Chimie des Solutions Aqueuses Diluées

Partie 1 : Réactions Acide-Base

Licence L1 PC

Année universitaire 2020-2021

Plan de la partie 1

Chapitre 1 : Equilibres chimiques, tableaux d'avancement et solvant eau.

1.1. Constante thermodynamique d'un équilibre chimique - Réactions équilibrées ou totales

1.2. Bilan matière et tableaux d'avancement.

1.3. L'eau, un solvant particulier.

Chapitre 2 : Réactions acido-basiques en solution aqueuse diluée

2.1. Le concept de réaction acide-base en théorie de Brönsted-Lowry.

2.2. Constantes d'équilibre K_a et K_b - Force des acides et des bases.

2.3. Notion de pH d'une solution – exemple de l'eau pure.

2.4. Calcul de pH de quelques solutions types d'acides et de base.

2.5. La pH-métrie.

2.6. Solutions tampons et intérêt de ces solutions.

Chapitre 3 : Dosages et titrages acido-basiques.

3.1. Définition et intérêt du problème.

3.2. Définition du coefficient de titrage.

3.3. Titrage d'un acide fort par une base forte.

3.4. Titrage d'un acide faible par une base forte.

3.5. Titrage d'une base faible par un acide fort.

3.6. Mise au point de dosages volumétriques acide-bases – indicateurs colorés de pH.

3.7. Exemples d'application.

Chapitre 1 : Equilibres chimiques, tableaux d'avancement et solvant eau.

1.1. Constante thermodynamique d'un équilibre chimique - Réactions équilibrées ou totales.

Tout d'abord voyons quelques définitions utiles :

Réaction chimique = transformation chimique = passage d'un système chimique d'un état initial à un état final, au cours duquel la composition du système change.

Réactifs = au cours d'une réaction, certaines espèces sont consommées, ce sont les réactifs. Leur concentration diminue au cours du temps.

Produits = au cours d'une réaction, certaines espèces sont formées, ce sont les produits. Leur concentration augmente au cours du temps.

L'activité a(X) d'une espèce chimique X est une grandeur sans dimension dont l'expression dépend de la nature et de l'état de l'espèce considérée :

→ pour le solvant, l'eau en solution aqueuse : $a(H_2O) = 1,00$

→ pour le soluté X **en solution diluée** : $a(X) = \frac{[X]}{C^0}$ où $C^0 = 1,00$ mole.L^{-1} et $[X]$ est la concentration du soluté en mole.L^{-1} ;

Remarque : si la concentration des espèces en solution est supérieure à environ 0,1 mole L^{-1}, l'activité chimique est modifiée par un coefficient multiplicateur inférieur à 1 appelé « coefficient d'activité ». Mais les modèles théoriques permettant de calculer ce coefficient sont complexes et réservés au L3.

→ pour un gaz X supposé parfait : $a(X) = \frac{p(X)}{p^0}$ où p^0 est la pression standard de référence : $p^0 = 1,00$ bar $= 1,00.10^5$ Pa et p la pression partielle du gaz X exprimé dans la même unité que p^0 ;
→ pour un solide X ou un liquide X seuls dans leur phase : $a(X) = 1,00$.

Soit maintenant un système constitué entre autres des espèces A, B, C et D et au sein duquel se déroule la réaction d'équation :

$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

(a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques)

Cette réaction, avec cette équation, est caractérisée par son **quotient de réaction Q** défini par:

$$Q = \frac{(a(C))^c . (a(D))^d}{(a(A))^a . (a(B))^b}$$

Où a(A), a(B), a(C) et a(D) sont respectivement les activités des espèces A, B, C et D.

NOTEZ LES EXPOSANTS CORRESPONDANT AUX COEFFICIENTS STOECHIOMETRIQUES !

Tout système évolue de façon telle que le quotient de réaction Q tend vers une valeur K^0 **qui ne dépend que de la température pour une réaction donnée**, d'équation donnée.

À l'équilibre chimique, $Q_{éq} = K^0$.

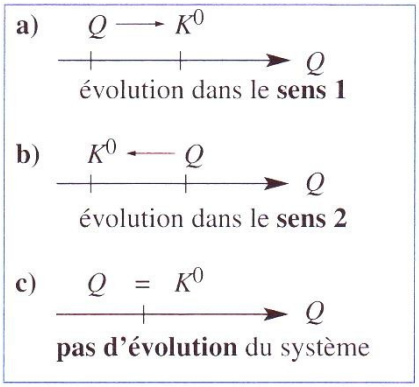
K^0 est appelée **constante thermodynamique** ou **constante d'équilibre**. Comme le quotient de réaction Q, **K^0 est une grandeur sans dimension**.

Si, dans l'état considéré initialement :

$Q < K^0$, le système évolue dans le sens direct ou sens 1;

$Q > K^0$, le système évolue dans le sens direct ou sens 2;

$Q = K^0$, le système initial correspond à un état d'équilibre et il n'y a pas d'évolution.



Évolution spontanée d'un système.

Lorsque la constante d'équilibre K^0 est supérieure à 10^2, la réaction est dite TOTALE, l'équilibre est considéré comme totalement déplacé vers la droite, dans le sens de production des produits (C, D). En général on le note avec une seule flèche dans le sens 1, puisque le sens 2 est considéré comme négligeable.

Lorsque la constante d'équilibre est inférieure à 10^2, la réaction est dite EQUILIBREE. Elle peut même être très peu déplacée vers la droite.

1.2. Bilan matière et tableaux d'avancement.

Pour suivre l'évolution d'une réaction, on utilise une grandeur appelée **avancement de réaction, noté x, exprimé en mole**.

Remarque : l'avancement de réaction, encore appelé « avancement de de Donder » en hommage au physico-chimiste et mathématicien Belge Théophile de Donder (1872-1957), est normalement noté avec la lettre grecque « ksi » : ξ. Mais cette notation se révèle peu commode et l'on utilisera plutôt « x » dans ce cours.

La valeur de l'avancement de la réaction est directement liée aux quantités de réactifs consommés et aux quantités de produits formés. Dans l'état **initial**, l'avancement de la réaction est **x = 0 mole**. Lorsque la réaction est terminée (lorsqu'elle n'évolue plus), **l'avancement final** de la réaction est noté $\mathbf{x_f}$.

Tableau d'avancement :

L'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours d'une réaction peut être suivie dans un tableau d'avancement.

Exemple :

Etat	Avancement	$Cu^{2+}_{(aq)}$ +	**2** $Ag_{(s)}$ →	$Cu_{(s)}$ +	**2** $Ag^{+}_{(aq)}$
Initial	0	n_1	n_2	0	0
En cours de reaction	x	$n_1 - x$	$n_2 - \mathbf{2}x$	x	$\mathbf{2}x$
Final	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - \mathbf{2}x_f$	x_f	$\mathbf{2}x_f$

Chaque case contient la quantité **restante** de l'espèce indiquée en tête de colonne dans l'état indiqué en tête de ligne. Dans la plupart des cas, il n'y a pas de produits dans l'état initial, donc les quantités de matières sont nulles.

Exemples :

A un instant quelconque en cours de réaction, la quantité consommée d'argent correspond à 2x car le coefficient stœchiométrique est 2. La quantité restante dans le système chimique est donc $n_2 - 2x$.
De même, la quantité formée de cuivre est x car le coefficient stœchiométrique est 1.

Avancement maximal :

Si lors d'une réaction, un réactif est **entièrement consommé**, alors la réaction est **totale**. Le réactif en question est appelé **réactif limitant** car c'est lui qui limite la réaction.
Dans ce cas, l'avancement final x_f atteint par la réaction correspond à l'avancement maximal qu'il est possible d'atteindre, noté x_{max}.

Pour une réaction totale, le réactif limitant est entièrement consommé et on a $x_f = x_{max}$.

Remarque :

*Si les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques et que la réaction est totale, alors tous les réactifs sont entièrement consommés dans l'état final (dans ce cas, la valeur de la constante thermodynamique **K° de cette réaction est > 10^2**).*

Réaction limitée :

Il arrive souvent que lorsque l'état final d'une réaction est atteint, il reste encore des réactifs dans le milieu réactionnel (même le réactif limitant). Dans ce cas, $\mathbf{x_f < x_{max}}$ et on dit que la réaction est **limitée** ou **équilibrée et cela correspond à une valeur de sa constante thermodynamique K° << 10^2.** Ce genre de cas apparaît lorsque la réaction peut se produire **dans les deux sens**. En effet, il arrive parfois que les produits puissent réagir ensemble pour reformer les réactifs.

Exemple :

$$HNO_{2\,(aq)} + CO_{3\,(aq)}^{2-} \rightleftarrows NO_{2\,(aq)}^{-} + HCO_{3\,(aq)}^{-}$$

Dans le milieu réactionnel, HNO_2 peut réagir avec CO_3^{2-} pour former NO_2^- et HCO_3^- et inversement. Le fait qu'une réaction puisse se produire dans les deux sens est représenté par le signe $\rightleftarrows$.

Dans l'état final, les deux réactions inverses l'une de l'autre continuent de se produire, mais à des vitesse égales. Macroscopiquement, on ne voit donc plus aucune évolution du système. On dit que le système a atteint un état d'**équilibre chimique**.

L'état final d'une réaction limitée est un équilibre chimique.
Lorsqu'une réaction est équilibrée, le réactif limitant n'est pas entièrement consommé dans l'état final.

Comment déterminer x_f, x_{max}, le réactif limitant ?

- Méthode pour la détermination de x_{max} et du réactif limitant :

On considère par exemple la réaction : $C_3H_{8\,(g)} + 5\ O_{2\,(g)} \rightarrow 3\ CO_{2\,(g)} + 4\ H_2O_{(l)}$

On dresse un tableau d'avancement :

Etat	Avancement	$C_3H_{8\,(g)}$	+ $5\ O_{2\,(g)}$	→ $3\ CO_{2\,(g)}$	+ $4\ H_2O_{(l)}$
Initial	0	n_1	n_2	0	0
En cours de reaction	x	$n_1 - x$	$n_2 - 5x$	$3x$	$4x$
Maximal	x_{max}	$n_1 - x_{max}$	$n_2 - 5x_{max}$	$3x_{max}$	$4x_{max}$

Si la réaction est totale, alors dans l'état final maximal, on a :

- Soit C_3H_8 est entièrement consommé et donc $n_1 - x_{max} = 0$ et par conséquent $x_{max} = n_1$.

- Soit O_2 est entièrement consommé et donc $n_2 - 5x_{max} = 0$ et par conséquent $x_{max} = \frac{n_2}{5}$.

Deux cas possibles :

- L'une des valeurs est plus petite, c'est donc la bonne valeur de x_{max} et le réactif correspondant est le réactif limitant.
- Les deux valeurs sont égales, c'est donc la valeur de x_{max} et les deux réactifs sont limitants. Dans ce cas, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

➢ <u>Détermination de x_f</u> :

D'après le tableau d'avancement, on peut faire un lien direct entre la valeur de x_f et la quantité de produit formé.

Dans notre exemple : $n_{CO2}^{final} = 3x_f$ et $n_{H2O}^{final} = 4x_f$.

Pour déterminer x_f, il faut donc faire une **<u>mesure</u>** sur l'état final du système (de pH, conductivité, pression, absorbance, etc.) permettant de calculer la quantité de matière finale de l'un des produits formés, puis en déduire x_f.

<u>Récapitulons</u> !!

- <u>Réaction totale</u> : $x_f = x_{max}$, le ou les réactifs limitants sont entièrement consommés dans l'état final.
On écrit l'équation de la réaction avec le signe $\rightarrow$.

- <u>Réaction limitée</u> : peut se produire dans les deux sens, il reste de tous les réactifs dans l'état final qui correspond à un équilibre chimique, et $x_f < x_{max}$.
On écrit l'équation de la réaction avec le signe $\rightleftarrows$ ou =

1.3. L'eau, un solvant particulier.

L'eau est l'élément le plus important de la vie. Il est lié au métabolisme des êtres vivants. Son importance industrielle est liée à son abondance (relative), et à ses propriétés physico-chimiques intéressantes liées à sa structure. En effet l'eau est :

- Un solvant
- Un agent de lavage
- Un agent de réfrigération
- Un fluide gazeux caloporteur dans les chaudières et turbines
- Une matière première (réaction d'hydratation, hydrolyse, électrolyse (H_2, O_2)....)

L'eau est disponible dans le globe en majorité (97%) sous forme d'eau salée (océans...), donc impropre à la consommation. Le reste (3%), dont la plupart est sous forme gelée dans les glaciers (antarctique..), est de l'eau douce. Seule environ 0,8% de l'eau sur terre est directement à disposition de l'être humain !

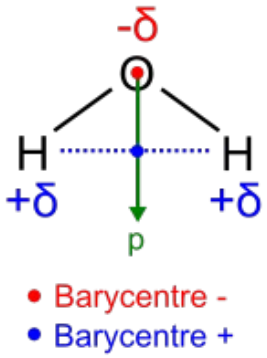
Elle se forme par une réaction très simple ($H_2+O_2 \rightarrow H_2O$), C'est une réaction exothermique et explosive. Cette réaction libère une grande quantité d'énergie, nous verrons qu'elle présente un intérêt industriel dans le chapitre concernant l'oxydo-réduction.

Structure, Etat physique, Liaisons hydrogène.

La molécule d'eau est triangulaire (coudée). Le symbole en théorie de Gillespie (VSPER) est AX_2E_2 et cette molécule comporte donc deux doublets d'électrons non liants.
Les études spectroscopiques montrent que la distance d(O-H) = 0.96Å avec un angle = 104.5°. Les liaisons OH sont très énergétiques : 459kJ.mole^{-1}

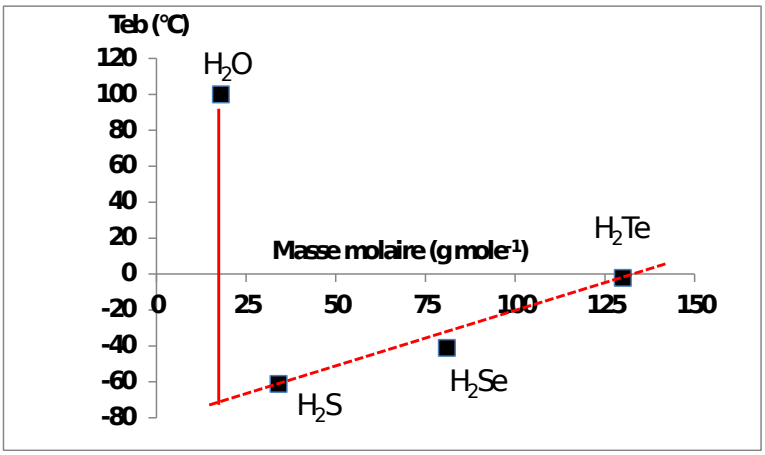
La molécule possède un fort moment dipolaire (μ= 1.85D) résultant de deux phénomènes

- La polarité des liaisons OH : l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène, et par conséquent une répartition électronique non symétrique existe avec le nuage électronique essentiellement porté par l'atome d'oxygène, porteur d'une charge partielle négative. Les atomes d'hydrogène sont porteurs d'une charge partielle positive.
- L'existence deux doublets libres non liants, qui provoquent une géométrie coudée de la molécule. Les moments dipolaires de liaison s'additionnent vectoriellement, et la géométrie de la molécule implique un moment dipolaire global important :



Moment dipolaire de l'eau

A l'état condensé (liquide ou solide), les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons de type Hydrogène, en plus des liaisons de Van der Waals. La liaison d'hydrogène s'établit entre le doublet non liant d'un oxygène et un hydrogène d'une autre molécule. La figure ci-dessous met en évidence une anomalie dans la variation de la température d'ébullition à pression ambiante des hydrures des éléments de la même colonne. Si les interactions de Van der Waals étaient les seules impliquées dans l'interaction des molécules à l'état condensé, la température d'ébullition de l'eau serait la plus basse puisqu'elle devrait suivre la tendance linéaire indiquée par H_2S, H_2Se et H_2Te.

