



§ 7 (suite) Titrages acide-base

159

Titrage acidométrique

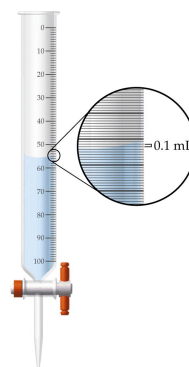
Les **titrages (ou dosage) acide-base** sont une des techniques les plus utilisées de la chimie analytique. La méthode consiste à déterminer la quantité d'acide dans une solution en y ajoutant une quantité équivalente d'une base, ou vice-versa.

A un volume V_0 connu d'une solution d'acide de concentration inconnue c_a on ajoute progressivement une solution de base de concentration connue c_{titr} . Le titrage sera terminé lorsqu'un volume V_{titr} de base aura neutralisé complètement la solution à analyser. Au **point d'équivalence**, le nombre de moles de OH^- ajouté sous la forme du réactif de titrage n_{titr} est égal au nombre de moles de H_3O^+ initialement présents dans la solution à titrer n_a :

$$n_{titr} = c_{titr} \cdot V_{titr} = c_a \cdot V_0 = n_a$$

A l'inverse, le titrage d'une solution de base de concentration inconnue se fera par ajout progressif d'une solution d'acide de concentration connue.

Dans le cas d'un polyacide ou d'une base polyprotique, le titrage compte plusieurs points d'équivalence. Le pH à chacun de ces points est généralement différent de 7.



160

Indicateurs acide-base colorés

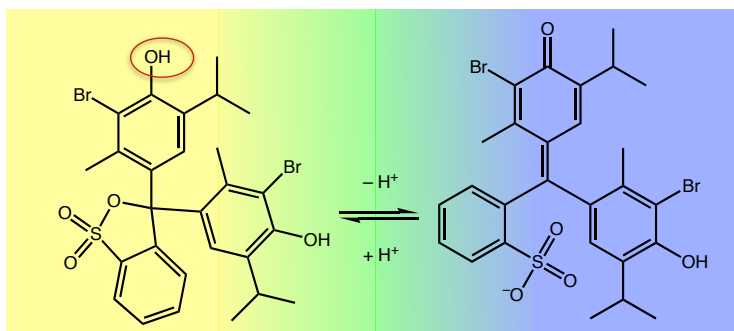
Lors d'un titrage acide-base, on détecte le point d'équivalence (fin de la réaction de neutralisation) en mesurant le pH à l'aide d'un pH-mètre ou en employant un **indicateur coloré** qui change de couleur dans une zone de *pH* donnée.

Un indicateur est un acide faible dont la forme acide HIn est caractérisé par une couleur différente de celle de sa base conjuguée In⁻.



Le **point de virage** de l'indicateur est le *pH* auquel les concentrations des deux formes HIn et In⁻ sont égales : $[\text{HIn}] = [\text{In}^-] \Rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] / c^0 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$.

Exemple : Bleu de bromothymol, $\text{p}K_a = 6.8$



161

Choix d'un indicateur

Un indicateur acide-base doit être choisi de sorte que son point de virage soit proche du *pH* du point d'équivalence du titrage.

	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
Bleu de thymol	1.2 – 2.8	rouge	jaune
Hélianthine	2.1 – 4.4	orange	jaune
Rouge de méthyl	4.2 – 6.3	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6.0 – 7.6	jaune	bleu
Rouge de crésol	7.2 – 8.8	jaune	rouge
Phénolphtaléine	8.3 – 10.0	incolore	rouge
Jaune d'alizarine	10.1 – 12.0	jaune	rouge

Il existe aussi un grand nombre d'indicateurs acide-base naturels. Ces composés sont souvent des molécules de la classe des anthocyanes et sont responsables de la couleur rouge ou bleue de certains végétaux (hortensia, coquelicot, chou rouge, bleuet, ...).

