ ;  $a = 0.1$   $\text{pH} = 3 - 1 = 2$ ;  $a = 0.9$   
 $\text{pH} = 3 + 1 = 4$
- c) 1er point d'équivalence: on se trouve au point isoélectrique d'un sel amphotère:  
 $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 5.00$
- d) 2ème zone tampon: puisque le  $\text{pK}_{a1} = 4$ , les deux étapes se comportent comme deux acides indépendants, l'équation d'Hasselbalch-Henderson est applicable:  
 $a = 1.5$ ,  $\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 7$ ;  $a = 1.1$   $\text{pH} = 7 - 1 = 6$ ;  $a = 1.9$   
 $\text{pH} = 7 + 1 = 8$

e) 2ème point d'équivalence: on considère qu'on se trouve en présence d'un (mono)acide totalement déprotonné dont le  $pK_b=7$ .

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot (pK_b - \log c_0) = 10.00$$

f) au-delà du 2ème point d'équivalence: le pH est déterminé par la  $[OH^-]$ .

$$a = \frac{c_{\text{titrant}}}{c_{\text{analyte}}} = \frac{\frac{V_{aj} c_1}{V_{\text{tot}}}}{\frac{V_0 c_0}{V_{\text{tot}}}}$$

ssi

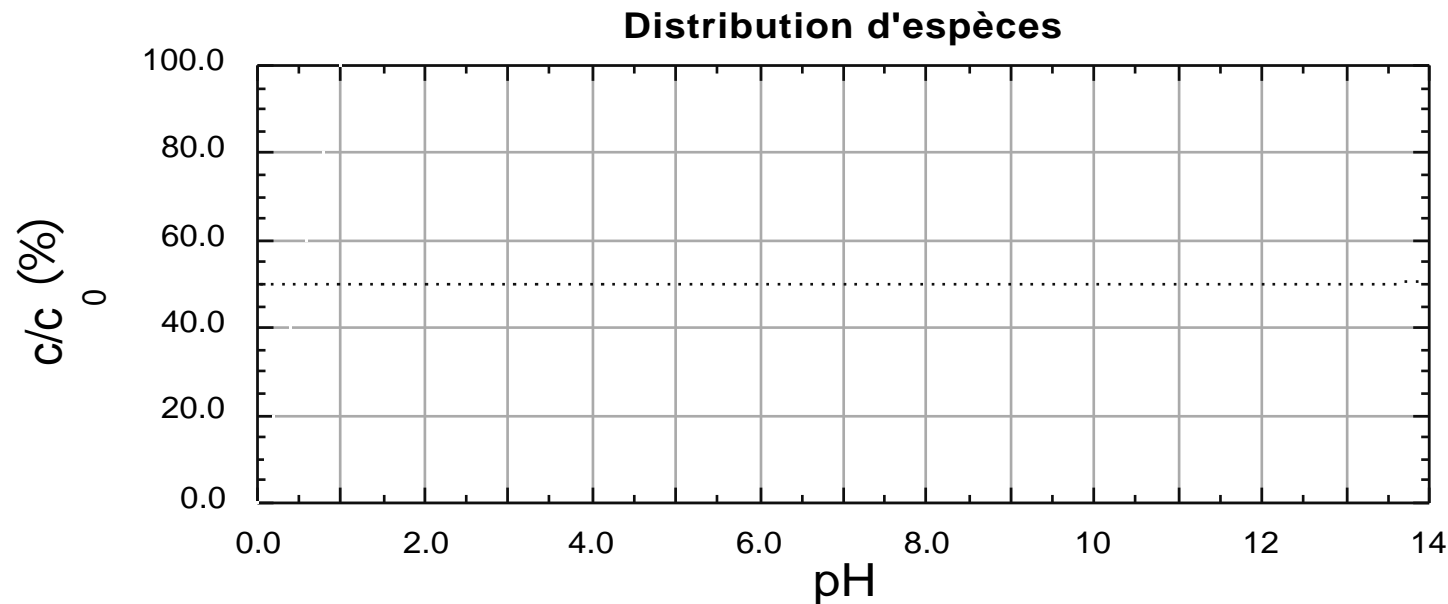
$$V_{aj} = a V_0 \frac{c_0}{c_1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} - 2 V_{\text{H}_2\text{A}} c_{\text{H}_2\text{A}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{H}_2\text{A}}}$$