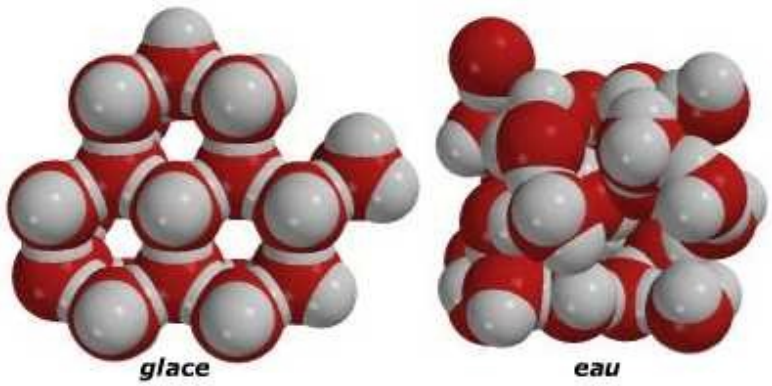


Point d'ébullition à 1 Atm en fonction de la masse des molécules hydrogénées de la même colonne de la classification périodique. La flèche rouge indique la position de l'eau si celle-ci suivait la tendance des autres molécules.

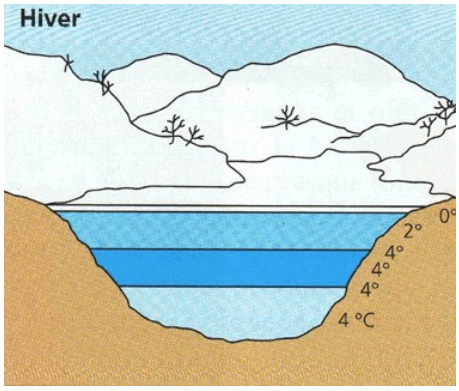
Les liaisons hydrogène (15-40 kJ $mole^{-1}$) sont plus énergétiques que les liaisons de Van der Waals (2-10 kJ $mole^{-1}$), elles sont également un peu plus localisées dans l'espace. L'eau n'est d'ailleurs pas le seul corps susceptible d'établir ce type de liaisons intermoléculaires : les alcools, NH_3 ou des acides carboxyliques R-COOH en sont d'autres exemples.

Dans l'eau liquide, les molécules d'eau subissent une libre rotation et l'agitation thermique provoque un cycle continu et aléatoire dans l'établissement des liaisons hydrogène et leur rupture. Il n'y a pas d'ordre moléculaire à longue distance, mais des petits agrégats de molécules d'eau fluctuant en perpétuelle évolution.

Au contraire, dans la glace, les molécules d'eau sont liées par des liaisons d'hydrogènes très organisées (distance entre molécule 1.8 à 2 Å, énergie environ 20 $kJ.mole^{-1}$). **Il y a plusieurs variétés allotropiques de la glace en fonction de la température et de la pression.** La figure ci-dessous résume la formation de liaisons hydrogène dans l'eau liquide et la glace d'eau :



Dans la glace les molécules sont organisées selon un réseau périodique à longue distance. Cette organisation spatiale provoque des cavités importantes entre molécules, cavités qui n'existent pas dans l'eau liquide désordonnée. **La conséquence importante est que la densité de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide** (d=0.916 à 0°C ; pour d=1 à 4°C pour l'eau liquide). Ainsi la glace flotte sur l'eau ! Ceci permet aux lacs et océans de geler en surface en hiver mais pas dans leur volume total (heureusement pour les êtres vivants qui les peuplent !!).

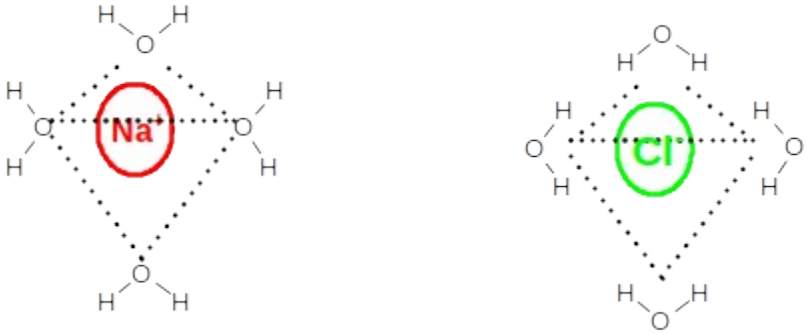


En hiver ou dans l'océan arctique, la glace flotte sur l'eau !

Propriétés chimiques :

L'eau est un solvant très important car il possède une constante diélectrique très importante (78.3) et un moment dipolaire élevée. En effet l'énergie de liaison électrostatique est divisée par 87 ($1/4\pi\varepsilon$), les forces de répulsion sont dons favorisées, et la dispersion des ions d'un composé ionique sera avantagée par rapport aux liaisons d'attraction.

Exemple: dissolution du NaCl



Cette opération réduit considérablement l'attraction entre les ions Na^+ et Cl^-
Voici un lien html pour visionner une vidéo de dissolution de NaCl par l'eau :

http://www.youtube.com/watch?feature=player_detailpage&v=8n2AhUYk2WA

L'eau à un caractère acido-basique : nous verrons qu'une molécule d'eau se dissocie facilement en un proton H^+ et un ion OH^-. Cette réaction, appelée « autoprotolyse de l'eau », explique également la faible (mais non nulle !) conductivité électrique de l'eau puisque les ions créés par autoprotolyse sont les porteurs de charge en solution et assurent le transport du courant. Ainsi, même de l'eau ultra-pure est légèrement conductrice du courant électrique.

Autoprotolyse de l'eau : $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$, encore écrit $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$

Nous verrons par ailleurs que l'eau peut un oxydant ou un réducteur selon le contexte :

L'eau oxydant

$2H_2O + 2e \leftrightarrow H_2 + OH^-$

L'eau réducteur

$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

HÄGAR DUNOR LE VIKING

par Dik Browne

Chapitre 2 : Réactions acido-basiques en solution aqueuse diluée

2.1. Le concept de réaction acide-base en théorie de Brönsted-Lowry

Cette théorie est celle que nous adopterons. Brönsted (Danemark) et Lowry (Angleterre) définirent indépendamment l'un de l'autre :

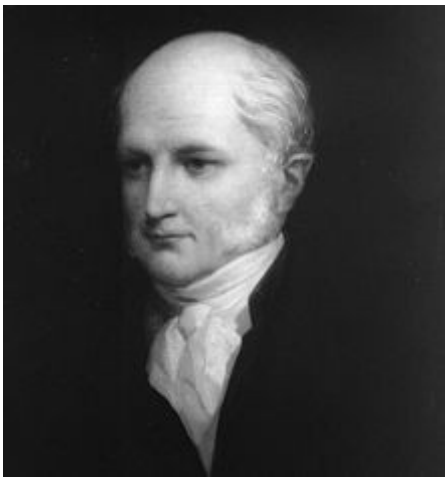
> Un **acide** comme une espèce chimique susceptible de **libérer un proton H^+**
> Une **base** comme une espèce chimique susceptible de **capter un proton H^+**

Remarque : un peu d'étymologie ;
Voici ce que l'on peut trouver sur l'étymologie du nom « proton » :

Étymol. et Hist. *1923 (J. Phys. et Radium, p. 392). Empr. à l'angl. proton proposé en 1920 par le savant Sir E. Rutherford comme forme simplifiée de prouton qui pourrait avoir été formé d'apr. le nom du chimiste et physicien W. Prout (1785-1850) et croisé avec le gr. π ρ ω̃ τ ο ν neutre subst. de π ρ ω̃ τ ο ς « premier » déjà empr. par les biologistes britanniques pour désigner la substance primitive, la masse indifférenciée d'un être ou d'une partie d'être vivant*

Source : http://www.cnrtl.fr/etymologie/proton

William Prout (1785-1850) est un chimiste et physicien Anglais qui a proposé le premier de classer les constituants des aliments en graisses (lipides), protéines et glucides (source : Wikipedia)



William Prout

Remercions Rutherford d'avoir remarqué le côté totalement ridicule du terme « prouton » en Français, n'en déplaise à nos amis Anglais qui honoraient un physicien et chimiste de belle renommée …

Prenons quelques exemples :

a) $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$

CH_3COOH est un acide organique (carboxylique) appelé communément « acide acétique », de « acetos », le vinaigre. Il s'agit de l'acide présent dans le vinaigre de cuisine, obtenu par oxydation de l'éthanol CH_3CH_2OH.

La molécule CH_3COO^- est appelée « acétate ». Nous constatons sur cet exemple que cette molécule est une base, elle peut en effet capter le proton H^+ pour redonner l'acide acétique.

Ainsi nous réalisons que l'on peut associer des acides et des bases au sein de la notion de « **couple acide-base conjugués** ». On parlera ainsi du couple CH_3COOH/CH_3COO^- en notant en premier lieu l'acide, suivie de sa base conjuguée.

b) $NH_4^+ = NH_3 + H^+$

NH_3, l'ammoniac, est une base (par exemple rencontrée dans les produits pour laver les vitres) et son acide conjugué est l'ion ammonium NH_4^+.

On écrira de manière générale :

(acide/base) : Acide = Base + H^+

Soit selon le contexte :

(AH/A-) : AH = $A^- + H^+$ (exemple : CH_3COOH/CH_3COO^-)

(BH+/B) : $BH^+ = B + H^+$ (exemple : NH_4^+/NH_3)

Remarque : le signe "=" traduit un bilan et ne présume en rien que la réaction soit totale ou limitée.

En solution aqueuse, l'eau est un solvant doté de propriétés acido-basique. La molécule d'eau peut à la fois gagner ou perdre un proton selon les équations suivantes :

1) $H_2O + H^+ = H_3O^+$

2) $H_2O = OH^- + H^+$

Selon la réaction 1, l'eau est vue comme une base, alors que selon la réaction 2 c'est un acide. Une molécule ayant à la fois des propriétés acide et basique est **amphotère**, on dit aussi que c'est **un ampholyte**.

Les couples acide-base mis dans l'eau peuvent donc réagir avec elle. Notamment le proton H^+ libéré par un acide n'existe pas vraiment à l'état libre dans l'eau, on convient conventionnellement de le noter plutôt H_3O^+ (même si dans la réalité, le proton est solvaté par plusieurs molécules d'eau).

En solution aqueuse diluée nous écrirons donc :

$$Acide + H_2O = Base + H_3O^+$$

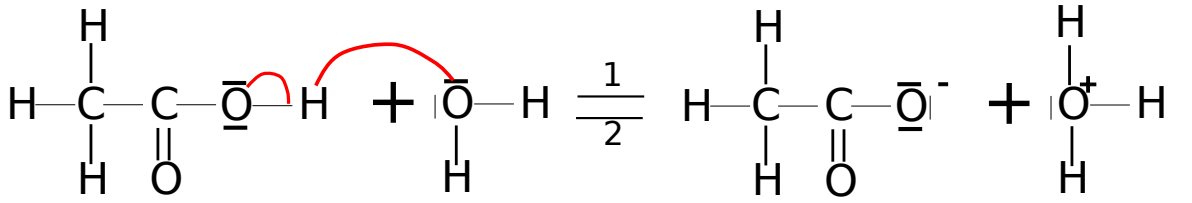
Et :

$$Base + H_2O = Acide + OH^-$$

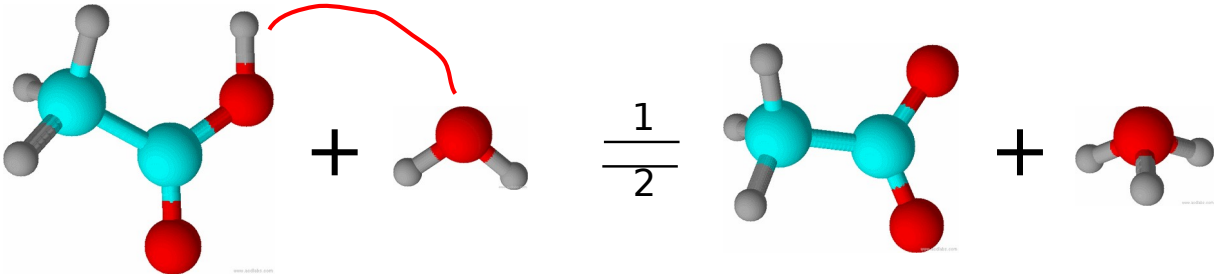
Par exemple :

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$$

Moléculairement cela correspond à :

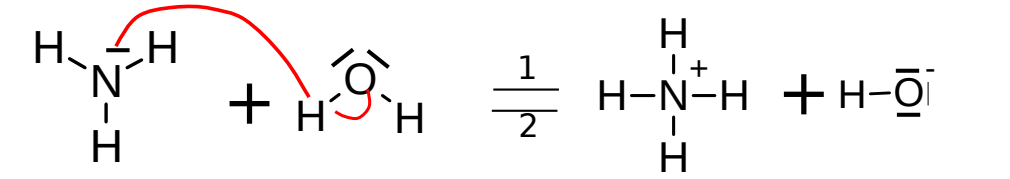


Acide acétique — Base Acétate — Ion hydronium

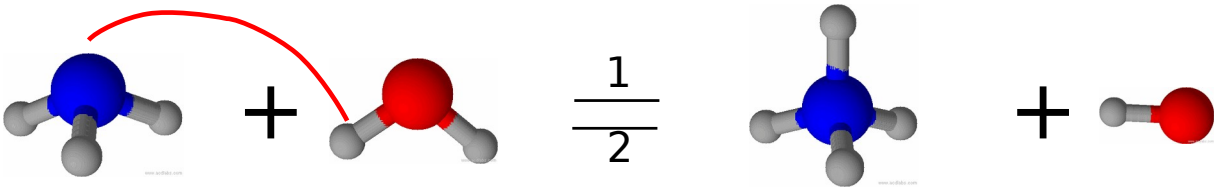


De même la réaction de la base NH_3 avec l'eau s'écrira :

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$



Base Ammoniac — Acide Ammonium — Ion hydroxyde

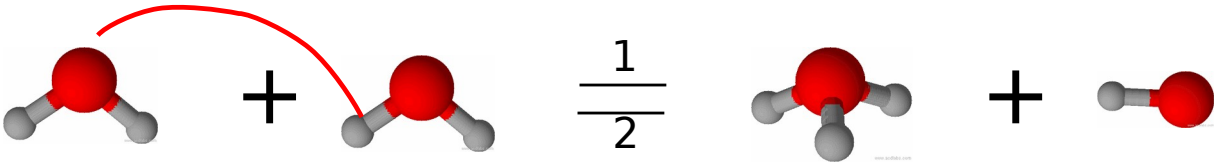


Remarques :
Un acide peut être une molécule neutre ou un cation (exemples : CH_3COOH neutre, NH_4^+ cation)
Une base peut être une molécule neutre ou un anion (exemples : NH_3 base neutre, CH_3COO^- base de type anion).
L'ion hydroxyde en notation condensée devrait s'écrire HO^-, mais l'usage fait qu'on l'écrit OH^-.