162

Une estimation très précise du point d'équivalence peut être obtenue par la mesure du pH pendant le titrage. Si n_a est le nombre d'équivalents d'acide ou de base à titrer et n_{titr} le nombre d'équivalents de base ou d'acide ajoutés, la neutralisation complète de la solution sera obtenue pour $\xi = n_{titr} / n_a = 1$, où ξ représente le degré d'avancement du titrage. Le graphe de $pH = f(n_{titr})$ ou encore $pH = f(\xi)$, est appelé **courbe de titrage** (ou courbe de neutralisation).

Lors du titrage d'un volume V_0 d'un monoacide de concentration analytique c_a par une solution titrante de concentration c_{titr} , la concentration d'acide c restante lorsqu'on aura ajouté un volume V_{titr} de base sera :

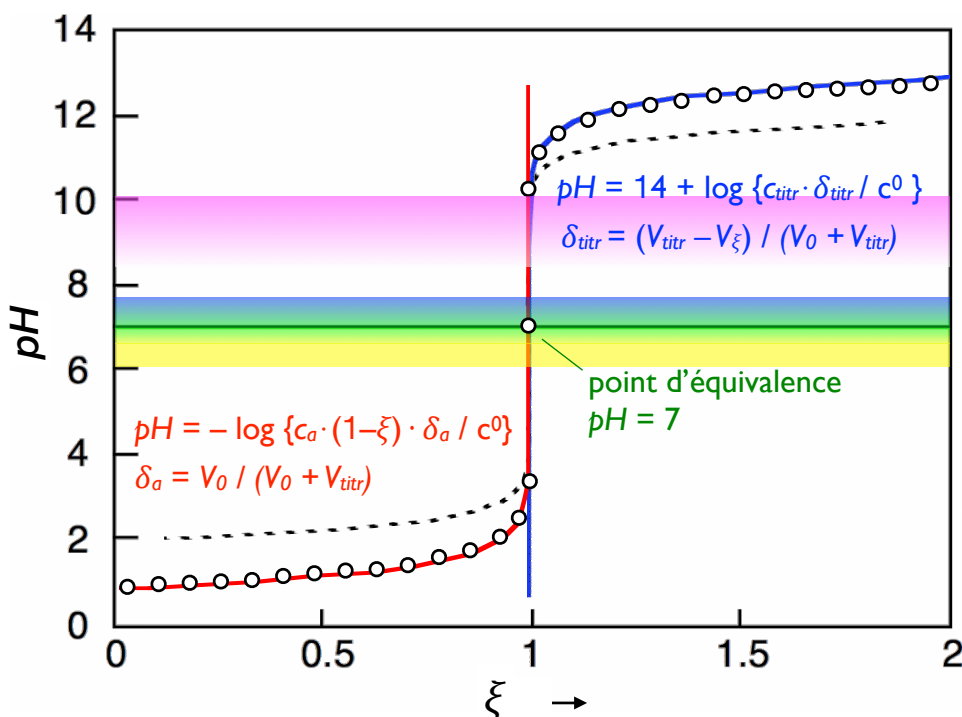
$$c = c_a \cdot (1 - \xi) \cdot V_0 / (V_0 + V_{titr}) = c_a \cdot (1 - \xi) \cdot \delta_a \quad \text{avec } \delta_a = V_0 / (V_0 + V_{titr})$$

Dans le cas particulier du titrage d'une acide fort (HCl par exemple) par une base forte (NaOH par exemple) :

- pour $0 < \xi < 1$, il y a un excès d'acide et le pH est donné par $pH \approx -\log(c / c^0)$,
 $\Rightarrow pH = -\log \{ c_a \cdot (1 - \xi) \cdot V_0 / [c^0 \cdot (V_0 + V_{titr})] \} = -\log \{ c_a \cdot (1 - \xi) \cdot \delta_a / c^0 \}$
- pour $\xi = 1$, on a ajouté autant d'ions OH^- qu'il y avait d'ions H_3O^+ :
 $[OH^-] = [H_3O^+] \Rightarrow pH = 7$.
- pour $\xi > 1$, il y a un excès de base forte ajoutée $\Rightarrow pH = 14 + \log(c_b / c^0)$,
 où c_b est la concentration de la base en excès: $c_b = c_{titr} \cdot \delta_{titr}$, avec
 le facteur de dilution : $\delta_{titr} = (V_{titr} - V_\xi) / (V_0 + V_{titr})$.