a = 2.2 ssi  $V_{\text{aj}} = 44$  ml; pOH = 2.21 ssi pH = 11.79

a = 3.0 ssi  $V_{\text{aj}} = 60$  ml; pOH = 1.69 ssi pH = 12.30

iii) Diagramme d'espèces pour un diacide dont  $\text{pK} < 4$



## Calcul de la courbe de titration pour l'acide malique:

diacid titration.xls



*Exkurs.* Composition des acides polyprotiques en fonction du pH: l'exemple d'un acide diprotique H<sub>2</sub>A.

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{C_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_T}$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

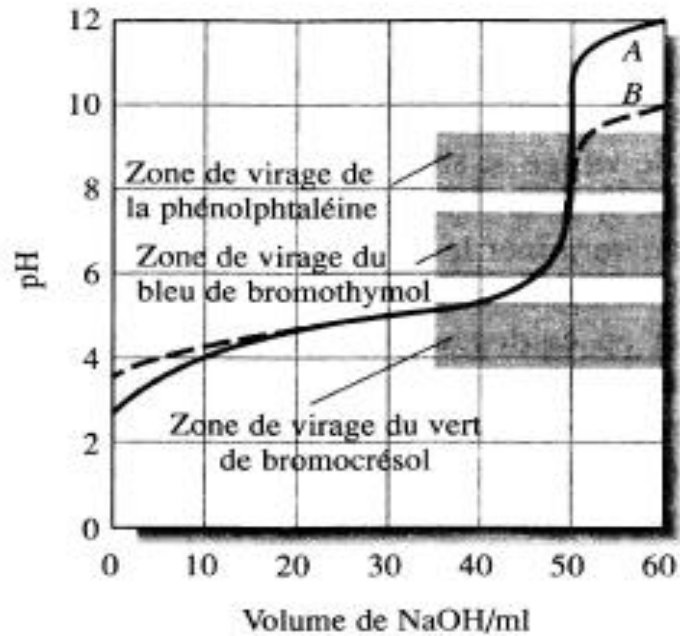
Pour H<sub>n</sub>A, le dénominateur devient:

$$[\text{H}^+]^n + K_{a1} [\text{H}^+]^{n-1} + K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_{a1} K_{a2} \dots K_{an}$$

[composition des solutions.xls](#)