Une molécule amphotère telle que l'eau peut réagir sur elle-même. Dans le cas de l'eau, cette réaction est appelée « **autoprotolyse de l'eau** » et s'écrit :

$$2\ H_2O\ =\ H_3O^+\ +\ OH^-$$

Soit :



L'équilibre d'autoprotolyse est associé à sa constante thermodynamique K° :

$K°=¿¿¿$

En posant $K_e=K°\times a_{H_2O}$ et en ne notant plus les divisions par C°, on définit le produit ionique de l'eau :

$K_e=¿$

A 25°C : $K_e=10^{-14}$

2.2. Constantes d'équilibre K_a et K_b - Force des acides et des bases

De manière générale, considérons la réaction acido – basique :

Acide 1 + Base 2 = Base 1 + Acide 2

On peut définir la constante K° de l'équilibre correspondant :

$$K°=\frac{[\text{Base1}]_{éq}\cdot[\text{Acide2}]_{éq}}{[\text{Acide1}]_{éq}\cdot[\text{Base2}]_{éq}}$$

Cette constante est supérieure à un si :

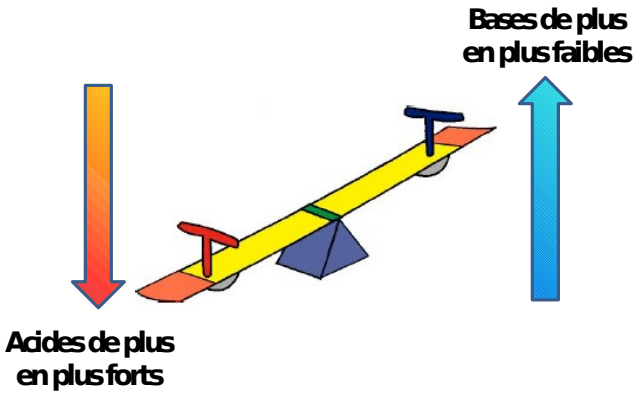
Acide1 est plus fort que Acide2 et Base2 est plus forte que Base1

La réaction favorisée dans un tel mélange de deux acides et de deux bases est en effet la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.

Il en ressort que :

Les acides les plus forts sont conjugués des bases les plus faibles,
Les bases les plus fortes sont conjuguées des acides les plus faibles.

C'est ce que l'on appelle la « balance acide-base » :



On classe les acides et les bases suivant leur force.

La force d'un acide appartenant au couple (Acide1/Base1) est définie en fonction de la valeur de la constante thermodynamique K° de dissociation de l'acide. Dans l'eau, nous obtenons donc pour un acide noté AH :

$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$

$$K° = a_{A^- \times \frac{a_{H_3O^+}}{a_{AH} \times a_{H_2O}}}$$

En égalisant (par abus de notation simplificateur) les activités aux concentrations en mole L-1, et en assumant le fait que l'activité de l'eau est égale à 1 car l'eau est le solvant (et donc une espèce ultra-majoritaire en solution diluée des autres espèces chimiques), on aboutit à la définition de la constante de dissociation (ou constante d'acidité) K_a d'un acide faible au sein d'un couple acide-base :

$$K_a = ¿¿$$

Les acides pour lesquels K_a >> 1 sont considérés comme des acides forts dans l'eau, et l'on admet qu'ils sont pratiquement totalement dissociés dans l'eau.

De même pour une base B réagissant avec l'eau selon :

$B + H_2O = BH^+ + OH^-$

On définit la constante de protonation K_b par :

$$K_b = ¿¿$$

Les bases pour lesquelles K_b >> 1 sont considérées comme des bases fortes dans l'eau, et l'on admet qu'elles sont pratiquement totalement protonées dans l'eau.
Soit A^- la base conjuguée de l'acide AH, sa réaction avec l'eau s'écrit :

$A^- + H_2O = AH + OH^-$

La constante K_b de cette base s'écrit :

$K_b = [AH] \times$ ¿¿

On montre facilement que, pour le couple HA / A} il existe une relation entre la valeur de K_a de l'acide AH et la valeur de K_b de la base conjuguée A} :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}} \cdot \frac{[HA]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq}}{[A^-]_{éq}} = [H_3O^+]_{éq} \cdot [OH^-]_{éq} = K_e$$

Rappel : à 25°C, le produit ionique de l'eau vaut **$K_e = 10^{-14}$.**

Si l'on connaît la valeur numérique de K_a, on en déduit celle de K_b.
Plus K_a est élevée, plus l'acide est fort, et plus K_b est petite donc la base faible : on retrouve de manière quantitative la « balance acide-base » vue précédemment.

A ce stade, on définit le très utile opérateur **$p(X) = - \log_{10}(X)$.**

Remarque : la notation p vient de l'Allemand « potenz » qui signifie potentiel.

Celui-ci, positif pour toute valeur de X inférieure à 1, permet l'utilisation d'un nombre décimal pour exprimer les puissances négatives. L'intérêt du logarithme est de ramener les échelles de concentration qui varie sur des gammes de puissance de 10 importantes à des nombres plus commensurables à l'esprit humain.

On définit alors :

$pK_a = - \log_{10} K_a$

Plus l'acide est fort, plus son pK_a est petit (et un acide fort possède en pratique un pK_a négatif)

Par ailleurs :

$pK_b = - \log_{10} K_b$

plus la base est forte, plus son pK_b est petit (et une base forte possède en pratique un pK_b négatif).

On montre facilement, d'après ce qui précède, que :

$pK_a + pK_b = pK_e$ (= 14 à 25°C)

(Propriété des logarithmes : log (a×b) = log(a) + log(b))

Un acide fort en solution aqueuse correspond à une réaction d'hydrolyse totale :

$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$
Ainsi, l'acide chlorhydrique HCl, l'acide nitrique HNO_3 sont des acides forts dont la forme moléculaire est en quantité négligeable dans l'eau.

Remarquons que, puisque la réaction est totale dans le sens 1, A^- n'a aucune aptitude à capter un proton : la base conjuguée d'un acide fort (Cl^- ou NO_3^- par exemple) est une base dite "négligeable" ou "indifférente".

De même, une base est forte si son hydrolyse conduit à une protonation totale :

$A^- + H_2O \rightarrow AH + OH^-$

Ainsi l'ion amidure NH_2^-, l'ion alcoolate RO^- sont des bases fortes de concentrations négligeables dans l'eau :

$NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-$
$RO^- + H_2O \rightarrow ROH + OH^-$

Nous remarquons qu'un acide fort ($K_a >> 1$, ex : HCl, $HClO_4$ ou HNO_3) dans l'eau est converti "totalement" en H_3O^+ (par ailleurs les formes conjuguées de ces acides forts (ex : Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-) sont des ions indifférents, ou bases négligeables)
H_3O^+ représente donc l'acide "limite", ou acide le plus fort, pouvant exister dans l'eau (puisque l'acide fort s'est totalement dissocié en H_3O^+ et sa forme conjuguée anionique, il n'en reste théoriquement plus en solution aqueuse).
On exprime ce fait physique au travers de la formule "**il n'existe pas dans l'eau d'acide plus fort que H_3O^+**".
Dans ce contexte, l'eau ne permet donc pas de comparer les forces respectives d'acides forts tels que HCl, $HClO_4$ ou HNO_3, puisqu'ils sont totalement dissociés de manière identique (égale) par le solvant H_2O. On dit alors que **leurs forces sont nivelées par le solvant**. Seule l'utilisation d'autres solvants que l'eau permet de classer ces acides, mais ce n'est pas à notre programme !

De même, OH^- représente la base "limite" ou base la plus forte, pouvant exister dans l'eau ("**il n'existe pas dans l'eau de base plus forte que OH^-**"). Les forces des bases fortes sont nivelées par le solvant eau.

Soulignons que le nivellement des acides est dû au caractère basique du solvant (coupleH_3O^+ / H_2O), et que le nivellement des bases est dû au caractère acide du solvant (couple H_2O / OH^-)

Le tableau suivant est une illustration des échelles d'acidité et de basicité définissant les forces des acides et bases :

	pK_a	K_a	Forme acide	Forme basique	K_b	pK_b
Acides "forts"			HCl	Cl^-	Pas de propriété basique par rapport à H_2O	
	0	1	H_3O^+	H_2O		
	1,92	$1,20.10^{-2}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$8,33.10^{-13}$	12,08
	4,75	$1,78.10^{-5}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$5,62.10^{-10}$	9,25
	9,25	$9,25.10^{-10}$	NH_4^+	NH_3	$1,77.10^{-5}$	4,75
	10,25	$5,62.10^{-11}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$1,78.10^{-4}$	3,75
	14	10^{-14}	H_2O	OH^-		
Pas de propriété acide par rapport à H_2O			NH_3	NH_2^-		Bases "fortes"

On peut d'autre part trouver une relation fort intéressante et universelle entre le pH d'un monoacide et sa constante de dissociation :

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}} \Rightarrow [H_3O^+]_{éq} = \frac{K_a \cdot [HA]_{éq}}{[A^-]_{éq}}$$

$$\Rightarrow pH = pK_a - \log_{10} \frac{[HA]_{éq}}{[A^-]_{éq}} = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$$

La notation « eq » en indice souligne que l'on s'intéresse aux concentrations à l'équilibre et non aux concentrations initiales en solution.

La relation suivante : $pH = p K_A + \log ¿¿¿$

est appelée ***équation de Henderson-Hasselbalch***, d'après Lawrence Joseph Henderson (1878-1942), médecin et biochimiste Américain, et Karl A. Hasselbalch (1874-1962), biochimiste Danois, qui formulèrent simultanément cette équation en 1910.

Lawrence Joseph Henderson (1878 - 1942)

Karl Albert Hasselbalch (1874 - 1962)

Nous verrons l'utilisation de cette relation ultérieurement dans le cours, par exemple pour le calcul du pH des solutions tampons.

DIAGRAMME DE PREDOMINANCE

La relation précédente permet de s'intéresser à l'évolution des concentrations en espèces AH et A⁻ en fonction du pH. Cette évolution est intéressante à connaître car elle guidera en grande partie les hypothèses que l'on peut formuler et vérifier dans les calculs de pH de solutions d'acides et de bases (paragraphe 2.4).

On définit le coefficient de dissociation $_1$ de l'acide AH par :

$$\alpha = \frac{quantité\ d'\ acide\ dissocié}{quantité\ initiale\ d'\ acide} = ¿¿¿$$

On en déduit :

¿¿

Et :

$$[AH]_{eq} = C_A^0 - ¿¿¿$$

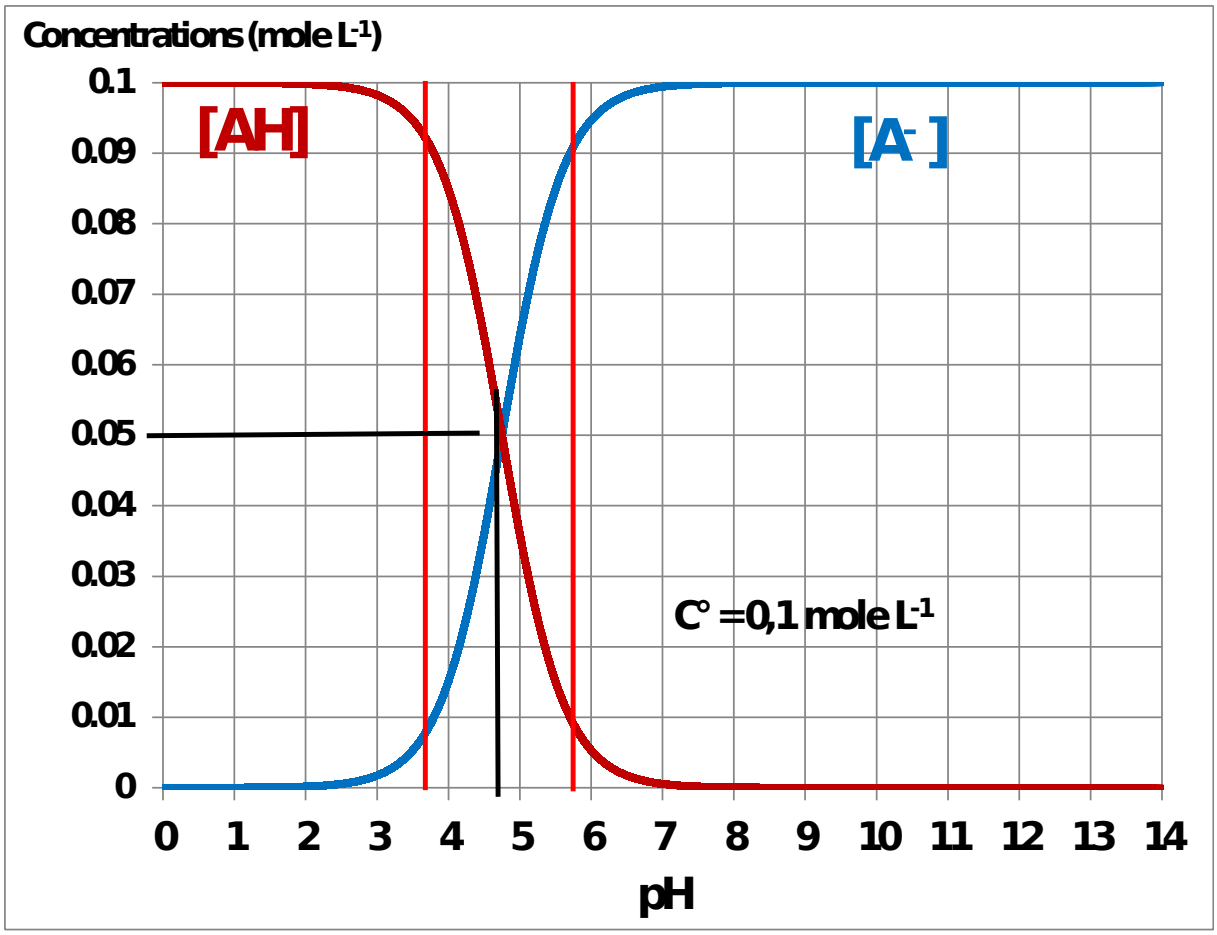
Comme : $K_a = \frac{[A^-]_{éq} \cdot [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$ on peut écrire :

$$K_a = \alpha C_A^0 \times ¿¿¿$$

En manipulant un peu cette équation on aboutit finalement à :

$$\alpha = \frac{1}{1 + ¿¿¿¿}$$

On peut alors tracer l'évolution des concentrations en AH et A⁻ en fonction du pH en fixant une concentration initiale C_A^0, en calculant connaissant le K_a du couple AH/A⁻, et en en déduisant les concentrations. On obtient un graphique du type représenté page suivante.



Exemple de diagramme d'évolution des espèces pour un couple AH/A⁻ dont pK_a=4,75 et avec une concentration initiale totale C_A^0 = 0,1 mole L^{-1}.

Nous voyons que lorsque le pH est inférieur à pKa-1, la forme non dissociée AH de l'acide est majoritaire, on dit qu'elle « prédomine », tandis que lorsque le pH est supérieur à pKa+1, c'est la base A- qui prédomine. Lorsque pH = pKa, [AH] = [A-] car le coefficient de dissociation vaut 0,5.

La zone comprise entre pH = pKa-1 et pH = pKa+1 (soit entre les deux traits rouge pointillés de la figure précédente) est appelée « **zone de Henderson** ». On retrouve ces conclusions à partir de l'équation d'Henderson-Hasselbalch vue plus haut. En effet :

$pH = p K_A + \log$ ¿¿¿

Si [A⁻] prédomine, nous verrons au chapitre 2.4 que cela signifie pour les chimistes que [A⁻] > 10 [AH] ; ce qui correspond bien à pH > pKa + 1 par application de la relation de Henderson-Hasselbach. De même, si l'acide prédomine, alors [AH] > 10 [A⁻] et cette fois

pH < pKa -1.