Courbe de titrage d'un acide fort

Titration d'un acide fort par une base forte



Titrage d'un acide faible

Considérons le titrage d'une solution d'un acide faible, tel que l'acide acétique par exemple, par une base forte, comme NaOH.

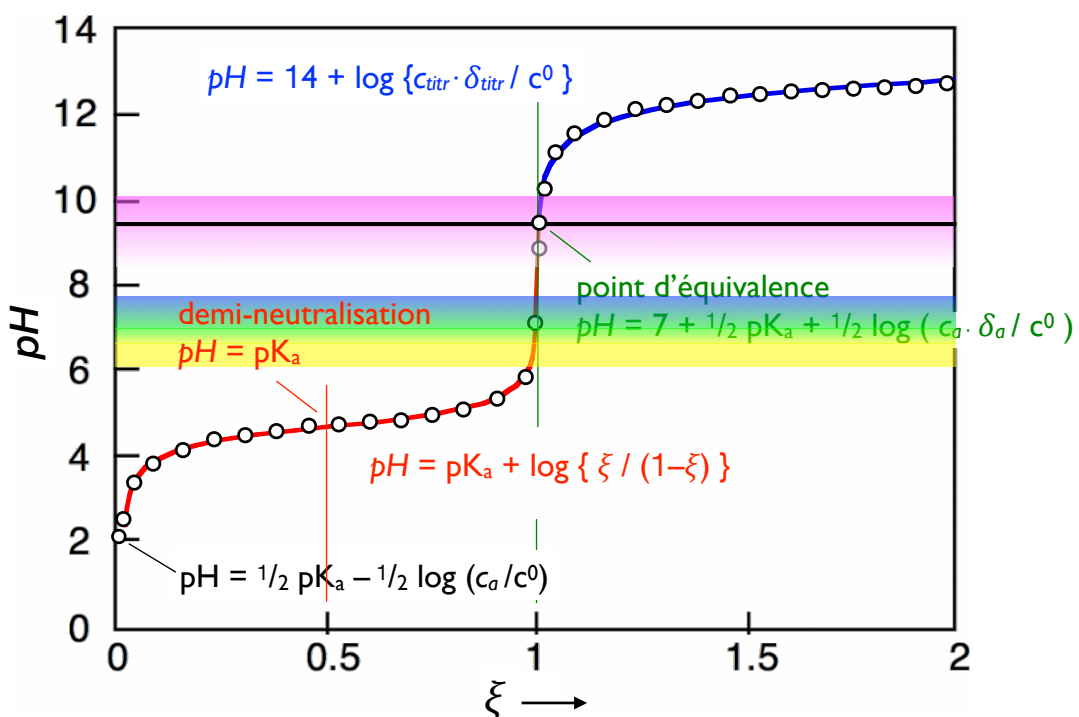
La fonction $pH = f(\xi)$ dans ce cas est du 3^e degré. Les approximations présentées jusqu'ici s'appliquent toutefois aux différents domaines de la courbe :