## 8.12 Observations

### 8.12.1 Effet de la concentration des réactifs



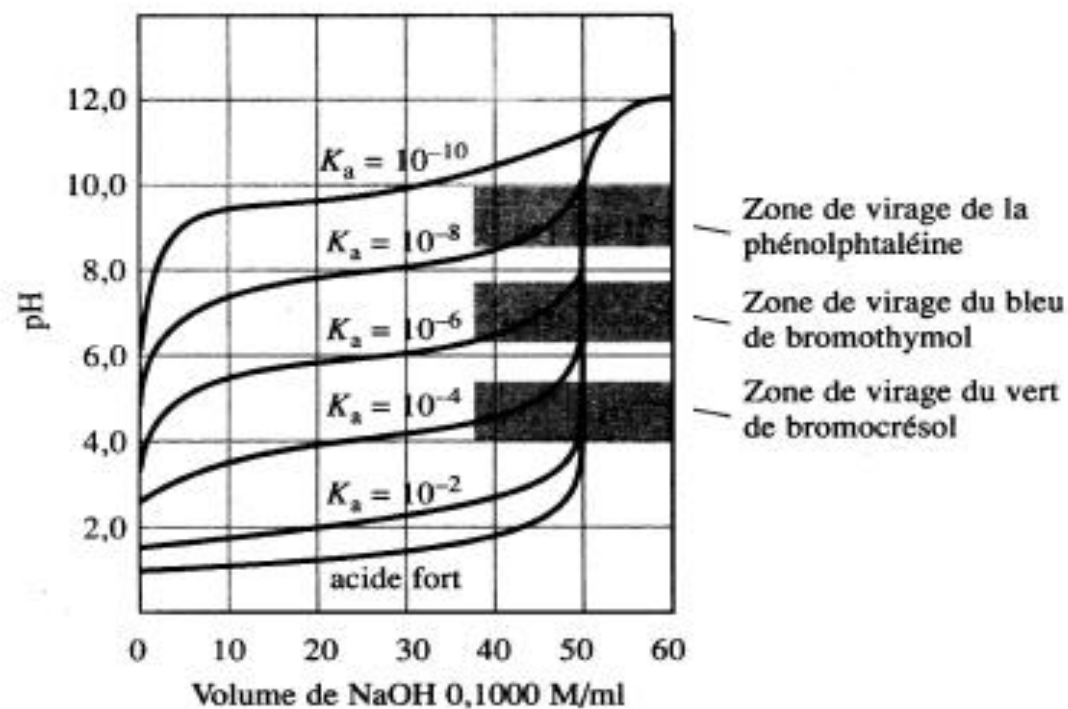
**Figure 10-11**

Courbe de titrage de l'acide acétique par l'hydroxyde de sodium.  
A : acide 0,1000 M et base 0,1000 M ; B : acide 0,001000 M et base 0,001000 M.

## 8.12.1 Effet de la valeur de la constante de dissociation et choix de l'indicateur

**Figure 10-12**

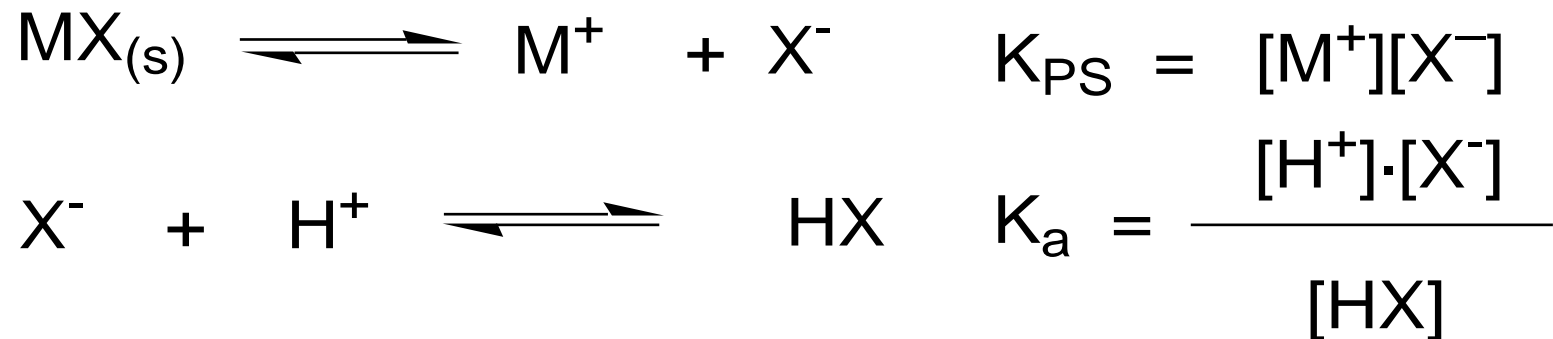
Effet de la force de l'acide sur les courbes de titrage. Chaque courbe représente le titrage de 50,00 ml d'acide 0,1000 M par NaOH 0,1000 M.



## 8.13 Solubilité d'un sel en fonction du pH

En chimie inorganique, les sels MX sont souvent des métaux  $M^{n+}$  coordonnés à des ligands  $X^-$ . Ces ligands possèdent une basicité qui est plus ou moins prononcée ( $Cl^-$  vs.  $OH^-$ ).

Lorsque  $X^-$  est basique, il y a compétition entre  $H^+$  et  $M^{n+}$  pour se lier à  $X^-$  suivant le pH. Lorsque  $X^-$  est protonné, sa concentration en solution diminue.



la protonation de  $X^-$  déplace  
l'équilibre vers la droite.

$$\text{ssi } [HX] = [X^-] \cdot [H^+] / K_a$$

Par conséquent, si  $X^-$  est la base conjuguée d'un acide faible, la solubilité de MX augmente lorsque le pH diminue.

$$K_{PS} = [M^+] [X^-]$$

$$S = [M^+] = [X^-] + [HX] = [X^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

ssi

$$K_{PS} = S \frac{S}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}$$

ssi

$$S = \sqrt{K_{PS} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)}$$

## 8.14 Hydrolyse

**Définition.** Une hydrolyse est une réaction qui provoque un déplacement de l'équilibre de dissociation de l'eau. On distingue deux cas: i) réaction avec une molécule basique; ii) coordination à un cation métallique

i) La molécule basique déprotonne l'eau, et la solution devient alcaline.

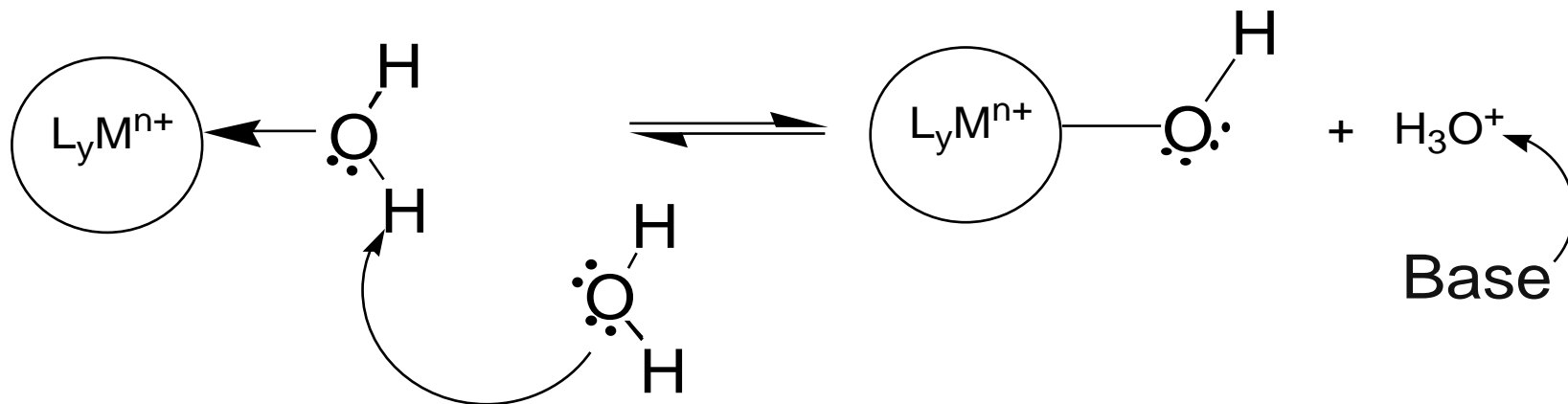
Exemples KCN,  $R_3N$  (base forte non anionique)

ii) La coordination d'eau à un métal (ou un fragment contenant un métal) peut augmenter significativement le caractère acide de l'eau. Le  $pK_a$  de l'eau coordonnée dépend du rayon ionique du métal ainsi que de sa charge.

De telles réactions d'hydrolyse peuvent conduire à des espèces neutres.

Ceci se produit lorsqu'il y a une base en solution qui est capable de neutraliser les hydroniums libérés.

Ces espèces neutres sont le plus souvent insolubles:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$  etc.







- i) Electronégativité de l'atome central:  $\text{HClO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  sont des acides très forts;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sont des acides moins forts et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{H}_2\text{BO}_3$  sont des acides faibles.
- ii) Effet inducteur des substituants:  $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}$  est un acide faible,  $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$  est un acide fort.
- iii) Le nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène autour de l'atome central détermine l'acidité:  
 $\text{HClO}_4 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_2 < \text{HClO}$  ( $\text{pK}_a$  augmente, acidité diminue)  
 $\text{HClO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_4\text{SiO}_4$  ( $\text{pK}_a$  augmente, acidité diminue)

Pour des acides du type  $\text{XO}_n(\text{OH})_m$  on peut approximer le  $\text{pK}_a$  par la formule

$$\text{pK}_a = 10.5 - 5 \cdot n - \chi$$

$\chi$  est l'électronégativité de X.

## 8.16 Les superacides

Les acides qui sont plus acides que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anhydre (on ne travaille pas dans l'eau évidemment!) sont appelés **superacides**.

Exemples:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

Ces superacides forment des adduits avec des acides de Lewis (composés déficients en électrons, on forme des acides magiques).