2.3. Notion de pH d'une solution – exemple de l'eau pure.

Le pH est défini comme l'un des cologarithmes pX précédents, et concerne l'activité en ions H_3O^+ de la solution considérée :

$$pH = -\log_{10}\left(a_{H_3O^+}\right)$$

Devenant, en solution aqueuse diluée :

$$pH = -\log_{10}\left[H_3O^+\right]$$

(En exprimant $[H_3O^+]$ en mole.L^{-1} et en n'écrivant plus la division par la concentration de référence C°=1 mole L^{-1} (abus simplificateur de notation)).

Par ailleurs, l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau suivant se produit dans l'eau pure :

	$2\ H_2O_{(liq)}$	=	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$OH^-_{(aq)}$
Concentrations					
initialement :			0		0
à l'équilibre :			x		x

A l'équilibre à 25 °C, on a $[H_3O^+] = [OH^-] = x$

Or nous avons vu plus haut que :

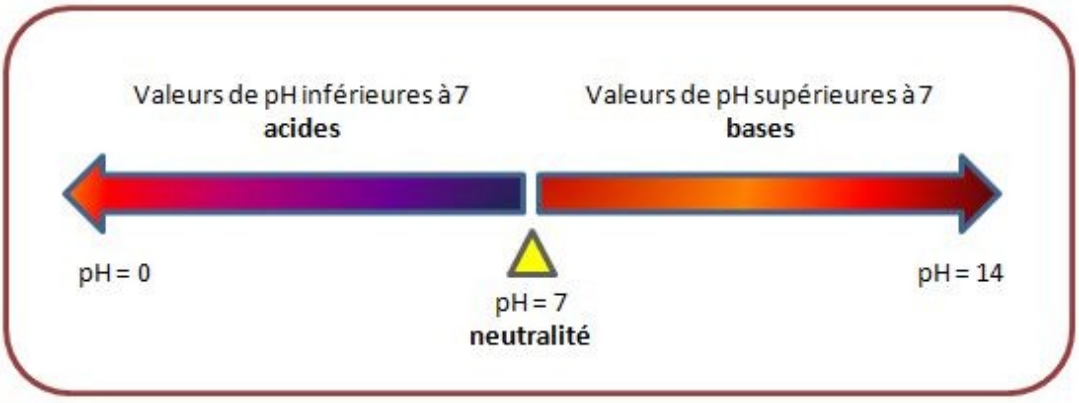
$K_e = ¿ = 10^{-14}$ à 25°C

D'où : $[H_3O^+] . [OH^-] = x^2 = K_e = 10^{-14}$
Soit : $[H_3O^+] = x = 10^{-7}$ mole L^{-1}.

On en déduit que le pH de l'eau pure est égal à 7 à 25°C.

Ce pH sert à définir l'échelle de pH :

- Tout pH <7 est qualifié d'ACIDE à 25°C.
- Tout pH>7 est qualifié de BASIQUE à 25°C
- pH=7 est appelé « pH NEUTRE » à 25°C.



Voici pour finir un tableau de valeurs de pH de diverses substances communes :

Le pH au quotidien :	
Substance	**pH approximatif**
Acide chlorhydrique molaire	0
Drainage minier acide (DMA)	<1,0
Batterie acide	<1,0
Acide gastrique	2,0
Jus de citron	2,4
Cola	2,5
Vinaigre	2,9
Jus d'orange ou de pomme	3,5
Bière	4,5
Café	5,0
Thé	5,5
Pluie acide	< 5,6
Lait	6,5
Eau pure	7,0
Salive humaine	6,5 – 7,4
Sang	7,34 – 7,45
Eau de mer	8,0
Savon	9,0 à 10,0
Ammoniaque	11,5
Hydroxyde de calcium	12,5
Hydroxyde de sodium molaire	14,0

On constate par exemple que le contenu liquide de l'estomac est un milieu fortement acide de pH = 2. Les muqueuses de l'œsophage et de l'estomac résistent donc naturellement à des milieux acides assez forts, d'où la possibilité de boire des colas qui sont eux-mêmes très acides (en raison de la présence d'acide phosphorique H_3PO_4). En revanche ces muqueuses sont beaucoup moins résistantes aux bases, et un liquide de pH ≥ 11 sera très dangereux s'il est ingéré accidentellement.

L'hydroxyde de sodium NaOH est une base forte, ainsi que la potasse KOH. Ce sont des bases très utilisées dans les produits de débouchage des toilettes et éviers. Il faut être très prudents lors de la manipulation de tels produits et préférentiellement mettre des gants en latex de protection.

2.4. Calcul de pH de quelques solutions types d'acides et de base.

Dans ce paragraphe, nous allons apprendre à prédire le pH d'une solution d'un acide ou d'une base dilués dans l'eau en fonction de la concentration initiale de cet acide ou de cette base.

Cette notion de « concentration initiale » est parfois délicate à saisir. Il s'agit d'un état théorique où la molécule est placée en solution mais n'a pas encore réagi. Cet état est parfois réalisable concrètement mais la réaction de la molécule avec l'eau est souvent très rapide (quelques picosecondes parfois !) et cette notion de concentration initiale est alors purement théorique. Elle permet cependant de faire un BILAN-MATIERE sur les atomes de la molécule et le nombre de protons échangés, ce qui permet en retour de calculer le pH de la solution obtenue.

La chimie est en effet une science qui partage certains points communs avec l'économie : le chimiste réalise des bilans (comptables !) des atomes à gauche et à droite du signe « = » de sa réaction chimique. Ceci lui permet de comprendre dans quelle quantité les atomes s'échangent entre molécules d'un point de vu macroscopique et donc statistique. Et comme l'a démontré le chimiste Français Lavoisier au XVIII^{ème} siècle : rien ne se perd, rien ne se crée mais tout se transforme !

Dans l'ensemble de ce paragraphe**, nous allons être amenés à effectuer des hypothèses afin de simplifier les calculs**. Cette démarche est courante en science : devant une situation complexe, on simplifie le problème afin d'aboutir rapidement à une formule permettant de prédire un comportement. On s'interroge ensuite sur la validité des hypothèses effectuées et donc de la formule produite, et l'on trouve les conditions dans lesquelles cette formule est valable.

La pertinence d'une hypothèse s'estime ensuite par la plus ou moins grande généralité obtenue dans les conditions de validité de cette hypothèse. Si ces conditions ne sont pas trop restrictives, nous avons résolu élégamment un problème avec une prédiction de portée générale. Il est toujours possible ensuite pour les cas plus particuliers dans lesquels l'hypothèse ne fonctionne pas d'effectuer un calcul plus complet (et souvent beaucoup plus compliqué).

Pour le chimiste, les hypothèses reposent souvent sur le fait de pouvoir négliger l'activité chimique (donc pour nous la concentration) d'une espèce par rapport à l'autre. Ainsi, l'espèce ayant l'activité chimique majoritaire va imposer la réactivité du milieu. Ceci permet de trouver la réaction principale permettant de calculer la quantité cherchée (ici, le pH). Cette méthode élégante est appelée « méthode de la réaction prépondérante ».

Nous conviendrons dans ce cours qu'une espèce chimique B possède une activité chimique négligeable devant celle d'une espèce prépondérante A si et seulement si :

$$[A] \geq 10 \times [B]$$

Ce facteur 10 est conventionnel et raisonnable en chimie des solutions, car si une espèce est 10 fois plus concentrée qu'une autre, elle va majoritairement imposer la réactivité.

Par ailleurs chaque fois qu'une hypothèse sera formulée, nous vérifierons en fin de calcul les conditions de validité de cette hypothèse, afin d'être auto-cohérents.

2.4.1. Solution de monoacide fort.

Position du problème :

Soit un monoacide fort AH (par exemple, HCl) que l'on dissout dans l'eau en partant d'une concentration initiale c_A^0 exprimée en mole L^{-1}. On se demande quel est le pH de la solution obtenue ?

Démarche systématique :

Pour résoudre cette question, nous allons suivre une démarche que nous rencontrerons systématiquement dans ce cours. Cette démarche est la suivante :

a) On identifie les espèces chimiques initialement présentes dans la solution
b) On écrit les réactions possibles et l'on sélectionne celle qui peuvent effectivement influer le bilan à l'équilibre des espèces chimiques, en particulier $[H_3O^+]$ puisque nous souhaitons calculer le pH.
c) Parmi ces réactions possibles, on sélectionne la réaction majoritaire (**réaction prépondérante, en abrégé RP**) en effectuant une (ou des) hypothèse(s) simplificatrices. On considère ainsi que toutes les autres réactions possibles sont négligeables.
d) On effectue le bilan-matière (tableau d'avancement) sur la réaction prépondérante.
e) Parfois d'autres équations (utilisation de constantes d'équilibres, électroneutralité de la solution) sont nécessaires pour calculer finalement le pH.
f) On obtient une valeur prédite de pH de la solution.
g) On vérifie dans quelles conditions cette valeur prédite est cohérente avec l'hypothèse effectuée en c). Ceci nous donne les conditions de validité de l'hypothèse.
h) Si les conditions de validité dont remplies, on s'arrête là. Sinon, on reprend l'étape c) et parfois nous sommes contraints de ne pas simplifier le problème.

Prenons l'exemple de l'acide fort HCl pour illustrer cette démarche.

a) Espèces initialement présentes : HCl, H_2O, H_3O^+, OH^- (ces deux dernières espèces provenant de l'autoprotolyse de l'eau).
b) Réactions possibles :

On classe tout d'abord les espèces en acides, bases et espèces neutres (indifférentes) :

Acides : HCl, H_2O, H_3O^+
Bases : OH^-, H_2O

On envisage ensuite les différentes réactions acide-bases possibles et on élimine celle statistiquement non significatives :

HCl peut réagir soit avec le solvant H_2O présent en grande quantité (56 mole L^{-1}, cf. TD) soit avec les OH^- initialement présents par autoprotolyse. Mais dans l'eau pure, $[OH^-]= 10^{-7}$ mole L^{-1}. Il n'y a statistiquement aucune chance pour qu'un nombre élevé de molécules de HCl puisse réagir avec des ions OH^- totalement dilués dans l'eau. On ne retient donc que la réaction suivante :

1) $HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$
H_2O peut réagir avec :
⇒ OH^- : $H_2O + OH^- = OH^- + H_2O$

Cet équilibre ne modifie en rien les concentrations des espèces, on peut donc ne pas en tenir compte.
⇒ H_2O : c'est la réaction d'autoprotolyse :

2) $2\ H_2O = H_3O^+ + OH^-$

H_3O^+ peut réagir avec :
⇒ H_2O : $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$
Cet équilibre ne modifie en rien les concentrations des espèces, on peut donc ne pas en tenir compte.
⇒ OH^- : il s'agit de la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau, et cette réaction sera donc prise en compte par l'équilibre 2)

Nous venons donc d'envisager toutes les réactions possibles entre espèces initialement présentes, et les deux seules réactions statistiquement significatives sont donc :

1) $HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$
2) $2\ H_2O = H_3O^+ + OH^-$

c) <u>Choix de la réaction prépondérante.</u>
En général, la réaction prépondérante correspond à la réaction ayant la constante thermodynamique la plus élevée. Pour la réaction 1, celle-ci correspond à la réaction d'un acide fort avec l'eau. Nous avons vu que cette réaction est TOTALE, avec une constante thermodynamique très élevée. En revanche, la réaction 2 est très peu déplacée vers la droite, car sa constante thermodynamique Ke = 10^{-14} est très faible.

Nous décidons donc de **choisir la réaction 1) comme RP** et de négliger la réaction 2. Cela signifie que les ions H_3O^+ créés par la réaction 2 doivent être en quantité négligeable devant les ions H_3O^+ issus de la dissociation de l'acide fort HCl. *Cette hypothèse devra être vérifiée à la fin de notre calcul*.

d) <u>Tableau d'avancement sur la RP :</u>

Une fois choisi la RP, nous faisons le bilan d'avancement. Nous avons de plus une réaction totale, ce bilan sera donc particulièrement facile à réaliser. On note $n_A^0 = C_A^0 \times V$ le nombre de moles initial d'acide fort HCl en solution. V est un volume choisi de solution, par exemple pour simplifier on peut raisonner sur 1 Litre de cette solution. Le tableau d'avancement s'écrit :

	HCl +	H_2O	= Cl^- +	H_3O^+
initial	$n_A^0 = C_A^0 \times V$		0	0
final	$n_A^0 - x_f = \mathbf{0}$		x_f	x_f

Dans ce tableau, la première colonne indique qu'à la fin de la réaction, le nombre de mole d'HCl est nul : nous utilisons dans ce bilan le fait qu'un acide fort est totalement dissocié.

e) Calcul du pH :

Le tableau d'avancement nous permet de calculer facilement la valeur de l'avancement final :

$$n_A^0 - x_f = 0 \Rightarrow x_f = n_A^0 = n_{H_3O^+ ¿}$$

On en déduit :

¿

Notre hypothèse fournit donc le pH suivant :

$pH = -\log ¿¿$

Formule classique du pH d'un acide fort de concentration initiale C_A^0 lorsque l'autoprotolyse de l'eau est négligée.

f) Validation de l'hypothèse : on néglige l'autoprotolyse de l'eau (réaction 2) :

La formule à laquelle nous sommes arrivés repose sur le fait de négliger l'autoprotolyse de l'eau, et donc la quantité d'ions créés par cette réction devant la quantité d'ions apportés par la réaction de dissociation d'HCl. Nous voyons immédiatement que cette formule ne peut pas s'appliquer lorsque l'acide fort est trop dilué. Par exemple, si nous prenons $C_A^0 = 10^{-8}$ mole L^{-1}, la formule nous donne pH = 8, soit un pH basique alors que nous sommes en train de dissoudre un acide ! Evidemment ce résultat est absurde car nous sommes sortis des conditions de validité de la formule.
La réaction 2) d'autoprotolyse sera négligeable devant la réaction 1 si et seulement si les ions H_3O^+ créés sont suffisamment prédominants devant les OH^- créés par l'autoprotolyse de l'eau. En effet, le nombre d'ions OH^- produits est identique au nombre d'ions H_3O^+ créés par autoprotolyse.

Nous devons donc vérifier :
$[H_3O^+] > 10 \times [OH^-]$

Or à tout instant l'autoprotolyse de l'eau donne une relation vérifiée systématiquement entre ces deux concentrations, à savoir :

$[H_3O^+]\times[OH^-] = K_e = 10^{-14}$ à 25°C.

On a doit donc avoir :

$[H_3O^+] > 10\times\frac{K_e}{¿¿}$

Soit : ¿ ⇒ ¿

Comme pH = -log $[H_3O^+]$ la condition de validité de l'hypothèse est que :

le pH calculé doit être inférieur à 6,5

Si cette condition n'est pas respectée, alors l'hypothèse n'est pas validée, l'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable. On voit que ceci concerne des concentrations extrêmement faibles d'acide fort, inférieures à 10^{-6} mole L^{-1} (puisque $pH_{calculé} = -\log C_A^0$).

Le cas de ces concentrations très faibles sera traité en Travaux Dirigés pour le cas de la base forte, mais le cas de l'acide fort très dilué est très similaire. En pratique, un chimiste fabrique très rarement une solution d'acide fort ou de base forte extrêmement diluée, et la démarche ci-dessus couvrira 99,9% des besoins au laboratoire de chimie.