- Pour $\xi = 0$, l'acide faible est pur. Si celui-ci n'est que faiblement dissocié, l'approximation vue précédemment s'applique et $pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log (c_a / c^0)$.
- pour $0.25 < \xi < 0.75$, le pH est donné par l'équation de Henderson-Hasselbalch $pH = pK_a - \log \{ [acide] / [base] \} = pK_a - \log \{ (1-\xi) / \xi \}$.
- Remarquons que pour $\xi = 0.5$, on a $(1-\xi) / \xi = 1$ et $pH = pK_a$.
- pour $\xi = 1$, la neutralisation est terminée. On a une solution contenant $c_a \cdot \delta_a$ du sel de la base conjuguée de notre acide faible (de l'acétate de sodium dans notre exemple). Nous avons donc une solution d'une base faible et le pH peut être estimé à partir de l'équation approchée : $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log (c_a \cdot \delta_a / c^0)$.
- pour $\xi > 1$, on a un excès de base ajoutée. Si l'on admet que les ions OH^- provenant de la dissociation de la base conjuguée de notre acide faible sont en quantité négligeable par rapport à ceux provenant de la solution titrante de base forte, on a simplement : $pH = 14 + \log \{ c_{titr} \cdot \delta_{titr} / c^0 \}$.

165

Courbe de titrage d'un acide faible

Titrage d'un acide faible par une base forte



166

Titration d'une base par un acide fort

Ce cas est symétrique au cas du titrage d'un acide par une base forte. La différence réside évidemment dans le fait qu'ici le pH diminue au cours du titrage au lieu d'augmenter.

Dans le cas du titrage d'une base forte par un acide fort, la courbe de neutralisation varie lentement pendant l'addition de l'acide, puis présente une partie quasi-verticale pendant laquelle le pH change brusquement de plusieurs unités. Le pH du point d'équivalence est encore égal à 7.

Le titrage d'une base faible par un acide fort est également le symétrique du cas du titrage d'un acide faible par une base forte:

La solution initiale est constituée d'une base faible. Si celle-ci n'est que faiblement protonée, on aura: $pH \approx 7 + \frac{1}{2} \{ pK_a + \log (c_a / c^0) \}$, avec $pK_a = pK_e - pK_b$.

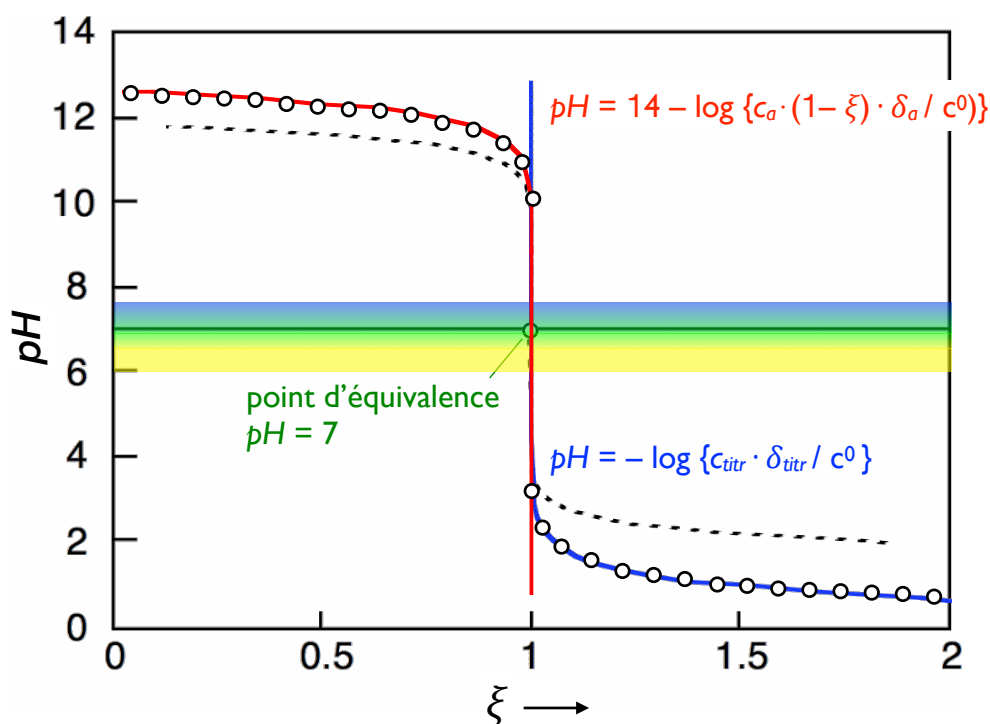
Après une diminution initiale rapide du pH , la courbe de neutralisation présente un palier presque horizontal (effet tampon). Le pH est donné encore une fois dans cette zone par l'équation de Henderson-Hasselbalch: $pH = pK_a - \log \{ \xi / (1-\xi) \}$. A la demi-neutralisation ($\xi = 0.5$), apparaît un point d'inflexion et $pH = pK_a = pK_e - pK_b$.