2.4.2. Solution de monoacide faible.

Nous allons appliquer une démarche similaire dans le cas des acides faibles, mais en détaillant un peu moins cette fois les différentes étapes. Nous allons prendre l'exemple d'une solution d'acide faible HCOOH.

a) Espèces initialement présentes : HCOOH, H_2O, H_3O^+, OH^- (ces deux dernières espèces provenant de l'autoprotolyse de l'eau).
b) Réactions possibles :

Par un raisonnement analogue à celui des acides forts, on montre que les deux seules réactions statistiquement significatives (dont on donne également les constantes thermodynamiques associées) sont les suivantes :
1) HCOOH + H2O = HCOO- + H3O+ dissociation de l'acide, équilibrée, Ka
2) $2\ H_2O = H_3O^+ + OH^-$ autoprotolyse de l'eau, équilibrée, $Ke = 10^{-14}$.

La différence majeure avec l'acide fort est que la dissociation de l'acide faible (ici HCOOH, mais bien entendu ceci est valable pour tout acide faible) est une réaction équilibrée de constante thermodynamique K_a, et non une réaction totale.

c) Choix de la réaction prépondérante.

Bien que la réaction 1) ne soit pas une réaction totale, nous allons tout de même réaliser l'hypothèse que cette dernière constitue la réaction prépondérante, et **négliger de ce fait**

l'autoprotolyse de l'eau (HYPOTHESE 1) en supposant que le pH est imposé majoritairement par la concentration des protons issus de la dissociation de l'acide.

d) Bilan d'avancement molaire sur la réaction prépondérante (R.P.) :

On note comme pour l'acide fort $n_A^0 = C_A^0 \times V$ le nombre de moles initial d'acide HCOOH en solution. On choisit de nouveau V = 1 Litre de solution pour simplifier les calculs sans perdre vraiment de généralité. Le tableau d'avancement s'écrit :

	HCOOH	+ H_2O	= $HCOO^-$	+ H_3O^+
initial	$n_A^0 = C_A^0 \times V$		0	0
équilibre	$n_A^0 - x_f$		x_f	x_f

A ce stade nous voyons la difficulté d'avoir une réaction prépondérante équilibrée et non totale : nous ne connaissons pas la quantité finale de HCOOH en solution (alors que pour un acide fort, cette quantité est nulle et permet de calculer l'avancement final x_f).

Nous avons donc besoin d'une nouvelle relation entre les concentrations des différentes espèces pour calculer x_f. Nous utilisons alors l'expression de la constante thermodynamique de la R.P. :

$K_a = ¿¿¿$

En divisant les bilans molaires par le volume V, on obtient les concentrations à l'équilibre et l'équation :

$$K_a = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{\frac{n_A^0 - x_f}{V}} = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\frac{n_A^0}{V} - \frac{x_f}{V}} = \frac{\varepsilon^2}{C_A^0 - \varepsilon}$$

On note $\varepsilon = \frac{x_f}{V} = ¿¿$ la concentration à l'équilibre en ions H3O+ issus de la dissociation de l'acide. La notation grecque ε suggère en fait que l'acide faible est peu dissocié (du fait de la faible valeur des constantes K_a des acides faibles).

e) Calcul du pH.

Il existe alors deux possibilités pour achever le calcul du pH :
Méthode 1 (simplifie les calculs mais ajoute une hypothèse).

On décide de négliger ε devant la concentration initiale de l'acide HCOOH (HYPOTHESE 2) :

$\varepsilon \ll C_A^0 \rightarrow (C¿¿A^0 - \varepsilon)\ \ C_A^0¿$

L'équation précédente devient alors :

$K_a = \frac{\varepsilon^2}{C_A^0 - \varepsilon}\ \ \frac{\varepsilon^2}{C_A^0}$

On en déduit facilement :

$\varepsilon\ \ \sqrt{K_a \times C_A^0}$

Or $\varepsilon = ¿¿$

Donc : $pH = -\log ¿¿$

En réorganisant l'équation, on obtient la formule suivante :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C_A^0))$$

(rappelons que $pK_a = -\log K_a$).

Methode 2 (calculatoire mais ne rajoute pas d'hypothèse) :

On part de la relation (page précédente) :

$K_a = \frac{\varepsilon^2}{C_A^0 - \varepsilon}$

Que l'on réorganise en :

$K_a C_A^0 - K_a \varepsilon = \varepsilon^2$

Ou encore :
$\varepsilon^2 + K_a \varepsilon - K_a C_A^0 = 0$

Il s'agit d'un trinôme en ε à résoudre. Le discriminant vaut :

$\Delta = K_a^2 + 4\,K_a\,C_A^0$

La solution ayant un sens physique est la solution mathématique positive :

$\varepsilon = ¿¿$

Et donc :

$pH = -\log ¿¿$

f) <u>Vérification des hypothèses</u>.

Méthode 1 (2 hypothèses à vérifier)

Hypothèse 1 : négliger l'autoprotolyse de l'eau.
Pour cela, comme précédemment, il suffit que :

$pH_{calculé} < 6.5$

Hypothèse 2 : l'acide est peu dissocié, $\varepsilon \ll C_A^0$

Une fois calculé ⁂, il suffit de vérifier :

$$\varepsilon < \frac{C_A^0}{10}$$

On peut également utiliser le diagramme de prédominance du couple acide-base. En effet, pour pHcalculé < pKa -1, on sait que l'acide prédomine sur sa base conjuguée, donc [HCOO-] = ⁂ < [HCOOH]/10, ce qui est bien la condition cherchée.

Méthode 2 (une seule hypothèse à vérifier)

Seule l'hypothèse 1 est à vérifier (cf. ci-dessus).

Si l'hypothèse 2 de la méthode 1 n'est pas vérifiée, alors de toute façon il faudra appliquer la méthode 2. Si l'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable : vous vous êtes trompés ! En effet ce cas impose de calculer un polynôme d'ordre 3 et ne sera jamais posé en première année …

Certains étudiants préfèrent d'emblée utiliser la méthode 2, mais la formule simple à laquelle on aboutit par la méthode 1 correspond à l'essentiel des solutions d'acides faibles préparées au laboratoire de chimie. Elle a donc le mérite de couvrir facilement 80% des cas pratiques, et ne nécessite pas de calculer un trinôme.

2.4.3. Solution de monobase faible.

Prenons l'exemple de la base faible ammoniac NH_3 dissoute dans l'eau. On note C_B^0 la concentration initiale de cette base que l'on place dans l'eau distillée, et l'on souhaite calculer le pH de la solution obtenue. L'ammoniac possède une constante $Kb = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

a) Espèces initialement présentes en solution.

Les espèces initiales sont : NH_3, H_2O, H_3O^+, OH^-

b) Réactions statistiquement significatives

On montre par les mêmes arguments que pour les acides que les deux réactions statistiquement significatives sont :

Protonation de la base : $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$ de constante $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$

Autoprotolyse de l'eau : $H_3O^+ + OH^- = 2\ H_2O$ de constante $K_e = 10^{-14}$.

c) Choix de la R.P.

Tout comme dans le cas de l'acide faible, nous faisons l'hypothèse que les ions OH- apportés par la réaction d'autoprotolyse de l'eau sont en quantité négligeable devant ceux apportés par l'eau.

Donc HYPOTHESE 1 : on néglige l'autoprotolyse de l'eau.

La réaction prépondérante est donc la protonation de la base faible NH_3.

d) Bilan d'avancement molaire sur le R.P.

De ce fait le bilan d'avancement molaire réalisé sur V=1 L de solution pour la réaction prépondérante est le suivant :

	NH_3 +	H_2O =	NH_4^+ +	OH^-
initial	$n_B^0 = C_B^0 \times V$		0	0
équilibre	$n_B^0 - x_f$		x_f	x_f

e) Calcul du pH

Tout comme la dissociation de l'acide faible, la protonation de la base faible n'est pas une réaction totale. On utilise l'expression de la constante thermodynamique K_b de la R.P. pour obtenir une relation permettant de calculer x_f :

$K_b = ¿¿¿$

Comme pour l'acide faible, nous avons posé :

$\varepsilon = \frac{x_f}{V} = ¿$

Deux méthodes sont également possibles à ce stade :

Méthode 1 (classique, ajoute une hypothèse supplémentaire).
L'équilibre de protonation de la base est peu déplacé vers la droite, on va donc estimer que la base reste essentiellement sous forme NH_3. **On néglige donc la protonation de la base ! (HYPOTHESE 2).**

Dès lors : $\varepsilon \ll C_B^0 \rightarrow C_B^0 - \varepsilon \;\; C_B^0$

L'équation devient :

$K_b = \frac{\varepsilon^2}{C_B^0 - \varepsilon} \;\; \frac{\varepsilon^2}{C_B^0}$

Soit :

$\varepsilon = ¿$

Or via la relation TOUJOURS VALABLE dans l'eau : $K_e = ¿$

On a : ¿

D'où la relation finale (on prend –log de l'équation précédente) :

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}\left(\log\left(C_B^0\right) - pK_b\right) = 14 + \frac{1}{2}\left(\log\left(C_B^0\right) - pK_b\right)$$

(rappel : à 25°C ; $pK_e = 14$).

Méthode 2 (calculatoire, sans ajout d'une hypothèse supplémentaire).
On part de :

$K_b = \frac{\varepsilon^2}{C_B^0 - \varepsilon}$

Et l'on résout le trinôme :

$\varepsilon^2 + K_b \varepsilon - K_b C_B^0 = 0$

La solution positive à ce trinôme est :

$\epsilon = ¿$

Une fois calculé la concentration en OH^-, on utilise ¿ pour obtenir la concentration en ions H_3O^+, et on en déduit la valeur de pH.

f) Vérification des hypothèses.

Méthode 1.
Il faut vérifier :
Hypothèse 1 : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.
Pour les bases, la condition équivalente au cas acide est :

$pH_{calculé} > 7{,}5$

Hypothèse 2 : la base est peu protonée.
On peut vérifier effectivement que $\varepsilon \ll C_B^0$ ce qui revient à vérifier :

$$\varepsilon < \frac{C_B^0}{10}.$$

On peut aussi calculer le pK_a de l'acide conjugué NH_4^+ avec la relation :

$pK_a + pK_b = 14$ (à 25°C)
Soit : $pK_a = 14 - pK_b$.

Ensuite si la base est peu protonée, c'est que $[NH_3]$ prédomine sur $[NH_4^+]$, et le diagramme de prédominance indique que c'est le cas si et seulement si :

$pH_{calculé} > pK_a + 1$.

Méthode 2.
Dans ce cas, seule l'hypothèse de négliger l'autoprotolyse de l'eau est à vérifier.

2.4.4. Solution de plusieurs acides ou de plusieurs bases.

Dans le cas où nous mélangeons deux acides, trois cas sont à distinguer :

1) Nous mélangeons deux acides forts :
Soit le mélange de deux acides forts de molarités respectives C_{a1} et C_{a2}
Alors $\left[H_3O^+\right] \approx C_{a1} + C_{a2}$, ce qui permet d'obtenir le pH = -log (C_{a1} + C_{a2})

2) Nous mélangeons un acide fort et un acide faible :
Soit le mélange d'un monoacide fort HX de molarité C_{a1}, et d'un acide faible HA de molarité C_{a2}. Dans le cas général, l'équilibre de dissociation de HA, déjà faiblement déplacé vers la droite en l'absence de HX, est déplacé davantage vers la gauche par suite de la présence de ce dernier : l'acide fort impose son pH ; on a donc :
$\left[H_3O^+\right] \approx C_{a1}$

3) Nous mélangeons deux acides faibles :
Sauf si les pKa sont très différents (écart entre les pKa supérieur à 2 unités), auquel cas l'acide le plus fort (de pKa le plus faible) impose le pH, ce cas est extrêmement complexe et nous ne pouvons rien dire de général. Il se traite au cas par cas et ne sera jamais abordé en première année d'université.

Dans tous les cas, en L1 nous n'aborderons de tels mélanges qu'avec des concentrations d'acides (ou de bases) permettant systématiquement de négliger l'autoprotolyse de l'eau.

Le même type de raisonnement s'applique dans le mélange de plusieurs bases.

2.4.5. Cas des polyacides ou des polybases.

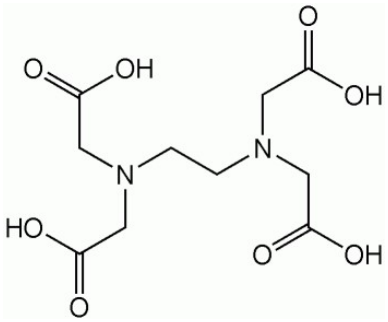
Il existe des acides pouvant libérer plus qu'un seul proton par molécule d'acide : on les appelle « polyacide ». un diacide pourra libérer deux protons, un triacide trois protons etc. … De même une polybase sera une base capable de capter plusieurs protons par molécule de base, et on définit les dibases, tribases etc. …

Exemples :

H_2SO_4, l'acide sulfurique, peut libérer deux protons, c'est un diacide.

H_3PO_4, l'acide phosphorique, peut libérer trois protons, c'est un triacide.

L'EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) dont la formule est indiquée ci-dessous est un tétra-acide.

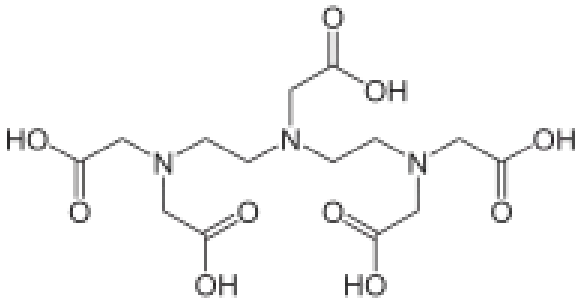


EDTA

Voir quelques applications de cette molécule célèbre en chimie sur le site Wikipedia suivant :

http://fr.wikipedia.org/wiki/EDTA

L'acide diéthylène triamine penta-acétique (DETPA) est un penta-acide :



Il est utilisé comme complexant d'un radioisotope, le ^{99}Tc (techténium), et le complexe ainsi formé sert comme marqueur radioactif pour réaliser en imagerie médicale des images tridimensionnelles des reins d'un patient.

L'ion carbonate CO_3^{2-} est une dibase car elle peut se protoner deux fois en solution et former H_2CO_3, l'acide carbonique. Les bases conjuguées des polyacides cités ci-dessus sont évidemment des polybases.

Le calcul du pH de polyacide ou de polybase ne peut pas non plus être conduit en toute généralité, car cela dépend des forces respectives des différentes acidités (ou basicités).

Prenons par exemple le cas d'un diacide :

Soit un diacide de constantes d'acidité successives K_{a1} et K_{a2}. On néglige la dissociation de la seconde espèce, et ne considère que la première acidité, si

$pH < pK_{a2} - 1$.

Pour calculer le pH, on utilise alors les approximations établies dans le cas d'un monoacide faible

2.5. La pH-métrie.

La mesure du pH porte le nom de « pH-métrie ». Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la valeur du pH d'une solution aqueuse :

Utilisation d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré acido-basique (IC) est un acide faible dont la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes. Le virage d'un IC est le passage d'une couleur à une autre. Soit InH et In^- les deux formes du couple acido-basique. En solution aqueuse, les deux espèces participent à un équilibre chimique :

$$InH + H_2O = In^- + H_3O^+$$

La constante de cet équilibre est la constante d'acidité du couple :

$$Ka =$$

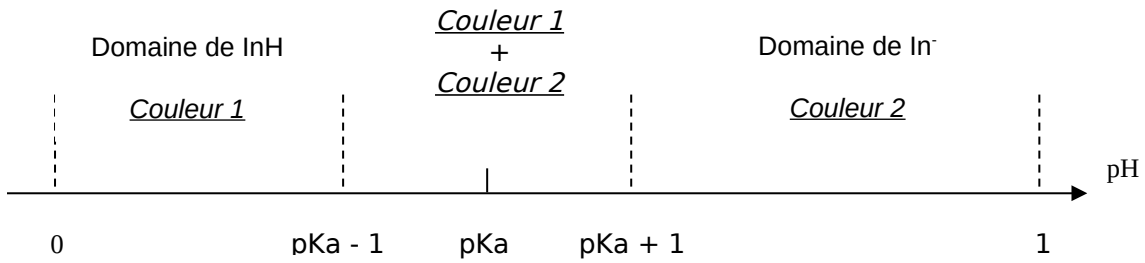
Soit sous une forme logarithmique :

$$\mathbf{pH = pK_a + log}$$

Quel que soit le pH, la solution contient les deux formes de l'indicateur et la couleur observée est la superposition des deux couleurs. Mais on ne distingue qu'une seule couleur si l'espèce correspondante a une concentration au moins 10 fois plus grande que la concentration de l'autre espèce.

Couleur de In^-	si $[In^-] \geq 10\,[InH]$	donc	$pH > pK_a + 1$
Couleur de InH	si $[InH] \geq 10\,[In^-]$	donc	$pH < pK_a - 1$

Entre ces deux limites de pH, aucune couleur n'est prédominante et on observe le mélange des deux couleurs : c'est la **teinte sensible** et l'intervalle de pH est appelé **zone de virage** de l'indicateur.



Utilisation d'un papier indicateur universel

Le papier indicateur universel est un papier imprégné d'un mélange d'indicateurs colorés acido-basiques convenablement choisis pour obtenir un changement de couleur pour chaque unité de valeur de pH. On dépose sur une languette de papier indicateur une goutte de solution inconnue et on compare la couleur obtenue avec l'échelle de teinte fournie par le fabricant.

Utilisation d'un pHmètre

Le pHmètre est un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre

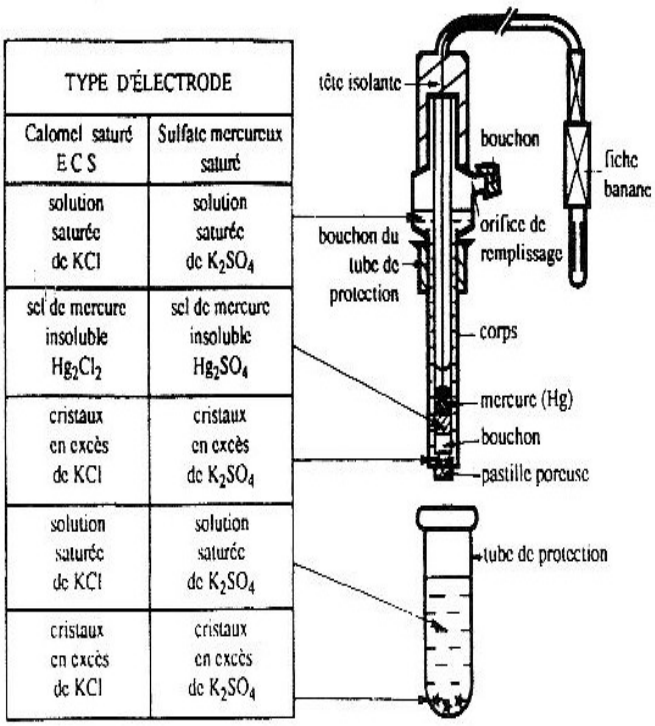
- une *électrode de* ***mesure***, dont le potentiel varie linéairement en fonction du pH ;
- une *électrode de* ***référence*****,** de potentiel constant.

Le pH-mètre convertit la différence de potentiel en une valeur de pH grâce à une étape appelé « étalonnage du pH-mètre », réalisé à l'aide de solutions dont le pH est fixé (par exemple, des solutions tampons !).

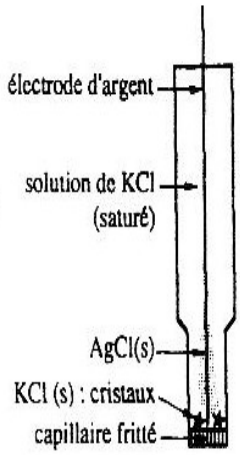
Remarque : La différence de potentiel (ddp) mesurée est sensiblement égale à la fem de la pile formée par les deux électrodes trempant dans la solution (cf. chapitre 4).

L'électrode de **référence possède un potentiel constant.** Les modèles les plus courants sont les suivants:

- au calomel saturé: $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl_{saturé}$
- au sulfate mercureux: $Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_{4\ saturé}$
- au chlorure d'argent saturé: $Ag / AgCl_{saturé}$



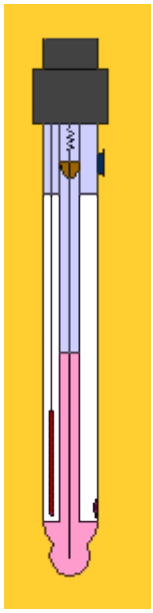
– Electrodes de référence à mercure [1]



– Electrode argent/chlorure d'argent

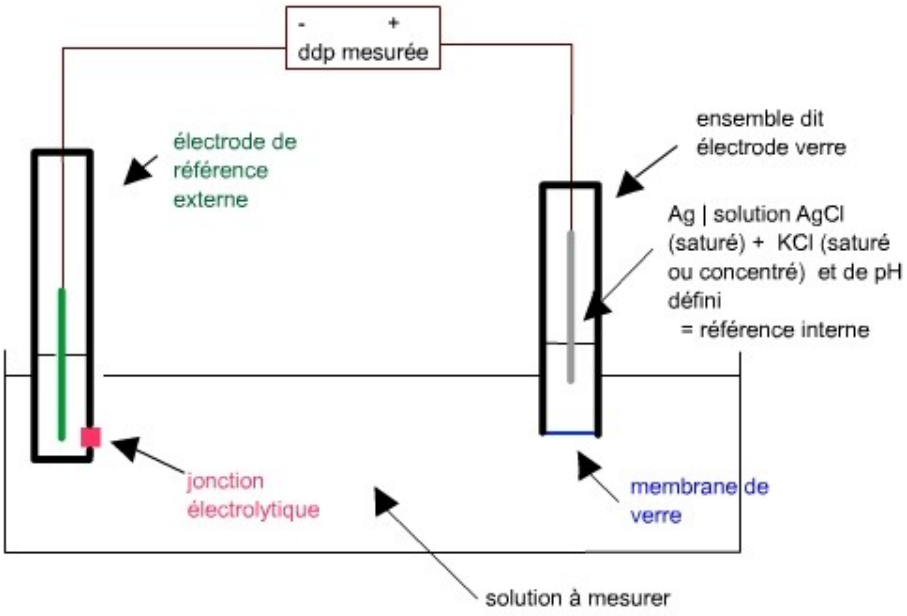
L'électrode de mesure la plus utilisée est_l'électrode de verre (voir figure ci-dessous). L'extrémité est constituée d'une membrane de verre très mince (partie active). A l'intérieur se trouve l'élément de référence interne (en général, un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent: Ag / AgCl) qui plonge dans un liquide de remplissage (solution tampon de pH connu).

Lorsque l'électrode plonge dans une solution de pH inconnu, il s'établit à l'interface de la solution et de la paroi externe de la membrane de verre une différence de potentiel qui dépend de la différence de pH.
Les différentes parties peuvent être modifiées suivant le modèle d'électrode utilisé.



Electrode de verre combinée (verre + référence)

La chaîne de mesure d'un pH-mètre est donc la suivante :



L'ensemble formé par les deux électrodes et la solution dans laquelle elles plongent constitue une pile. La tension mesurée est la f.e.m. de cette pile et elle peut s'écrire de la façon suivante:

$$f.e.m. = \Phi_C - \Phi_D$$

$$= \underbrace{E_{réf\,1} - \frac{2{,}3\,RT}{nF}\log\left[H^+_{\text{int}}\right] + \frac{2{,}3\,RT}{nF}\log\left[H^+_{ext}\right]}_{\text{Potentiel de membrane } E_{membrane}} + E_{as} - E_j - E_{réf\,2}$$

avec

- $E_{réf1}$ = potentiel de l'élément de référence interne de l'électrode de verre

- $E_{rét2}$ = potentiel de l'électrode de référence.
- E_{as} = potentiel d'asymétrie de la membrane de verre. C'est la d.d.p. existant du fait des solutions différentes de part et d'autre de la membrane de verre, cette valeur est nulle si l'électrode est parfaite.
- E_j = potentiel de jonction, apparaissant à l'interface de l'électrode de référence et de la solution inconnue, au niveau de la jonction liquide - liquide des deux solutions. Elle est due entre autre à la différence de concentration et à la diffusion des ions à travers le bouchon poreux.

Soit $$f.e.m. = E_0 - \frac{2{,}3RT}{nF}\log\left[H^+_{ext}\right]$$

La tension mesurée varie donc linéairement avec le pH et la relation suivante constitue la loi de réponse du capteur :

f.e.m. = E° + a pH$_x$

L'étalonnage du pHmètre

pH solution → **électrode** → **Tension** → **pHmètre** → **pH lu**

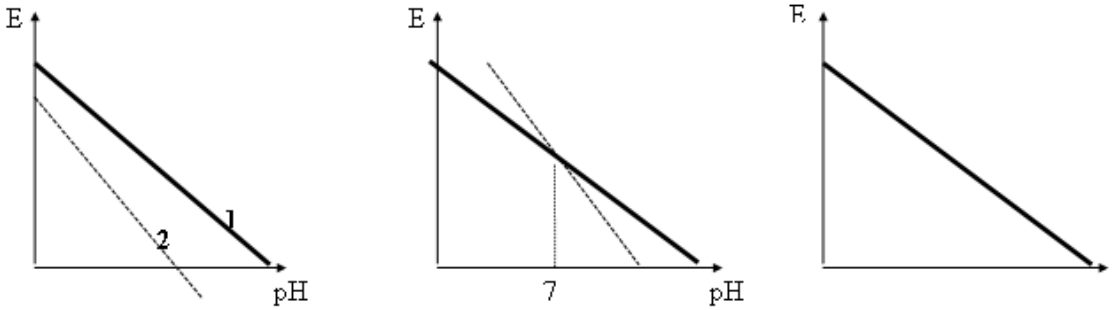
La valeur lue (pH) n'est pas la valeur directement mesurée (tension).

L'électrode transforme le pH en tension par une loi linéaire : $E = E_0 + a\ pH$

Le pHmètre transforme cette tension en pH par une autre loi linéaire.

L'étalonnage consiste à **accorder** l'électrode avec le pHmètre.

Graphiquement, on peut représenter comme suit le principe de l'étalonnage d'un pHmètre.



1 : réponse de l'électrode
2 : état initial du pH-mètre

après le réglage de la "standardisation"

après le réglage de la pente

Quelques électrodes de verre

	Embout sphérique : l'embout le plus répandu sur le marché, généralement utilisé en laboratoire dans les liquides.

	Embout conique : sa forme permet une pénétration dans les matériaux semi-solides, les solutions émulsifiantes, le fromage et la viande. Généralement utilisé dans l'industrie alimentaire.
	Embout plat : a été conçu pour les surfaces planes comme pour la peau et pelure de fruits et légumes, peau humaine, etc.
	Embout coupant : la sonde-couteau est conçue pour la pénétration dans les aliments semi-gelés, la viande, les produits alimentaires durs et autres produits nécessitant une perforation.

2.6. Solutions tampons et intérêt de ces solutions.

Une solution tampon est une solution qui mélange un acide faible de concentration initiale C_A^0 mole L^{-1} et sa base conjuguée de concentrationC_B^0 mole L^{-1}, de telle sorte que ces quantités vérifient :

$$\text{i) } 0{,}1 < \frac{C_B^0}{C_A^0} < 10$$

$$\text{ii) } \quad C_A^0, C_B^0 > 10^{-4} \text{ mole } L^{-1}$$

Si les concentrations en acide et en base deviennent en effet trop faibles, la solution perd tout intérêt comme solution tampon et cela n'a donc aucun sens.

Une telle solution possède la propriété fondamentale suivante :

le pH d'une solution tampon ne varie pratiquement pas si on lui ajoute de petites quantités d'acide ou de base, ou si on le dilue.

On obtient une solution tampon en mélangeant un acide faible et l'un de ses sels de base forte (exemple du mélange acide acétique - acétate de sodium), ou une base faible et l'un de ses sels d'acide fort (ammoniaque - chlorure d'ammonium).

Dans la pratique, il est important de disposer de telles solutions, en particulier pour la calibration des électrodes et des pH-mètres (voir paragraphe suivant). Les solutions tampons se rencontrent dans la nature: c'est ainsi que le pH du sang est maintenu à 7,4 grâce à un mélange acide carbonique - ion bicarbonate.

L'efficacité de ces solutions est mesurée par leur pouvoir tampon égal au rapport de la quantité de base ou d'acide ajoutée sur la variation de pH qui en résulte. Un tampon universel aura un bon pouvoir tampon sur un domaine étendu de l'échelle des pH.

Calcul du pH d'une solution tampon : cf. Travaux dirigés et diapositives powerpoint !

Chapitre 3 : Dosages et titrages acido-basiques.

3.1. Définition et intérêt du problème.

L'encyclopédie en ligne Wikipedia définit fort bien un titrage en chimie :

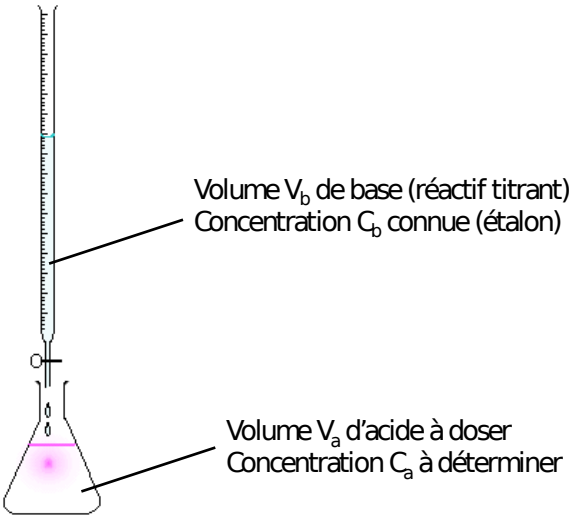
La **titrimétrie** ou **titrage** est une technique de dosage utilisée en chimie analytique afin de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution (ou titre d'une solution).

La méthode de titrage la plus utilisée est la volumétrie ou titrage volumétrique. Elle consiste à utiliser une solution de concentration connue (appelée titrant) afin de neutraliser une espèce contenue dans la solution inconnue (appelée analyte ou espèce titrée)

Source : http://fr.wikipedia.org/wiki/Titrage

Titrer (ou doser) un acide ou une base consiste donc à déterminer la concentration de l'acide ou de la base introduit dans la solution étudiée.

En pratique, pour doser une solution acide (ou basique), on fait réagir un volume précis de cette solution avec une solution basique ou (acide) de concentration connue jusqu'à l'équivalence, comme indiqué à la figure suivante :



Principe du dosage d'un acide par une base.

Notations :
Pour le dosage d'un acide par une base, nous noterons donc:

C_a : concentration de l'acide
V_a : volume d'acide prélevé
C_b : concentration de la base
V_b : volume de base ajouté.

Notons que nous emploierons indistinctement les termes « dosage » et « titrage » dans ce cours.

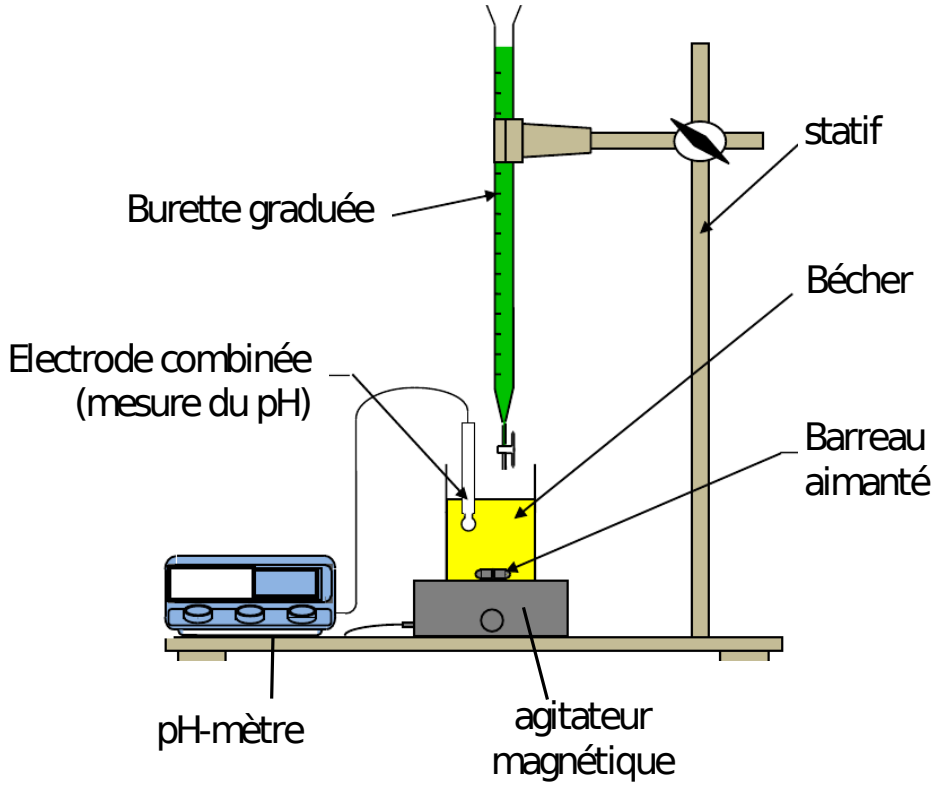
Signalons également une page web très bien réalisée sur les titrages acido-basiques qui pourra vous aider pour vos révisions (avec exercices corrigés) :
http://physique.chimie.pagesperso-orange.fr/TS_Chimie/Chimie_8_TITRAGE_pH_METRIQUE_D_UN_ACIDE_OU_D_UNE_BASE.htm

Pourquoi souhaite-t-on doser des acides et des bases ?

Si nous souhaitons par exemple fabriquer une solution tampon en ajoutant une base dans une solution d'acide faible, il est impératif de connaître précisément la concentration de la base ajoutée afin de calculer le volume à verser pour obtenir le pH désiré de la solution tampon.

Par ailleurs l'industrie (agro-alimentaire ou pharmaceutique, par exemple) fait un usage important des acides et des bases dans les formulations et les produits. Il est important de contrôler parfaitement la concentration de ces acides ou de ces bases dans le produit final, et un titrage acido-basique permet rapidement d'obtenir cette information (si toutefois les concentrations ne sont pas trop faibles, typiquement supérieures à 10^{-5} mole L^{-1}). On peut ainsi par exemple doser les ions hydrogénocarbonates d'une eau minérale gazeuse.

Lorsque l'on réalise un titrage pH-métrique, on enregistre l'évolution du Ph de la solution au fur et à mesure que l'on ajoute le réactif titrant. Un montage expérimental indicatif est donné à la figure ci-dessous :



Un montage expérimental pour effectuer un titrage acide-base

Le but de ce chapitre est de pouvoir calculer l'allure théorique de la courbe de titrage dans le cas de quelques titrages « prototypes », d'en tirer les points caractéristiques et les

informations pertinentes, afin que vous puissiez faire de même lors des séances de travaux pratiques, et plus tard si dans votre métier vous êtes amené à effectuer de tels titrages acido-basiques.

3.2. Définition du coefficient de titrage.

Considérons le titrage d'un volume V_a d'un monoacide HA à la concentration C_a par de la soude NaOH (une monobase forte) de concentration C_b .

L'avancement du titrage est caractérisé par *le taux de titrage* f (ou taux d'avancement du titrage) défini par :

$$f = \frac{\text{Quantité de réactif titrant (étalon) ajouté}}{\text{Quantité de réactif à titrer}}$$

Pour un volume V_b de monobase ajoutée à un volume V_a de monoacide : $f = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a \cdot V_a}$

- Au point d'équivalence : $n_{H_3O^+}\,libéré = n_{H_3O^+}\,capté$

$$n_{acide}\,initial = n_{base}\,ajoutée$$

Si $V_{béq}$ = volume de soude ajouté à l'équivalence : $C_aV_a = C_bV_{béq}$

$$f_{éq} = \frac{C_b V_{béq}}{C_a V_a} = 1$$

Or : $C_b V_{béq} = C_a V_a$, d'où $f = \frac{V_b}{V_{béq}}$

<u>Cas par exemple du dosage d'un diacide H_2A</u> :

Au premier point d'équivalence, $n_{base\ ajoutée} = n_{acide\ initial}$, f = 1.

Si $V_{béq,1}$ est le volume de base versé à la première équivalence, on a :

$\Rightarrow f = \frac{V_b}{V_{b,éq1}}$ ~~$C_a.V_a = C_b.V_{b,éq1}$~~

f = 2

Au second point d'équivalence, $n_{base\ ajoutée} = 2.n_{acide\ initial}$, f = 2.

<u>Définitions complémentaires</u> :

On définit, en tout point du titrage, la concentration C en **acide tenant compte de la dilution** par le volume de base introduite :

La concentration en base ajoutée s'exprime alors par :

$$C = C_a \frac{V_a}{V_a + V_b}$$

$$[OH^-]_{introduit} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} \cdot \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} = C \cdot f$$

3.3. Titrage d'un acide fort par une base forte.

Exemple : titrage par pH-métrie d'une solution d'HCl de concentration C_a et de volume V_a par une solution de soude étalon de concentration C_b ; on néglige la dilution si la soude est très concentrée $C_b >> C_a$. Dans le cas contraire on utilise les expressions de la concentration C en acide dilué, et de la concentration en base ajoutée.

Considérons donc d'abord le **cas où l'on peut négliger l'effet de la dilution** :

a) f = 0

L'espèce présente dans la solution est H_3O^+ en concentration C_a (la base conjuguée Cl^- est indifférente)

$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Le pH de la solution initiale est celui d'un acide fort :

pH= -log C_a = pC_a

En pratique cette relation est bien vérifiée lorsque la concentration est très supérieure à $10^{-6,5}$ soit pH < 6,5

b) 0<f<1

La réaction prépondérante est : $H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2H_2O$

Cette réaction est totale puisque sa constante d'équilibre $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$ à 24°C

Le bilan s'écrit :

Quantités (mol dm^{-3})	H_3O^+	+	HO^-	$\longrightarrow$	$2H_2O$
Introduites	C_a		f .C_a		
Equilibre	$C_a(1-f) + [HO^-]_{eau}$		$[HO^-]_{eau}$		

$$[H_3O^+] = C_a (1-f) + [HO^-]_{eau}$$

$[HO^-]_{eau}$ négligeable devant $[H_3O^+]$ (approximation valable pour pH< 6,5)

pH ¿ -log C_a (1-f)

c) <u>f =1</u> <u>(Point d'équivalence)</u>

les ions H_3O^+ de l'acide sont entièrement neutralisés par les ions HO^- de la base. (Na^+ et Cl^- indifférents)
les 2 espèces sont en quantités égales :

$[H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{K_e}$

$$pH_e = \frac{1}{2} pK_e =$$

d) <u>f >1</u>

L'excès de soude rend le milieu basique:

Bilan de la réaction :

Quantités (mol dm^{-3})	H_3O^+	+	HO^-	⟶	$2H_2O$
Introduites	C_a		f C_a		
Equilibre	$[HO^-]_{eau}$		$C_a(f-1) + [H_3O^+]_{eau}$		

$[HO^-] >> [H_3O^+]_{eau}$ $\quad [HO^-] \approx C_a(f-1) \quad [H_3O^+] = \frac{K_e}{C_a(f-1)}$

Et

$pH = pK_e + \log C_a(f-1)$

Considérons à présent un dosage où l'on doit tenir compte de l'**<u>effet de la dilution :</u>**

Dans ce cas les relations précédentes deviennent :

a) <u>f = 0</u> :

L'espèce présente dans la solution est H_3O^+ en concentration C_a (la base conjuguée Cl^- est indifférente)

$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Le pH de la solution initiale est celui d'un acide fort :

$pH = -\log C_a = pC_a$

En pratique cette relation est bien vérifiée lorsque la concentration est très supérieure à $10^{-6,5}$ soit $pH < 6,5$

b) <u>0<f<1</u> :

La réaction prépondérante est : $H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2H_2O$

Cette réaction est totale puisque sa constante d'équilibre K = $\frac{1}{K_e}$ = 10^{14} à 24°C

Le bilan s'écrit :

Quantités (mol dm^{-3})	H_3O^+	+	HO^-	$\longrightarrow$	$2H_2O$
Introduites	C		f .C		constante
Equilibre	$C(1-f) + [HO^-]_{eau}$		$[HO^-]_{eau}$		constante

=> $$pH = -\log \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \cdot (1-f) = -\log C \cdot (1-f)$$

c) <u>f =1</u> <u>(équivalence) **pH_e = $\frac{1}{2}$ pK_e = 7**

d) <u>f >1</u>

L'excès de soude rend le milieu basique:

Bilan de la réaction :

Quantités (mol dm^{-3})	H_3O^+	+	HO^-	$\longrightarrow$	$2H_2O$
Introduites	C		f C		constante
Equilibre	$[HO^-]_{eau}$		$C(f-1) + [H_3O^+]_{eau}$		constante

$[HO^-] >> [H_3O^+]_{eau}$

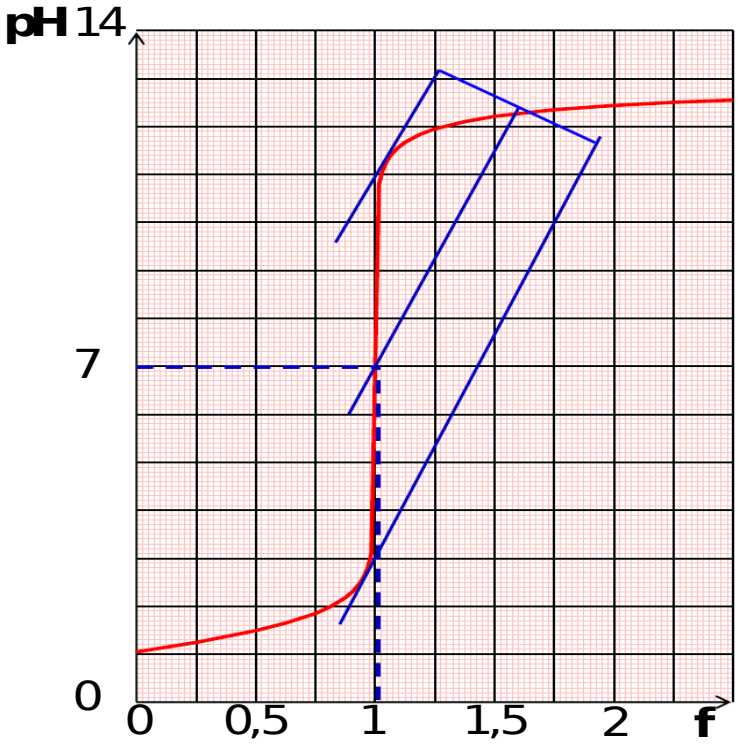
On en déduit : $[HO^-] \approx C(f-1)$

Et donc : $[H_3O^+] = \frac{K_e}{C.(f-1)}$

De ce fait : $$pH = pK_e + \log\left(\frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}\right) = pK_e + \log\left(C.(f-1)\right)$$

On constate que cela revient à remplacer C_a par C dans les formules précédentes.

Caractéristiques de la courbe de titrage :



- La courbe est symétrique par rapport au point d'équivalence, un seul point d'inflexion

- Le pH varie très peu pour f < 0,9 et f > 1,1

- à l'équivalence le pH est rigoureusement égal à 7

- Très fort saut (vertical) de pH autour du point d'équivalence d'où repérage facile du point d'équivalence par :
    - la méthode des tangentes parallèles (méthode graphique)
    - la méthode de la courbe dérivée (cf. diapositives powerpoint du cours)

3.4. Titrage d'un acide faible par une base forte.

Soit un acide faible HA (ex : CH_3COOH) à la concentration C_a et de constante d'acidité K_a (pK_a = 4,75 pour l'acide acétique) titré par une solution étalon (C_b, V_b) de soude :

Les ions HO^- réagissent avec les ions H_3O^+ libérés par l'acide :

$$H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2H_2O$$

L'équilibre de dissociation de l'acide n'est plus respecté, HA se redissocie partiellement pour rétablir l'équilibre :

$$HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$$

Le titrage peut donc être décrit par la somme des 2 réactions :

$$HA + HO^- \longrightarrow A^- + H_2O$$

a)- <u>f = 0</u>

Le pH est celui d'un monoacide faible:

$$pH \approx \frac{1}{2}\left(pK_a + pC_a\right)$$

si - l'autoprotolyse de l'eau est négligée
- la dissociation est faible

b)- <u>0<f<1</u>

La réaction prépondérante est : $HA + HO^- \longrightarrow A^- + H_2O$

La réaction de titrage doit être quasi totale, sa constante d'équilibre $K = \frac{[A^-]}{[HA]}\frac{}{[HO^-]} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_e}$.

Dans le cas de l'acide acétique, $K = 2.10^9$, valeur élevée qui assure la quantitativité du titrage.

Le bilan s'écrit :

Quantités (mol dm^{-3})	HA	+	HO^-	⟶	CH_3COO^-	+	H_2O
Introduites	C		f .C		≈		
Equilibre	C.(1-f)		$[HO^-]_{eau}$		f .C		

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]\cdot C\cdot f}{C\cdot(1-f)}$$

On a alors :

dont on déduit :

$$\mathbf{pH = pK_a + \log \frac{f}{1-f}}$$

Le domaine de validité de cette relation (formule de Henderson) pour 0<f<1 s'appelle le domaine d'Henderson.

- Dans ce domaine le pH est indépendant de la concentration C ou C_a.

- Pour **<u>f = 0,5</u>** $\quad$ **$pH = pK_a$**

- Le pH varie peu au voisinage de f = 0,5 : cette propriété est utilisée pour la préparation de solutions tampons.

- Le point de demi-équivalence est un point d'inflexion et un centre de symétrie pour le domaine d' Henderson. La courbe de titrage peut y être assimilée à sa tangente.

Limites d'utilisation de la formule de Henderson :

Si C_a diminue, d'après la loi d'Ostwald, la force de l'acide augmente et l'on ne peut plus négliger sa réaction avec l'eau :

cas de l'acide moyen ; l'acide méthanoïque (HCOOH) $pK_a = 3,8$:

Quantités (mol dm^{-3})	$HCOOH$	+	HO^-	⟶	$HCOO^-$	+	H_2O
Introduites	C		f .C		❀		cste
à l'équilibre 1 :	C.(1-f)		$[HO^-]_{eau}$		f .C		cste

Si l'acide réagit avec l'eau ;

	$HCOOH$	+	H_2O	⇄		$HCOO^-$	+	H_3O^+
	C.(1-f)		constante		C.f	$[HO^-]_{eau}$		
à l'équilibre 2 :	C.(1-f) - ζ		constante		C.f + ζ	~ + ζ		

La formule d'Henderson est donc valable si on peut négliger ζ devant la concentration C.f de la base conjuguée et devant celle C.(1 - f) de l'acide.

Il existe d'autres limitations de la formule d'Henderson :

La relation $pH = pK_a + \log_{10} \frac{f}{1 - f}$ n'est pas valable pour f = 0 : la dissociation spontanée, bien que faible, de l'acide faible est non négligeable en l'absence de base forte, par rapport à ce qu'elle devient lors de l'ajout de cette base : $[H_3O^+]_{f = 0} >> [H_3O^+]_{f>0}$.

Cette relation n'est pas non plus valable pour f = 1, car la dissociation de la base conjuguée est non négligeable (bien que faible) au point d'équivalence : $[H_3O^+]_{f = 1} << [H_3O^+]_{f<1}$.

De manière scolaire, on pourrait également justifier le fait que cette formule ne soit pas valable pour f = 0 et f = 1, en montrant que sa partie logarithmique n'y est pas définie… mais cela masque la réalité physique présente à ces deux taux de titrage…

c)- f =1 (Point d'équivalence)

L'acide HA a été entièrement transformé en sa base conjuguée A^-. Celle-ci se redissocie partiellement dans l'eau selon : $A^- + H_2O \rightleftarrows HA + HO^-$

Dans le cas, par exemple, de CH_3COOH, la réaction est :

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + HO^-$

Le pH est donc celui de la base faible A^-… mais il faut, pour son calcul, tenir compte de la dilution de la solution initiale !!! :

$$pH \approx \frac{1}{2}\left(pK_e + pK_a + \log \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_{b,éq}} \right)$$ On a donc **:**

si: - l'autoprotolyse de l'eau est négligeable
- la dissociation de la base est faible

d)- <u>f >1</u>

L'excès d'ions HO^- impose le pH:

Bilan de la réaction :

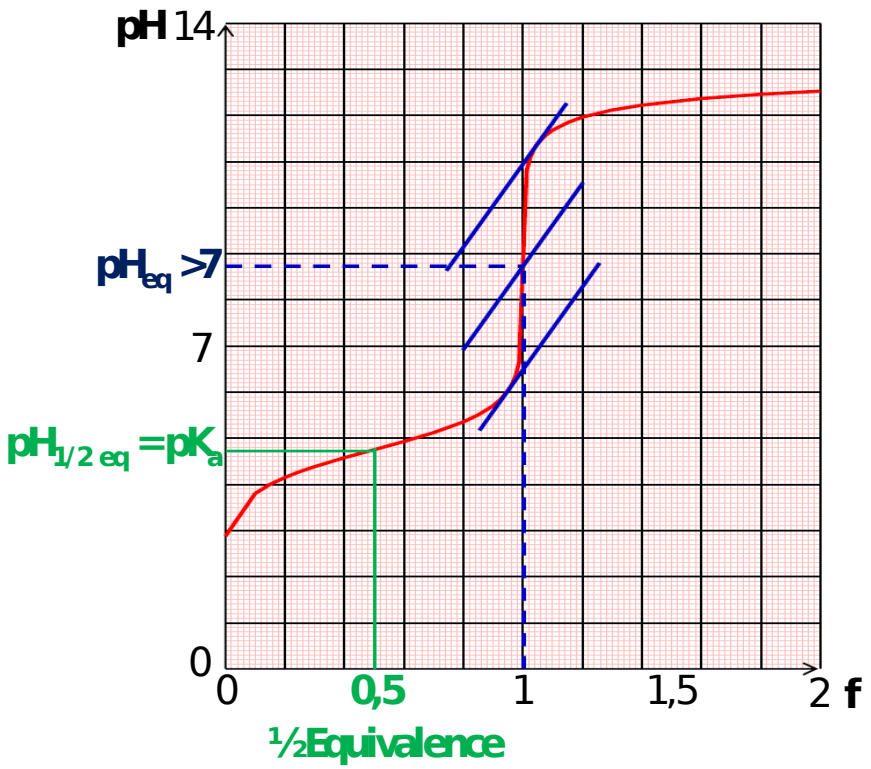
Quantités (mol dm^{-3})	HA	+	HO^-	⟶	A^-	+	H_2O
Introduites	C		C.f				
à l'équilibre	¿ 0		C.(f-1)		~C		

On a alors : $[OH^-] \sim C.(f - 1)$ $pH = pK_e + \log[C.(f - 1)]$

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_e}{C \cdot (f-1)} \qquad C = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

avec

<u>Caractéristiques de la courbe de titrage :</u>



- Le pH au point équivalent n'est plus égal à 7.
- Il existe deux points d'inflexion dans la courbe, à la demi-équivalence et à l'équivalence.
- Le titrage de l'acide faible, en faisant apparaître sa base conjuguée, conduit à un milieu basique à partir du point d'équivalence
- La mesure du pH de demi-équivalence (f = 0,5) permet d'évaluer expérimentalement le pK_a de l'acide titré
- La pente est maximale au point d'équivalence et au début de la courbe de titrage : ce dernier point (f = 0) différencie encore le titrage d'un acide faible de celui de l'acide fort.
- La pente est minimale au point de demi-équivalence.

3.5. Titrage d'une base faible par un acide fort.

Exemple : dosage d'une solution d'acétate de sodium (de concentration C_b) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_a.

On définit, en tout point du titrage, la concentration C en base tenant compte de la dilution par le volume V_a d'acide introduit (cette définition serait également valable pour le titrage d'une base forte par un acide fort) :

$$C = C_b \frac{V_b}{V_a + V_b}$$

a)- f = 0

La réaction prépondérante est:

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + HO^-$$

Le pH initial est celui de la base faible:

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C_b)$$ si : - l'autoprotolyse de l'eau est négligeable
- la base est faiblement dissociée

b)- <u>0<f<1</u>

La réaction de titrage est :

$A^- + H_3O^+ \longrightarrow HA + H_2O$

Elle est quantitative puisque sa constante d'équilibre K est égale à :

$$K = \frac{[HA]}{[A^-]\cdot[H_3O^+]} = \frac{1}{K_a}$$ >> 1 (K = 5. 10^4 à 24°C pour le couple CH_3COO^-/CH_3COOH)

Le bilan du titrage s'écrit :

Quantités (mol dm^{-3})	A^-	+	H_3O^+	⟶	HA	+	H_2O
Introduites	C		C.f		⁂		constante
Equilibre	C.(1-f)		$[H_3O^+]_{eau}$		C.f		constante

avec

On a alors : $$Ka = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]\cdot C\cdot(1-f)}{C\cdot f}$$

D'où $$pH = pK_a + \log\frac{1\text{-}f}{f}$$

Pour **<u>f =0,5</u>** : **$pH = pK_a$**

c)- <u>f =1</u> <u>(Point d'équivalence)</u>

Si la réaction de titrage était totale, toute la base serait transformée en C_bV_b moles de son acide conjugué ; en fait celui-ci est faiblement dissocié et le pH de la solution est celui d'un acide faible :

$$pH_e = \frac{1}{2}\left[pK_a - \log\left(C_b\cdot\frac{V_b}{V_{a,éq} + V_b}\right)\right]$$

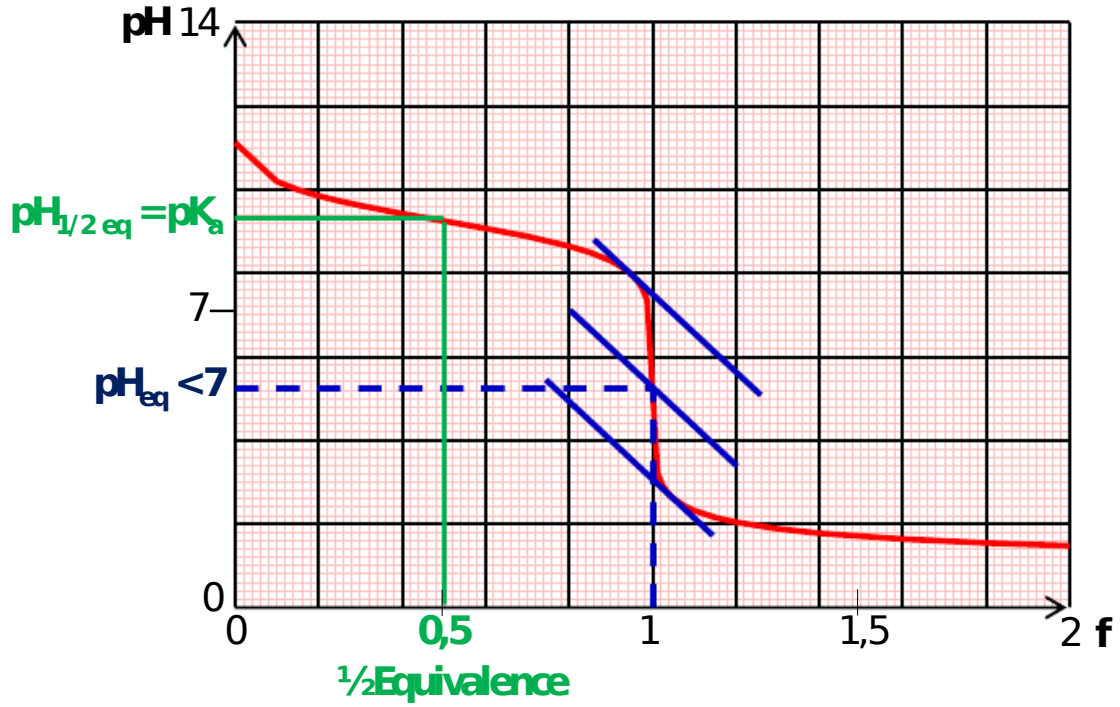
d)- <u>f >1</u>

les ions H_3O^+ sont en excès, le bilan s'écrit :

Quantités (mol dm^{-3})	A^-	+	H_3O^+	⟶	HA	+	H_2O
Introduites	C		C.f		⁂		constante
Equilibre	¿ 0		C.(f-1)		C		constante

D'où **pH = -logC.(f-1)**

Caractéristiques de la courbe de titrage :



On retrouve des caractéristiques similaires (mais transposées aux cas de la base faible) de celles de la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte :

- Deux points d'inflexion, à la demi-équivalence et à l'équivalence.
- Le pH à l'équivalence est acide et donc inférieur à 7.
- A la demi-équivalence, le pH est égal au pK_a de l'acide conjugué de la base faible.

Par ailleurs :

- Les 2 titrages inverses (acide et base faibles) correspondent à des courbes symétriques par rapport à f = 0,5.

Les courbes se coupent en f = 0,5 puisque pour cette valeur pH = pK_a, grandeur caractérisant à la fois l'acide et sa base conjuguée. La pente initiale de chacune des courbes est grande en valeur absolue : elle correspond au saut de pH qui caractérise l'autre courbe.

3.6. Mise au point de dosages volumétriques acide-bases – indicateurs colorés de pH.

Un indicateur coloré correspond à un couple acide-base faible, dont les 2 formes acide IndH ou basique Ind^- ont des couleurs différentes.

Ce sont des molécules organiques dont les structures électroniques diffèrent avec le pH du milieu.

Exemples d'indicateurs colorés :

		Couleurs		zone de virage
	pK_I	IndH	Ind^-	
Hélianthine	3,6	rouge	jaune	3,1 à 4,4
Bleu de bromothymol	7	jaune	bleu	6 à 7,6
Phénolphtaléïne	9	incolore	rouge	8,2 à 10

On caractérise le couple IndH / Ind^- par son pK_a noté pK_I

$$IndH + H_2O \rightleftarrows Ind^- + H_3O^+$$

$$K_I = \frac{[H_3O^+]\cdot[Ind^-]}{[IndH]}$$

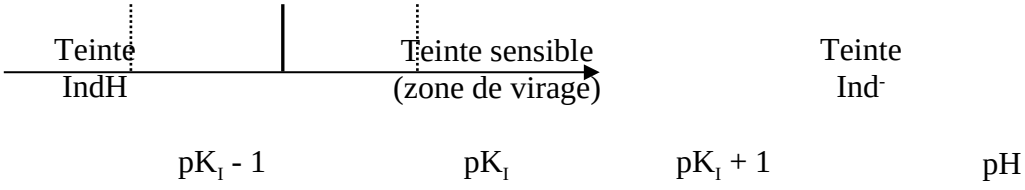
$$\Rightarrow \quad pH = pK_I + \log\frac{[Ind^-]}{[IndH]}$$

Le diagramme de prédominance (à 1/10) définit la teinte sensible (perçue par l'œil) ou zone de virage.

La forme acide IndH est prédominante si : $\frac{[IndH]}{[Ind^-]} \geq 10$ $\frac{[H_3O^+]}{K_I}$ ¿10 <=> $pH \leq pK_I - 1$

La forme basique Ind^- est prédominante si : $\frac{[Ind^-]}{[IndH]} \geq 10$ $\frac{K_I}{[H_3O^+]}$ ¿10 <=> $pH \geq pK_I + 1$

D'où le diagramme :



Adaptation de l'indicateur au titrage étudié :

- L’indicateur doit avoir sa zone de virage comprise dans le zone du fort saut de pH.

- On choisit donc l’indicateur dont le pK_I est le plus proche possible du pH à l’équivalence ou, en tout état de cause, dont la zone de virage est contenue dans le saut de pH.

- Pour le dosage d’un acide fort par la soude, les 3 indicateurs précédents conviennent.

- Pour le titrage d’un acide faible par la soude, seule la phénophtaléïne convient.

- Pour le titrage d’une base faible par un acide fort, seule l’hélianthine convient mais la disparition du jaune dans la zone sensible (jaune + rouge) est difficile à apprécier. Pour ce titrage un mode opératoire doit être adapté à chaque cas.

- L'utilisation de solutions témoins d'indicateurs (pour lesquelles le pH est tel qu'il fixe de manière franche la forme acide, ou basique au choix, de l'indicateur), peut être une aide précieuse pour une meilleure appréciation du volume de virage lors du titrage.

Précision du dosage :

L’ajout d’indicateur ne doit pas modifier le comportement de la solution lors du titrage: l’indicateur doit être introduit en faible quantité pour ne pas fausser la mesure (en effet, il consomme ou fournit des protons), et en raison de son pouvoir colorant (une trop grande quantité d'indicateur introduit peut nuire à une appréciation correcte des teintes et de leur variation).

Il est à noter que, comme tel est le cas pour tout dosage volumétrique, le virage de l'indicateur doit avoir lieu à la goutte près de réactif versé, et ce de manière reproductible. Si tel n'est pas le cas, il faut refaire le dosage avec le même indicateur. Si le problème persiste, ou qu'il apparaît clairement que l'indicateur ne vire pas du tout de manière instantanée en fonction du volume de réactif versé, il faut changer l'indicateur.

3.7. Exemples d’application.

Cf. les diapositives powerpoint du cours.