Le pH varie ensuite brusquement aux environs du point d'équivalence. A ce point, on a une solution de l'acide conjugué BH^+ de la base B et le pH est donc acide avec $pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log (c_a \cdot \delta_a / c^0)$.

167

Courbe de titrage d'une base forte

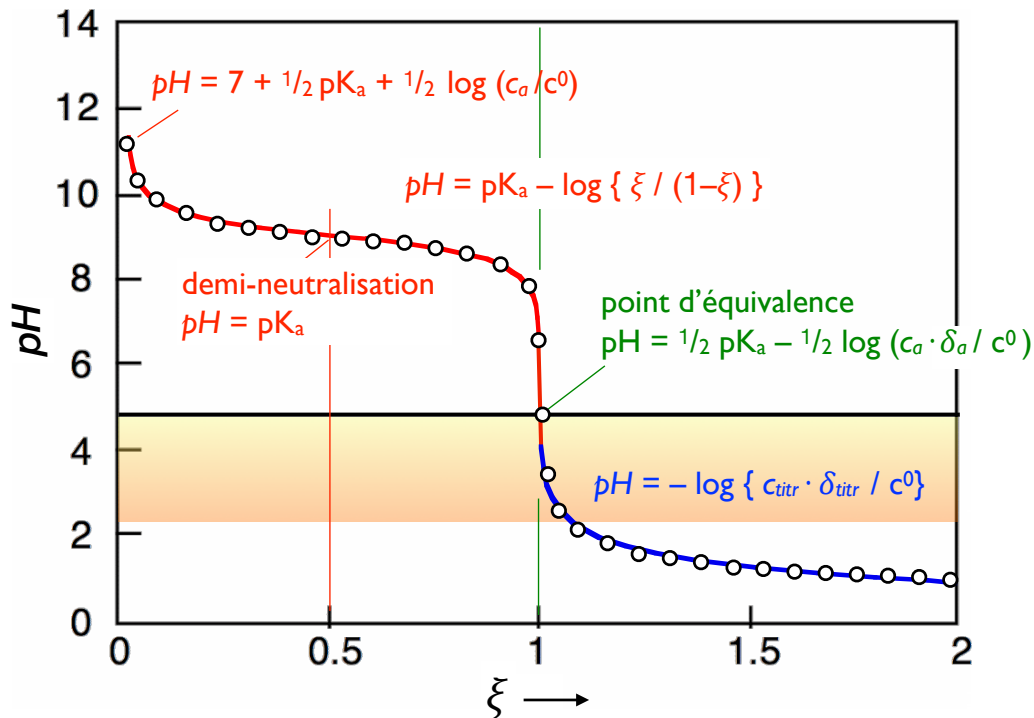
Titration d'une base forte par un acide fort



168

Courbe de titrage d'une base faible

Titration d'une base faible par un acide fort



169

Titration d'un acide polyprotique

A titre d'exemple, considérons le titrage d'une solution d'acide carbonique H_2CO_3 de concentration $c_a = 0.1$ M par une base forte, telle que NaOH. Les pK_a de l'acide carbonique sont $pK_{a1} = 6.38$ et $pK_{a2} = 10.32$.

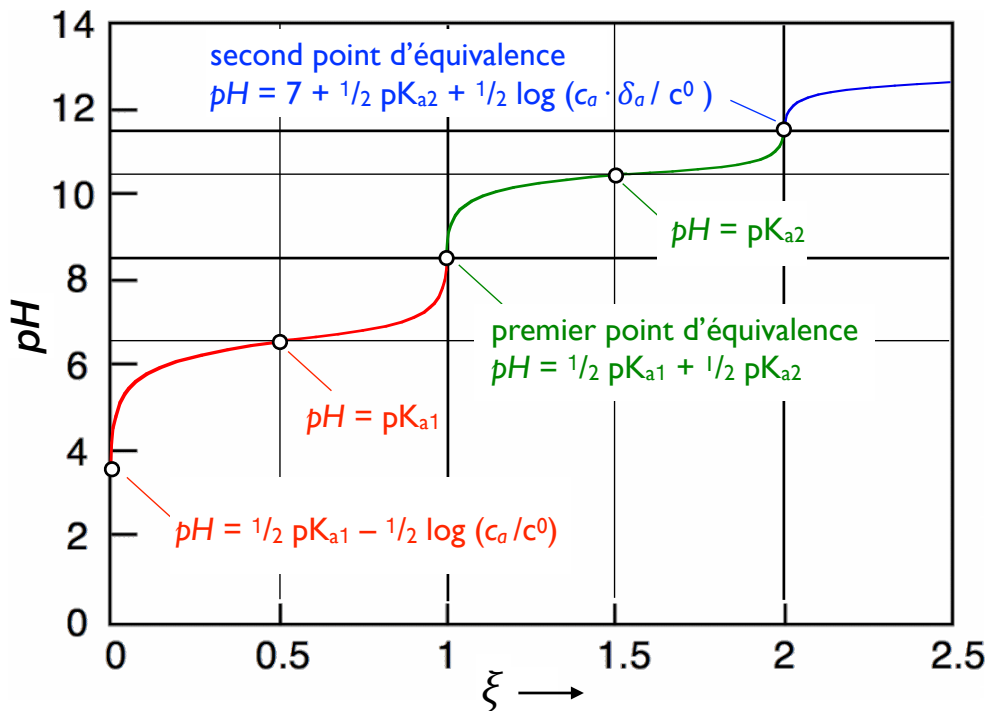


- Pour $\xi = 0$, l'acide est pur. L'écart suffisant entre les deux pK_a permet d'utiliser l'approximation d'un monoacide faible : $pH = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log (c_a / c^0) = 3.69$.
- Pour $\xi = 0.5$, la première acidité est à moitié neutralisée et on a un mélange équimolaire de H_2CO_3 et HCO_3^- . Henderson donne donc : $pH = pK_{a1} = 6.38$.
- Pour $\xi = 1$, la première acidité est totalement neutralisée. On a alors une solution de concentration $c_a \cdot \delta_a$ de HCO_3^- , un ampholyte, dont le pH est donné par la relation : $pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 8.35$.
- Pour $\xi = 1.5$, la deuxième acidité est à moitié neutralisée. On a un mélange équimolaire de HCO_3^- et CO_3^{2-} dont le $pH = pK_{a2} = 10.32$.
- Pour $\xi = 2$, la deuxième acidité est à son tour totalement neutralisée. On a une solution de concentration $c_a \cdot \delta_a$ de CO_3^{2-} , une base, dont le pH est donné par :
 $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a2} + \frac{1}{2} \log (c_a \cdot \delta_a / c^0)$ Pour $\delta_a \approx 1$ $pH \approx 11.7$
- Pour $\xi > 2$, on a un excès de base forte ajoutée et le pH tend vers $pH \approx 13$.

170

Courbe de titrage d'un acide polyprotique

Titration de l'acide carbonique par une base forte

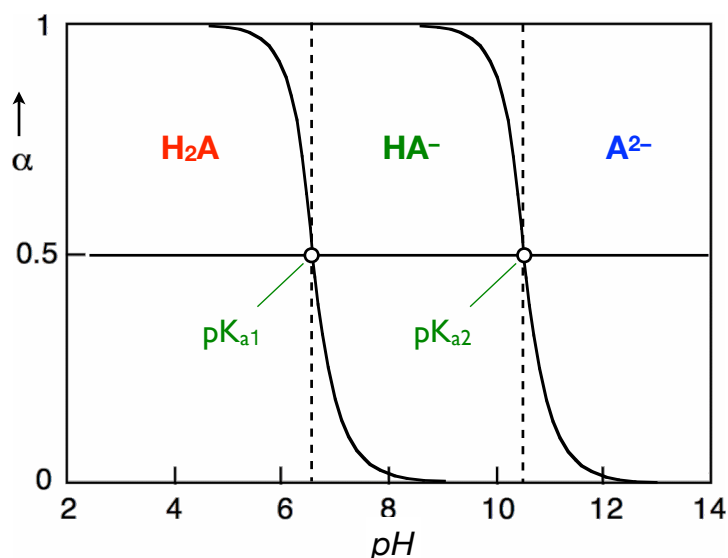


171

Diagramme de distribution d'un acide polyprotique

Les concentrations en différentes espèces peuvent être rapportées à la concentration analytique de l'acide polyprotique c_a . Pour les espèces d'un acide diprotique H_2A , on aura ainsi: $\alpha(\text{H}_2\text{A}) = [\text{H}_2\text{A}] / c_a$, $\alpha(\text{HA}^-) = [\text{HA}^-] / c_a$ et $\alpha(\text{A}^{2-}) = [\text{A}^{2-}] / c_a$, avec $\sum_i \alpha_i = 1$.

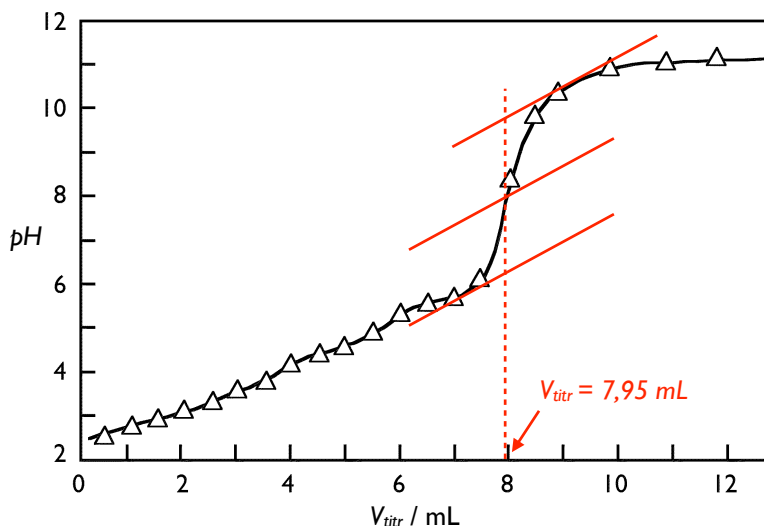
Dans le cas de l'exemple de l'acide carbonique, l'évaluation des fractions α_i permet de tracer un nouveau diagramme de distribution des espèces.



172

Exercice

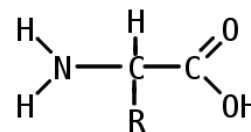
Un échantillon de 50 ml d'une solution aqueuse de concentration $c_a = 5,3 \cdot 10^{-3}$ M d'un composé organique inconnu est titré par une solution de NaOH 0,1 M. La courbe de titrage est représentée ci-dessous. En s'aidant d'une table de valeurs de pK_a , déterminez de quel composé organique il s'agit. Que peut-on éventuellement conclure à propos de la température à laquelle le titrage a été effectué ?



Acides aminés

Un **acide aminé** est une molécule organique possédant un squelette carboné et deux groupes fonctionnels: un acide carboxylique ($-\text{COOH}$) et une amine ($-\text{NH}_2$). Les acides aminés sont les unités structurales de base des protéines.

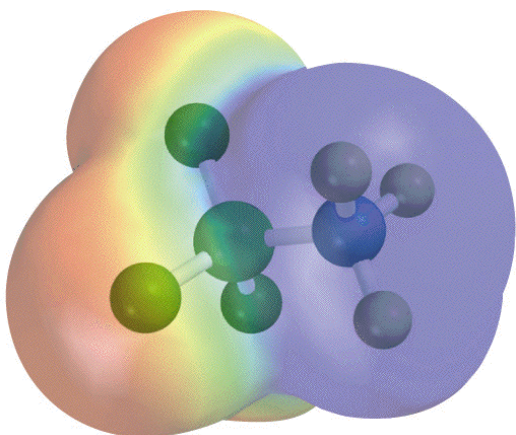
Les acides aminés naturels sont pour la majorité des molécules dont la structure générale est donnée ici à droite (acides α -aminés). R représente une chaîne latérale spécifique à chaque acide aminé.



En solution, l'ionisation des acides aminés dépend du pH . Trois formes sont possibles:

- en milieu acide: les deux groupes fonctionnels sont protonés et l'acide aminé se trouve sous forme de cation: $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+$ ($pK_a \approx 10$)
- en milieu basique: seule la fonction carboxylique s'ionise. L'acide aminé est sous forme d'anion: $-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$ ($pK_a' = 2-5$).
- Pour une valeur particulière du pH , appelée **point isoélectrique**, telle que $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_a')$, les deux fonctions sont ionisées à un degré équivalent. L'acide aminé se trouve alors dans une forme di-ionique (zwitterion), globalement neutre du point de vue électrostatique.

Dans un champ électrique à une valeur de pH donnée, les acides aminés auront une mobilité différente, dépendant du pK_a de leurs groupes fonctionnels. La technique analytique d'**électrophorèse** permet ainsi de les séparer et de les identifier.



§ 7 (suite) Acides et bases de Lewis

175

Acides et bases de Lewis

Le modèle de Brønsted-Lowry n'est pas adapté aux réactions acide-base en phase gazeuse ou dans un solvant inerte. Dans ces milieux, le proton H^+ peut en effet être absent de la réaction.

Le modèle de Lewis fournit de nouvelles définitions des acides et des bases:

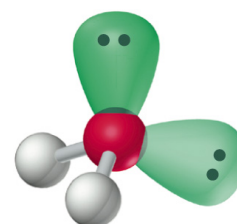
On appelle ainsi **acide de Lewis** une espèce chimique dont l'un des atomes, déficient en électrons, est capable de se lier à un autre composé porteur d'une paire d'électrons non partagée. On dit qu'un acide de Lewis est un accepteur de paire d'électrons. Il peut être moléculaire (comme BF_3) ou un cation (H^+ , Li^+ , Al^{3+} , Ti^{4+}).

A l'inverse, une **base de Lewis** est une espèce dont l'un des atomes est porteur d'une paire d'électrons non partagée et qui peut servir à se lier avec un acide de Lewis. On dit qu'une base de Lewis est un donneur de paire d'électrons. Elle peut être un composé moléculaire (H_2O , NH_3) ou un anion (F^- , Cl^-).

L'ammoniac gazeux ou liquide est un exemple de base de Lewis, car il est constitué de molécules possédant une paire (un doublet) d'électrons non partagés sur l'atome d'azote. De même, l'eau possède deux paires d'électrons non partagés sur l'atome d'oxygène. H_2O est une base de Lewis.



Gilbert N. Lewis
(1875-1946)



176

Adduit acide-base de Lewis

Le produit de la réaction entre un acide de Lewis et une base de Lewis est appelé un **adduit** ou un **complexe acide-base** de Lewis:

