

Chimie des solutions 1 – Réactions acido-basiques

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie et dans les processus environnementaux. De nombreux développements technologiques (générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, traitement des eaux, méthodes d'analyse...) reposent sur des phénomènes d'oxydoréduction en solution aqueuse. L'influence du milieu (pH, possibilité de formation de composés insolubles...) est primordiale dans la compréhension et la prévision des phénomènes mis en jeu. L'objectif de ce chapitre est de se baser sur l'exemple des réactions acido-basiques pour illustrer les réactions susceptibles de modéliser les transformations chimiques en solution aqueuse, d'en déduire des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces chimiques et de les utiliser comme outil de prévision et d'interprétation des transformations chimiques quel que soit le milieu considéré.

1. Qu'est-ce qu'un acide ? Qu'est-ce qu'une base ?

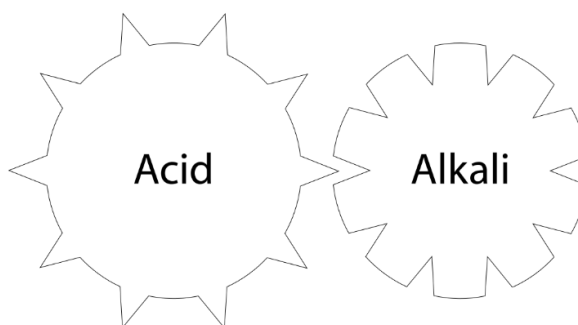
1.1. Historique

Le premier instrument d'analyse chimique était la langue ! Depuis l'Antiquité, on a ainsi nommé *acides* toute une classe de composés parce qu'ils avaient un goût aigre (en latin *acidus* = aigre). Le terme d'« alcali » dérive de l'arabe *al-cali*, cendres des plantes.

Plus tard on a cherché à comprendre pourquoi les acides pouvaient être irritants et corrosifs. Nicolas Lemery, par exemple, a développé une théorie selon laquelle les acides étaient constitués de corpuscules pointus, et les bases de particules poreuses : la neutralisation des acides par les bases trouve ainsi une explication simple.



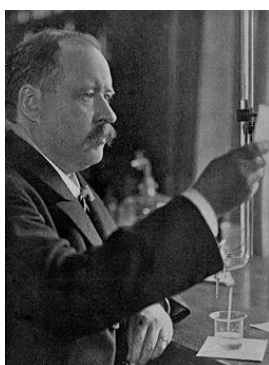
Nicolas Lemery (1645-1715)
L'un des premiers enseignants de chimie !



Conception corpusculaire / mécaniste de l'action chimique : les acides sont des particules pointues et les bases sont des particules comportant des pores.

Pour Lavoisier, un acide était une substance chimique qui contenait l'élément oxygène (oxy-gène = générateur d'acide).

En 1887, le chimiste suédois Svante Arrhenius postule que lorsqu'on dissout un électrolyte, il se dissocie en ions capables de se déplacer indépendamment les uns des autres. Cette théorie est très contestée, mais Arrhenius sera rejoint par les chimistes van't Hoff et Ostwald qui fonderont un courant : l'école ioniste. Une nouvelle manière d'interpréter les transformations aqueuses devient permise ... ainsi qu'une définition des acides et des bases, par Ostwald en 1903.



Svante Arrhenius
(1859-1927)



Jacobus van't Hoff
(1852-1911)



Wilhelm Ostwald
(1853-1932)

1.2. Acidité selon Bronsted (1923)

En 1923, Johannes Bronsted (1879-1947) définit un acide comme un donneur de proton et une base comme un accepteur de proton. Chaque acide a donc une base conjuguée et inversement. Universellement reconnue, cette théorie a permis une représentation d'une grande clarté des phénomènes acidobasiques en solution.

DEFINITIONS

Un **acide** est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons H^+ .

Une **base** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons H^+ .

A chaque acide correspond toujours une base conjuguée. On parle de **couples acido-basiques**.

A VOUS DE JOUER

Indiquer les bases conjuguées des acides suivants :

HCOOH/

NH_4^+ /

C_6H_5COOH /

H_2CO_3 /

HCO_3^- /

H_2O /

Indiquer les acides conjugués des bases suivantes :

/ CH_3NH_2

/ CH_3COO^-

/ CH_3O^-

/ NH_3

/ NH_2OH

Remarques :

- Certaines espèces chimiques sont dites **amphotères** (amphotère est un adjectif, le nom correspondant est **ampholyte**) : elles sont susceptibles de libérer un proton, et en même temps de céder un proton : elles présentent à la fois un caractère acide et un caractère basique.
L'eau est un ampholyte car elle intervient dans les deux couples suivants : H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- .
- Certaines espèces chimiques sont susceptibles de libérer plusieurs protons : il s'agit de **polyacides** (on parle par exemple de diacides, triacides, etc.).
- Certaines espèces chimiques sont susceptibles de capter plusieurs protons : il s'agit de **polybases**.

A VOUS DE JOUER

Donner un exemple de diacide :

Donner un exemple de triacide :

Donner un exemple de dibase :

1.3. pH d'une solution aqueuse

Le pH d'une solution aqueuse permet d'évaluer la teneur d'une solution en ions H_3O^+ .

En général, l'ion hydronium H_3O^+ sera noté H^+_{aq}

Sa véritable définition fait intervenir le concept d'**activité (définition plus bas)**, qui correspond à une « concentration effective ». Nous retiendrons que pour les faibles concentrations, il est possible d'assimiler activité et concentration.

DEFINITION

$$pH = -\log(a_{H^+_{aq}})$$

pour $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} < [H^+_{aq}] < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

$$pH = -\log [H^+_{aq}] \Leftrightarrow [H^+_{aq}] = 10^{-pH}$$

Avec combien de chiffres significatifs exprimer le pH ?

Une variation de 0,1 unité de pH correspond à un écart de 26 % sur la concentration en ions H_3O^+ , une variation de 0,01 unité de pH correspond à un écart de 2,3 % sur la concentration en ions H_3O^+ . Il est donc préférable d'exprimer un pH avec **2 chiffres après la virgule**.

Comment mesurer le pH ?

- Le papier pH : une méthode simple, rapide ... mais peu précise.
- Le pH-mètre, relié à une sonde pH-métrique : on mesure en réalité **une différence de potentiel**, au moyen d'**électrodes**. Cette différence de potentiel est liée pH par une relation affine.

La sonde pH-métrique, reliée au pH-mètre, est constituée de deux électrodes :

- Une électrode de mesure : l'**électrode de verre**, dont le potentiel dépend du pH. Cette électrode est constituée d'un tube de verre, terminé à son extrémité par une boule, d'épaisseur de l'ordre de 0.1 mm.
Attention lorsqu' on manipule cette électrode !
- Une électrode de référence : généralement l'**électrode au calomel saturé (ECS)**, dont le potentiel est constant.

*Rq : on utilise généralement des **électrodes combinées**, c'est-à-dire des électrodes « doubles » qui réunissent dans un seul objet l'électrode indicatrice et l'électrode de référence.*

La différence de potentiel mesurée est liée au pH par une fonction affine :

$$\Delta E = E_{\text{verre}} - E_{\text{ECS}} = a \times \text{pH} + b$$

L'étalonnage du pH-mètre permet de déterminer a et b . On utilise deux solutions étalon (solutions tampons), de pH connus. On commence généralement par une solution de pH 7 pour déterminer b puis une solution dont le pH est de préférence proche de celui de la solution à analyser, pour déterminer la pente a .

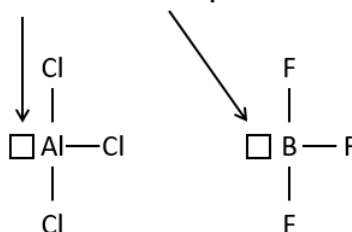
1.4. Acidité selon Lewis (1923)

En 1923, c'est-à-dire en même temps que Bronsted, Gilbert Newton Lewis (1875-1946) propose une autre théorie de l'acidité. Il définit un acide comme un **accepteur de doublet électronique** (les atomes ou les ions correspondant possèdent une lacune électronique ou une case quantique vide), et une base comme un **donneur de doublet électronique** (sous forme de doublet non liant).

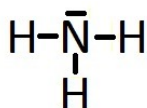
EXEMPLES

AlCl_3 et BF_3 sont des acides de Lewis car ces molécules possèdent des lacunes électroniques :

Lacunes électroniques



NH_3 est une base de Lewis en raison du doublet non liant porté par l'atome d'azote :

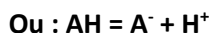
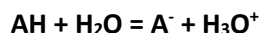


La théorie de Lewis n'est pas en contradiction, ni en concurrence avec celle de Bronsted. C'est une autre façon de modéliser les réactions.

2. Force des acides et des bases. Notion de pK_a .

2.1. Comment quantifier la force des acides et des bases

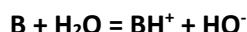
La notion de force des acides et des bases est directement liée au solvant utilisé. Nous nous limitons ici au cas des solutions aqueuses. Nous considérerons ainsi la réaction de leur dissociation dans l'eau. Dans le cas des acides :



Si cette réaction est **quantitative** (on peut la considérer comme totale), on dit que AH est un **acide fort**.

Si elle est **équilibrée**, on dit que AH est un **acide faible**.

Les mêmes notions peuvent être facilement transposées aux bases. De la même manière qu'un acide est susceptible de céder à l'eau un proton, une base peut lui arracher un proton pour créer des ions hydroxyde HO^- :



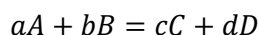
Si cette réaction est **quantitative**, on dit que B est une **base forte**.

Si elle est **équilibrée**, on dit que B est une **base faible**.

Pour pouvoir quantifier la force des acides et des bases, nous allons introduire la notion générale (elle s'applique à tout type de transformation chimique) de **constante d'équilibre**.

2.2. Equilibre chimique, constante d'équilibre

En toute rigueur, toute réaction est un équilibre. C'est par un choix arbitraire que l'on a décidé que certaines d'entre elles pouvaient être considérées comme totales ou quantitatives. Expliquons. Soit la transformation chimique modélisée par la réaction suivante :



Une telle réaction peut être réalisée dans le sens direct (formation de C et D) ou dans le sens inverse (formation de A et B) en fonction de la composition du système à un instant donné. Pour préciser cela, on utilise les concepts d'activité et de quotient de réaction.

Activité et quotient de réaction

Pour la réaction écrite ci-dessus, le **quotient de réaction** noté Q est défini par :

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

Où $a(A)$, $a(B)$, $a(C)$ et $a(D)$ sont appelées **activités** des substances A , B , C et D . L'activité est un concept qui a d'abord été introduit par le chimiste français Claude Louis Berthollet vers 1801 pour traduire l'aptitude d'une substance à réagir, à modifier les autres substances dans son voisinage. Il a été ensuite précisé par les développements de la thermodynamique chimique au XIXe siècle, nous y reviendrons ultérieurement. Pour l'instant nous utiliserons cette définition :

DEFINITION

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 physique de l'espèce considérée :

- Pour le solvant, c'est-à-dire l'eau dans les solutions aqueuses : $a(H_2O) = 1,00$
- Pour un soluté X en solution diluée (concentration inférieure à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) :

$$a(X) = [X]/c^0$$

Où $c^0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[X]$ la concentration du soluté exprimée en mol.L^{-1} . Ce rapport a simplement pour but d'obtenir la valeur de la concentration sans son unité ! Il est très fréquent que le terme c^0 ne soit pas mentionné dans les expressions mathématiques que nous verrons plus loin. Dans ce cas, ne pas oublier que les concentrations s'expriment nécessairement en mol.L^{-1} .

- Pour un gaz X supposé parfait :

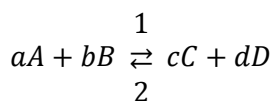
$$a(X) = P(x)/P^0$$

Où P^0 est la pression standard de référence : $P^0 = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $P(x)$ la pression partielle du gaz X exprimée dans la même unité que P^0 .

- Pour un solide X ou un liquide X seuls dans leur phase, c'est-à-dire purs : $a(X) = 1,00$

Constante d'équilibre et évolution d'un système chimique

Pour rendre le raisonnement plus simple, nous allons représenter l'équilibre précédent par une double flèche :



La double flèche signifie que la transformation est un équilibre. Dans un premier temps, gardons en tête que la plupart des transformations chimiques sont équilibrées : il existe des exceptions notables où on est nécessairement hors équilibre, nous verrons cela plus tard avec les exemples des réactions en milieu hétérogène (exemple : la précipitation, ou certaines réactions impliquant un dégagement gazeux comme la combustion). Par conséquent, lorsqu'on qualifie une réaction de totale, c'est bien souvent par une convention de langage, et une approximation qui permet de simplifier l'étude mathématique. Nous détaillons cela plus bas.

Qu'est-ce qu'un équilibre ? Autrement dit que signifie la représentation ci-dessus ?

1. La transformation est **renversible** : selon les conditions initiales, elle peut se produire dans le sens 1 (sens direct) ou le sens 2 (sens inverse). Par exemple, si au départ on est uniquement en présence de A et B , le système évoluera spontanément dans le sens 1 ; si on est uniquement en présence de C et D , il évoluera dans le sens 2. Par ailleurs, si la réaction s'est effectuée dans un sens, il est possible en modifiant les conditions opératoires (la température par exemple) de provoquer une réaction dans le sens opposé.
2. La transformation est **incomplète** : quel que soit le système de départ, aucun des réactifs (ou des produits, par convention placés à droite) n'est entièrement consommé. L'état final est un mélange de composition déterminée de A , B , C et D .
3. Cet état final, appelé **état d'équilibre**, est théoriquement atteint au bout d'un temps infini. Dans la pratique, on considèrera l'équilibre atteint lorsque la composition reste sensiblement la même au cours du temps. Par ailleurs, il faut bien noter que l'équilibre est **dynamique** : au niveau microscopique, les transformations 1 et 2 s'effectuent **simultanément** et à la **même vitesse**.

L'état d'équilibre est caractérisé par une composition déterminée, **indépendante des conditions initiales**, et ainsi définie par une valeur particulière du quotient de réaction : il s'agit de la **constante d'équilibre**.

DEFINITION

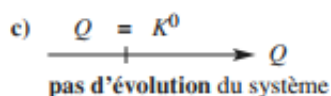
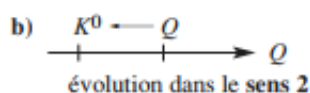
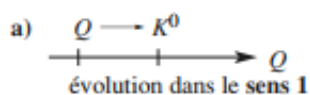
Tout système chimique évolue de manière à atteindre l'équilibre. Cela signifie que le quotient de réaction Q tend vers une valeur appelée **constante d'équilibre**, notée $K^0(T)$, qui ne dépend que de la température :

$$Q_{eq} = K^0(T)$$

Comme le quotient de réaction, la constante d'équilibre est une grandeur sans dimension.

Nous disposons désormais d'un critère clair pour prévoir l'évolution d'un système chimique :

- $Q < K^0$: le système évolue dans le sens 1 (sens direct)
- $Q > K^0$: le système évolue dans le sens 2 (sens inverse)
- $Q = K^0$: le système est à l'équilibre, il n'y a pas d'évolution.



Evolution spontanée d'un système

2.3. Réaction quantitative ou équilibrée ?

En réalité, il ne suffit pas d'avoir $K > 1$ pour qu'une réaction puisse être considérée comme **quantitative**, c'est-à-dire quasi-totale. Pour cela on estime généralement que K doit être supérieur à 10^4 . A l'inverse, si K est très petit par rapport à 1 (i.e. $K < 10^{-4}$) on estime que la réaction est **très peu avancée**, ce qui revient à dire qu'en pratique elle ne se produit pas.

A RETENIR

$K < 10^{-4}$: réaction très peu avancée (elle ne se produit pas).

$10^{-4} < K < 10^4$: réaction équilibrée.

$K > 10^4$: réaction quantitative (on peut la considérer comme totale).

2.4. Suivi de la transformation : bilan de matière et avancement

Le tableau d'avancement est un moyen d'étudier l'évolution des quantités de matière de chaque espèce au cours de leur transformation. Pour cela, on utilise la notion d'avancement, qui permet de quantifier cette évolution. Dans l'équilibre précédent, supposons qu'une certaine quantité de A soit consommée : $\Delta n_A < 0$. L'équation bilan modélisant la transformation indique que la stœchiométrie doit être respectée :

$$-\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_C}{c} = \frac{\Delta n_D}{d}$$

Chaque terme de l'égalité correspond donc à une seule et même grandeur, homogène à une quantité de matière (donc exprimée en mol) et appelée **avancement** ξ (lettre grecque « ksi »).

DEFINITION

Soit un équilibre chimique, noté de la manière générale suivante :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

Dans cette écriture ν_i est le nombre stœchiométrique algébrique :

- $\nu_i > 0$ si B_i est un **produit** de la réaction
- $\nu_i < 0$ si B_i est un **réactif** de la réaction

L'**avancement** de la réaction est une grandeur indépendante de B_i qui caractérise l'évolution du système étudié :

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

On remarque que :

- $\xi > 0$ si la transformation a lieu dans le sens direct
- $\xi < 0$ si la transformation a lieu dans le sens inverse

L'étude de l'évolution d'un équilibre se fait ainsi à l'aide d'un tableau d'avancement, qui permet de faire le bilan des quantités de matière initiales et des quantités de matière correspondant à un avancement ξ , généralement celui qui correspond à l'état final, l'équilibre. Voici le tableau d'avancement correspondant notre équilibre, sachant qu'il peut correspondre à une évolution dans le sens direct ($\xi > 0$) ou le sens inverse ($\xi < 0$) :

Réaction	aA	+	bB	=	cC	+	dD
Etat initial	n_{A0}		n_{B0}		n_{C0}		n_{D0}
Etat final	$n_{A0} - a\xi$		$n_{B0} - b\xi$		$n_{C0} + c\xi$		$n_{D0} + d\xi$

2.5. Constante d'acidité K_a

La notion de K_a fournit un critère pour évaluer la force d'un acide. Il s'agit de la constante d'équilibre associée à la dissociation d'un acide dans l'eau. Cette « constante » dépend en réalité de la température, elle est sans unité et est appelée **constante d'acidité** :

Dissociation de l'acide :

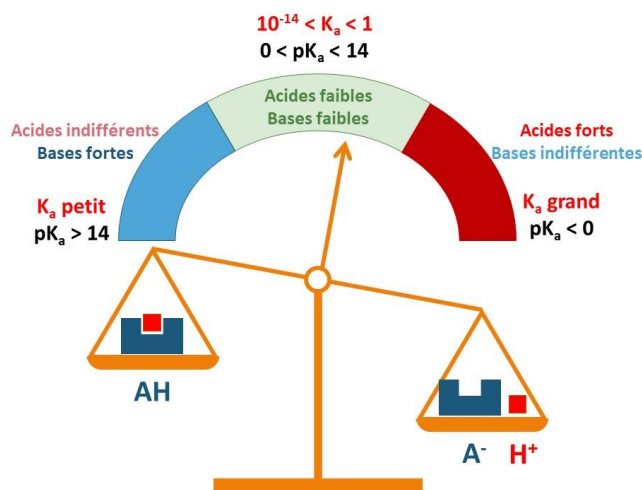
$$AH = A^- + H_{aq}^+$$

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_{aq}^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

$$pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

Rq 1 : l'eau n'apparaît pas dans l'expression de la constante d'acidité (l'activité du solvant vaut 1).

Rq 2 : pour alléger l'écriture, nous n'écrivons pas la concentration c^0 dans la constante d'équilibre.



A RETENIR

Un acide sera d'autant plus fort que le pK_a du couple est petit.
Une base sera d'autant plus forte que le pK_a du couple est grand.

De manière analogue, lors de la mise en solution d'une base faible, $A^-(aq) + H_2O(l) = AH(aq) + HO^-(aq)$, la **constante de basicité** s'écrit : $K_b = \frac{[AH]_{eq} \times [HO^-]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$; $pK_b = -\log K_b \Leftrightarrow K_b = 10^{-pK_b}$

A VOUS DE JOUER

Déterminer une relation entre K_a , K_b et K_e puis pK_a , pK_b et pK_e

2.6. Acides forts et bases fortes

Expérience :

On mesure le pH de trois solutions : HCl, HNO₃, HClO₄ de même concentration (0,01 mol/L). Le pH obtenu est le même : pH = .

L'eau ne permet pas de différencier ces acides, qui n'ont pourtant pas la même force. Les pK_a des couples correspondant sont en effet différents :

Couple acide / base	pK _a
HCl / Cl ⁻	-3
HNO ₃ / NO ₃ ⁻	-1
HClO ₄ / ClO ₄ ⁻	-7

Les acides dont le pK_a est inférieur à 1 se dissocient totalement dans l'eau, et conduisent donc au même pH.

A VOUS DE JOUER

En prenant pour exemple l'acide chlorhydrique, réaliser un tableau d'avancement :

Déduire des résultats expérimentaux le % de dissociation de l'acide :

A partir de la constante d'équilibre, déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.

Conclusion ?

Quelle concentration d'acide sulfurique donnerait le même pH ?

On définit l'avancement volumique par la grandeur $x = \xi/V$; réaliser un tableau d'avancement volumique. Le pH obtenu était-il prévisible ?

A l'inverse, si l'on dissout dans l'eau la base conjuguée de ces acides, on ne constate pas de variation de pH. Ces bases sont dites **indifférentes**.

De la même manière, on pourrait montrer que les bases dont le pK_a est supérieur à 14 se dissocient totalement dans l'eau. Les acides conjugués de ces bases ne modifient pas le pH et sont dits indifférents.

A RETENIR

$pK_a < 0$: L'acide est fort, la base est indifférente (dans l'eau).

$pK_a > 14$: La base est forte, l'acide est indifférent (dans l'eau).

2.7. Acides faibles et bases faibles

Expérience :

On mesure le pH de trois solutions : CH_3COOH , HClO , NH_4^+ de même concentration (0,01 mol/L). Les pH obtenus sont différents, et inférieurs aux pH obtenus avec les acides forts.

Couple acide / base	pK_a
$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	4,8
$\text{HClO} / \text{ClO}^-$	8
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	9,25

La dissociation, cette fois, n'est pas totale. Seule une fraction de l'acide dissout conduit à la production d'ions H_3O^+ .

A VOUS DE JOUER

En prenant pour exemple l'acide acétique, réaliser un bilan de matière (sous forme de tableau d'avancement volumique) :

En déduire le % de dissociation de l'acide :

Le % de dissociation de l'acide hypochloreux et de l'ammonium est-il plus grand ou plus petit que celui de l'acide acétique ?

Dans un litre d'eau, on dissout 0,1 mole d'acétate de sodium (CH_3COONa) et 10^{-5} mol d'acide acétique. Quelle transformation va se produire ? Réaliser un tableau d'avancement et déterminer les concentrations des espèces en présence à l'état final.

$0 < pK_a < 14$: L'acide est faible, la base est faible.

2.8. En résumé ...

Compléter l'annexe 1, « Classification des acides et des bases ».

2.9. Rôle du solvant : nivellement ou différenciation

Les acides forts dans l'eau correspondent à des $pK_a < 0$. Ils se comportent alors de la même façon, on ne peut pas les différencier : on dit que ces acides sont **nivelés** par le solvant. De même, les bases fortes dans l'eau correspondent à des $pK_a > 14$. Elles sont également nivelées par l'eau.

En revanche, les acides et les bases faibles ne se comportent pas de la même façon dans l'eau. Elles sont **différenciées** par le solvant.

Comment faire pour différencier les acides forts ? Comment a-t-on pu déterminer des pK_a négatifs ?

Pour différencier les acides forts dans l'eau (c'est-à-dire plus forts que H_3O^+) il faut choisir un solvant moins basique que l'eau, par exemple le méthanol (le pK_a du couple $CH_3OH_2^+ / CH_3OH$ vaut -2,2). Dans le méthanol, HCl et HNO_3 sont des acides faibles, et sont ainsi différenciés. Inversement, un solvant plus basique que l'eau nivellera davantage les acides.

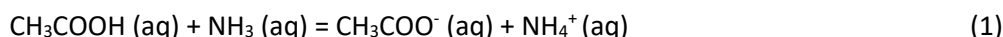
Les mêmes raisonnements peuvent être tenus avec le nivellement et la différenciation des bases, selon que le solvant est plus ou moins acide que l'eau.

3. Réactions acido-basiques

Une réaction acido-basique correspond à un échange de proton entre un acide et une base. Seulement cet échange n'est pas toujours possible. Les constantes d'acidité permettent précisément de prévoir la **possibilité** des réactions acido-basiques, et même leur **caractère total ou équilibré**.

3.1. Prévision du sens de réaction

Je mets en présence un acide et une base, par exemple l'ammoniac NH_3 et l'acide éthanóïque CH_3COOH . Y a-t-il réaction ? Autrement dit, on examine la possibilité de la transformation chimique suivante :



Pour cela il faut donc considérer deux couples acides base :

	Acides	pK_a	Bases	
		↓		
	CH_3COOH	4,8	CH_3COO^-	
		↓		
	NH_4^+	9,2	NH_3	
		↓		

Acides de force croissante ↑ ↓ Bases de force croissante

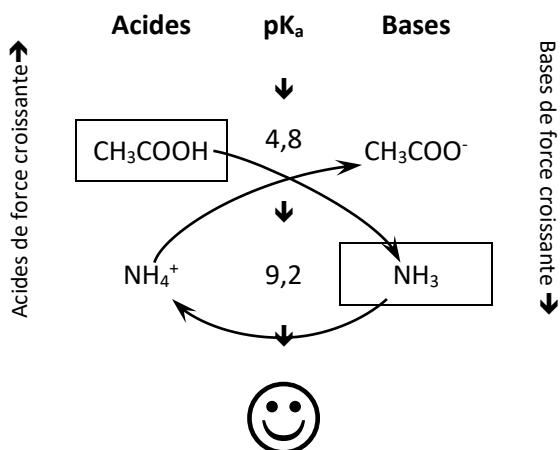
Calculons la constante d'équilibre associée à la réaction (1) :

$$K = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+]}{[CH_3COOH] \cdot [NH_3]}$$

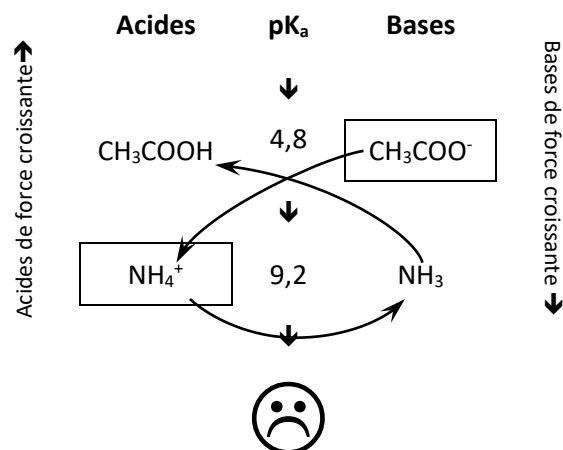
A VOUS DE JOUER

Exprimer la constante K en fonction des K_a des couples en présence, que l'on notera K_{a1} pour l'acide éthanóïque et K_{a2} pour l'ammoniac.
En déduire si l'équilibre (1) tel qu'il est écrit est en faveur des réactifs ou des produits.

Des considérations précédentes, il est possible de déduire une « règle du gamma » pour les réactions acido-basiques. Selon les espèces en présence, on pourra prévoir la possibilité de la réaction. Sur le graphique ci-dessous, les espèces en présence sont encadrées :



Le gamma $\nearrow$ doit être dans le « bon sens » : il part en haut à gauche pour aller en bas à droite.
Dans ce cas $K > 1$: la réaction est en faveur des produits.



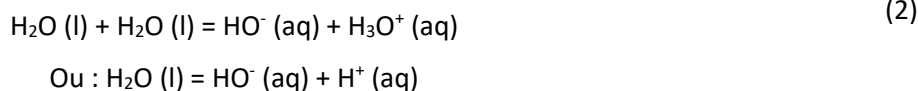
Le gamma n'est pas dans le bon sens.
Dans ce cas $K < 1$: la réaction est en faveur des réactifs.

ATTENTION

Les raisonnements graphiques sont ici basés sur une échelle des pK_a orientée **vers le bas**.

3.2. Autoprotolyse de l'eau

L'eau pure existe-t-elle ? En réalité, il existe toujours dans l'eau des ions H_3O^+ et HO^- . L'eau jouant à la fois le rôle d'acide et de base, elle réagit avec elle-même selon la réaction suivante, appelée **autoprotolyse** :



Les pK_a des couples $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ sont respectivement 0 et 14. Par conséquent la constante d'équilibre associée à la réaction (2) est la suivante :

$$K_e = [\text{HO}^-]_{eq} \times [\text{H}_{aq}^+] = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

*Rq : la constante K_e est appelée **produit ionique de l'eau**. Sa valeur numérique dépend de la température. En milieu aqueux, cette relation est toujours vérifiée, si bien qu'il est facile de connaître la concentration en ions hydroxyde, connaissant le pH d'une solution.*

A VOUS DE JOUER

Déterminer la concentration en ions hydronium H^+ dans une solution de soude de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

En déduire le pH de cette solution :

4. Diagrammes de prédominance et de distribution

4.1. Cas des monoacides et monobases

Soit un couple acide faible / base faible, par exemple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ dont le pK_a vaut 4,8. A un pH donné, quelle est l'espèce qui prédomine (qui a la plus forte concentration) : CH_3COOH ou CH_3COO^- ? Pour répondre, il suffit de reprendre la définition de la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$$

Par conséquent :

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$$

On en déduit la formule suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} = 4,8 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$$

Conséquence :

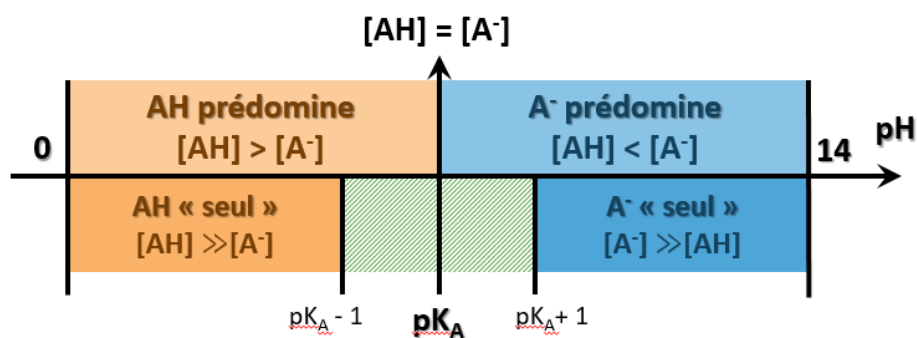
- Si $\text{pH} = 4,8$ alors $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$: aucune espèce ne prédomine.
- Si $\text{pH} < 4,8$ alors $[\text{CH}_3\text{COOH}] > [\text{CH}_3\text{COO}^-]$: la forme acide prédomine.
- Si $\text{pH} > 4,8$ alors $[\text{CH}_3\text{COOH}] < [\text{CH}_3\text{COO}^-]$: la forme basique prédomine.

On peut généraliser pour tout couple acide faible / base faible :

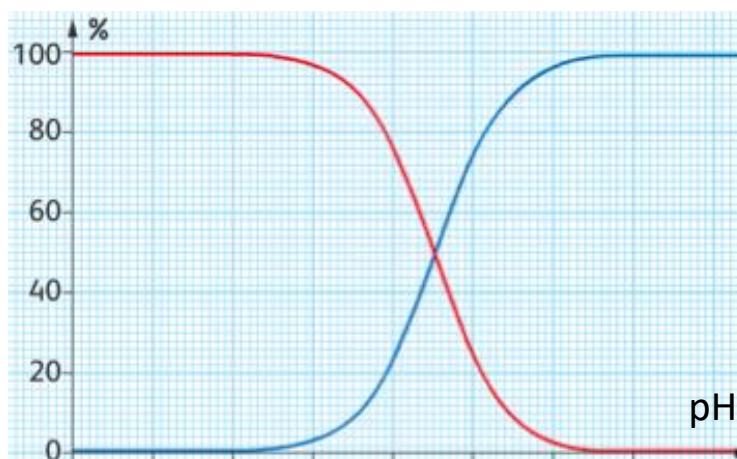
A RETENIR

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \quad (3)$$

Et en suivant le même raisonnement que pour l'acide acétique, on en déduit le diagramme de prédominance suivant :



Les diagrammes de distribution permettent de quantifier plus précisément les fractions molaires des espèces, à partir de l'équation (3). Ainsi, pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ on obtient le diagramme suivant :



A VOUS DE JOUER

Placer le pK_a sur le diagramme. Quel est le pourcentage respectif de chaque espèce conjuguée lorsque le pH est égal au pK_a ?

Quelle est l'espèce conjuguée dont le pourcentage en solution est représenté par la courbe bleue ? Justifier.

Quel est le pourcentage respectif de chaque espèce conjuguée pour un pH de 4 ?

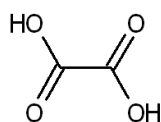
Application des diagrammes de prédominance aux indicateurs colorés acido-basiques

Les indicateurs colorés acido-basiques correspondent à des formes acides et basiques ayant des couleurs différentes. On peut noter le couple HIn/In^- .

Indicateur coloré	Teinte pour $pH < pH_1$	Zone de virage $pH_1 - pH_2$	pK_A	Teinte pour $pH > pH_2$
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	3,7	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 - 5,4	4,7	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 - 6,3	5,1	Jaune
Bleu de bromothymol (B.B.T.)	Jaune	6,0 - 7,6	7,0	Bleu
Phénolphthaléine	Incolore	8,2 - 10,0	9,4	Rose-violet

4.2. Cas des polyacides et polybases

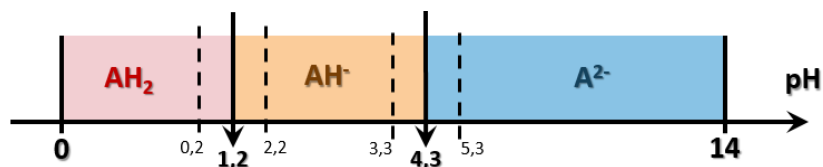
L'acide oxalique est un diacide dont la formule figure ci-dessous :



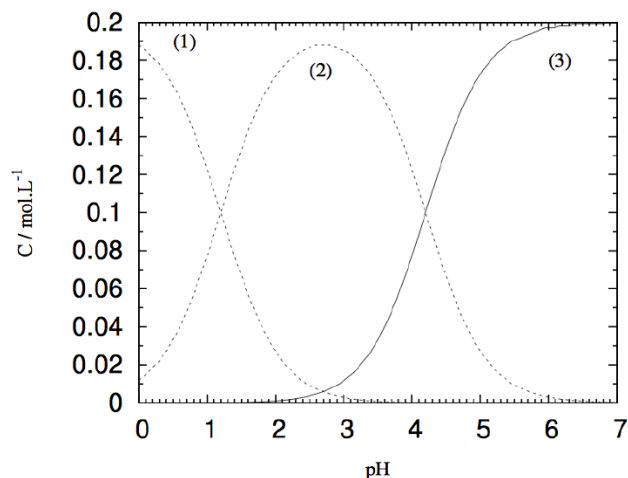
Cet acide est susceptible de céder deux protons : c'est donc un **diacide**. On peut ainsi le noter AH_2 et les deux couples à considérer sont les suivants :



Les diagrammes de prédominance et de distribution font donc intervenir 3 zones :



Le diagramme de distribution est le suivant. Ici, la courbe est donnée en concentration molaire, pour une concentration totale en espèce égale à $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$.



A VOUS DE JOUER

Attribuer à chaque courbe l'espèce qui lui correspond.

Quelles sont les concentrations respectives de chaque espèce à $\text{pH}=5$?

Quelle est la répartition molaire (en %) des différentes espèces à $\text{pH}=2,7$?

5. Calculs de pH

La méthode de la réaction prépondérante, méthode générale pour déterminer la composition d'une solution aqueuse, est traitée en **annexe 2**.

L'application de cette méthode au calcul de pH est traitée en **annexe 3**.

6. Titrages acido-basiques

6.1. Dosage d'un acide fort par une base forte

Réaction support du titrage

DEFINITIONS : DOSAGE OU TITRAGE ?

Doser une espèce chimique c'est déterminer sa concentration dans une solution donnée. Exemple : dosage spectrophotométrique.

Titre une espèce chimique c'est la doser par un moyen particulier : on fait réagir cette espèce avec un réactif, dit **réactif titrant**. La réaction est dite **réaction support du titrage**.

La réaction support d'un titrage doit vérifier plusieurs conditions :

- Elle doit être **totale** ($K > 10^4$)
- Elle doit être **rapide** (l'état d'équilibre doit être atteint en quelques secondes après chaque ajout de titrant).
- Elle doit être **univoque**, c'est-à-dire non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents.

A VOUS DE JOUER

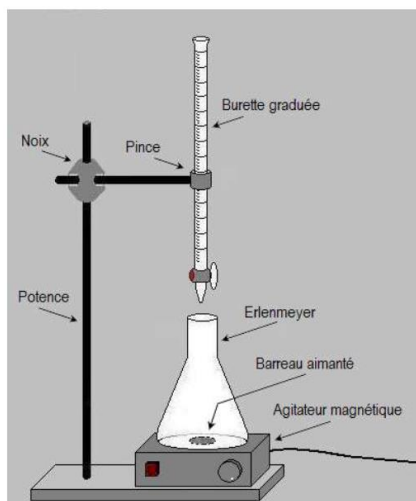
Dans le cas du titrage d'un acide fort par une base forte, la réaction support est :

Sa constante d'équilibre à 25 °C vaut : $K =$

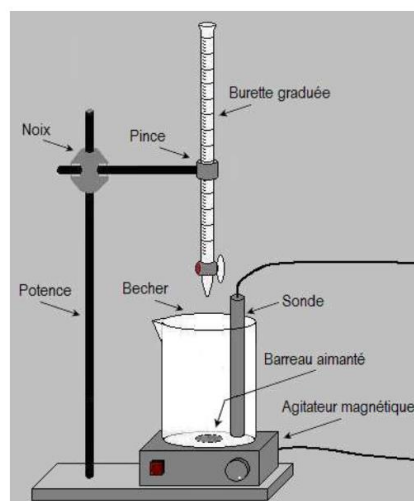
Montages expérimentaux et détection de l'équivalence

Plusieurs méthodes permettent de réaliser un titrage acido-basique :

- Méthode non instrumentale : utilisation d'un indicateur coloré ;
- Méthodes instrumentales : pH-métrie (graphe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$), conductimétrie (graphe $G = f(V_{\text{titrant}})$)



Dosage colorimétrique (ajouter une feuille blanche entre l'erlenmeyer et l'agitateur)

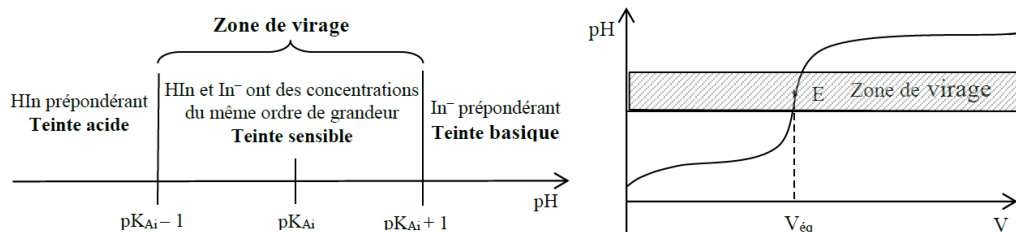


Dosage instrumentalisé (pH, conductivité)

▪ Méthode non instrumentale : utilisation d'un indicateur de fin de réaction

Un indicateur de fin de réaction est constitué par un **couple acide faible/base faible** (molécules organiques) noté HIn/In^- dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. La zone de virage de l'indicateur de fin de réaction doit se situer dans le saut de pH. La pente de la courbe au niveau du saut de pH doit être assez importante pour pouvoir utiliser un indicateur de fin de réaction. L'indicateur de fin de réaction étant une espèce acido-basique, il perturbe le dosage. Pour que la perturbation soit négligeable, il est nécessaire d'en introduire une **petite quantité** (quelques gouttes).

Rq sur les incertitudes : L'emploi d'un indicateur coloré introduit une erreur lors de la détection visuelle du changement de couleur. Le changement intervient avec un excès de volume versé (erreur systématique) ; dans le cas de la phénolphthaléine, des études comparatives entre dosage colorimétrique et dosage pH-métrie ont montré que le volume en excès est proche de 0,05 mL.



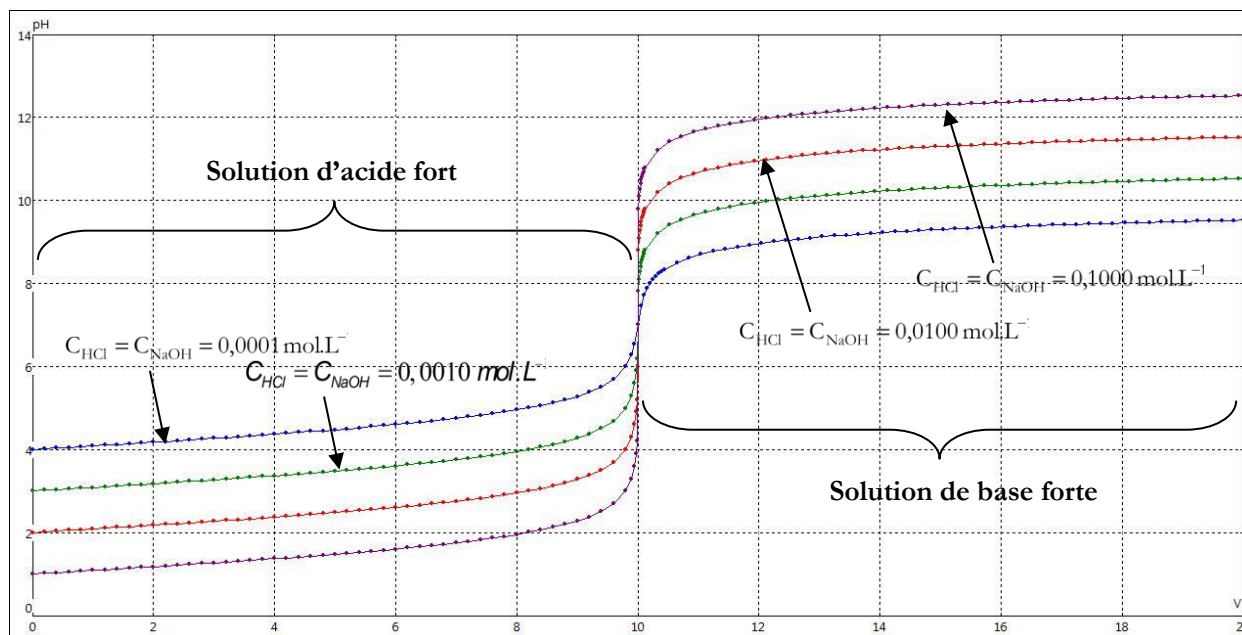
- **Méthode pH-métrique : exploitation du graphe $\text{pH} = f(V)$**

Dilution : Il est nécessaire de diluer la prise d'essai en ajoutant le volume d'eau nécessaire pour immerger les électrodes. Attention : la dilution aura une influence sur la précision du dosage. On voit sur la courbe ci-après que la dilution conduit à une diminution générale des concentrations, ce qui resserre le saut de pH. Par conséquent, la précision de la lecture du volume équivalent diminue. En pratique, il faut donc limiter l'ajout d'eau.

Resserrage des points : tous les 0,5 mL avant l'équivalence et tous les 0,1 mL au voisinage de l'équivalence (1,5 mL avant et 1,5 mL après).

Tracé de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant}})$: tableur ou logiciel d'acquisition (titrateur automatique).

Simulations du dosage de l'acide chlorhydrique ($E = 10 \text{ mL}$) par une solution d'hydroxyde de sodium (soude).



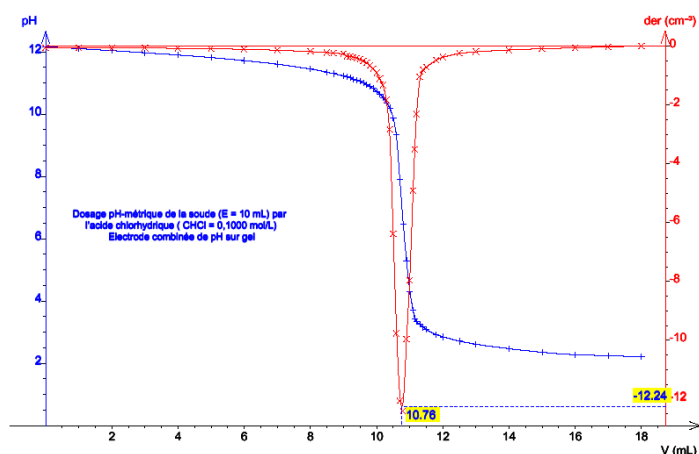
A VOUS DE JOUER

Déterminer la valeur du pH à l'équivalence lors du dosage d'un acide fort par une base forte. Que devient ce pH si on réalise une dilution ?

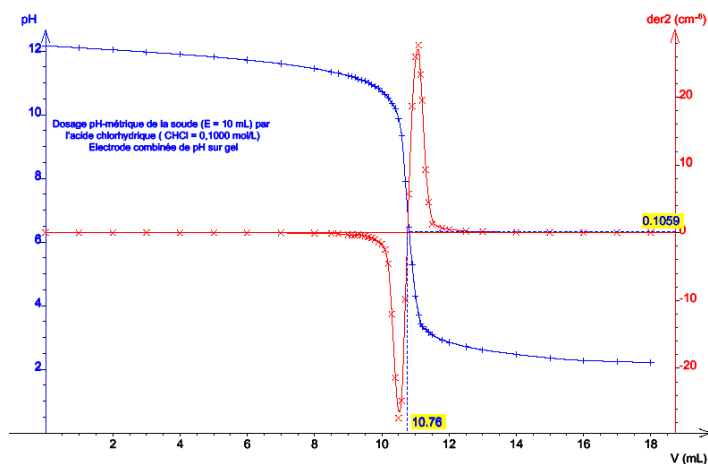
Trouver le volume de soude ajouté à l'équivalence (volume équivalent) revient à déterminer le **point d'inflexion** de la courbe. Pour cela il existe plusieurs méthodes :

Méthode des tangentes : à la main ou à l'aide d'un outil numérique (Excel, Regressi, Latis Pro, etc.).

Méthode de la dérivée : la dérivée passe par un extremum (maximum ou minimum) au point d'inflexion.



Méthode de la dérivée seconde : la dérivée seconde s'annule au point d'inflexion.



- **Méthode conductimétrique** : à voir ultérieurement

6.2. Dosage d'une base forte par un acide fort

Prenons l'exemple du dosage d'une solution d'hydroxyde de potassium (potasse) de concentration molaire $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La prise d'essai est : $E_1 = 10 \text{ mL}$.

A VOUS DE JOUER

Schéma du titrage :

Réaction support :

Constante d'équilibre à 25°C : $K =$

Allure de la courbe pH métrique :

6.3. Dosage d'un acide faible par une base forte

Réaction support du titrage

Prenons l'exemple du dosage de l'acide éthanoïque par la soude.

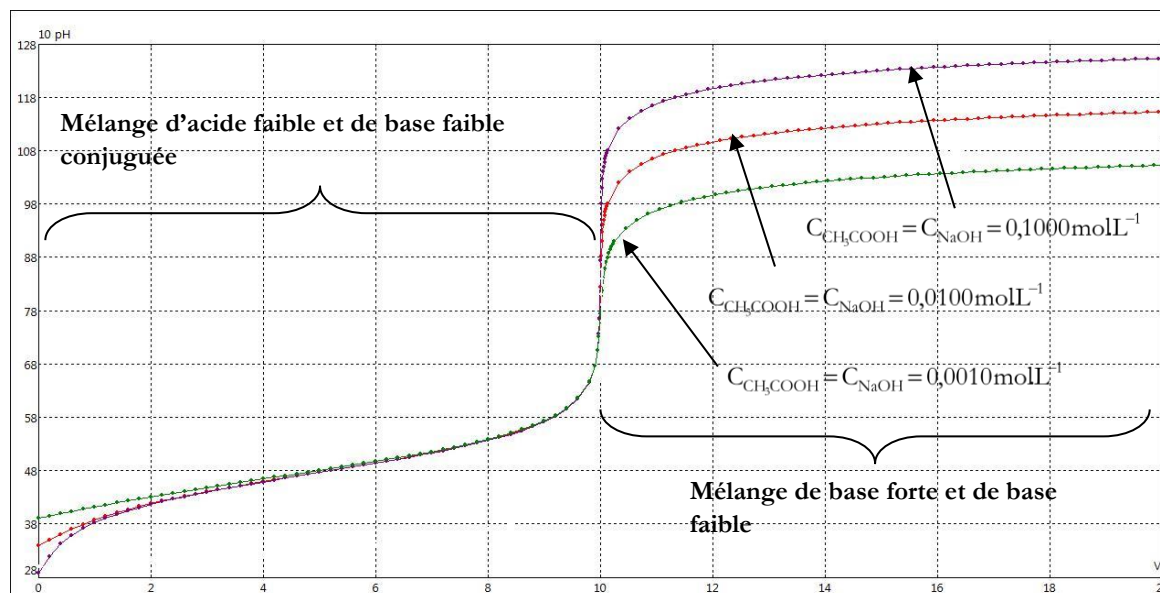
A VOUS DE JOUER

Schéma du titrage :

Réaction support :

Constante d'équilibre à 25 °C : $K =$

Allure de la courbe pH-métrique



A VOUS DE JOUER

Analyse de la courbe du dosage pH-métrique :

- $V = 0$: solution d'acide faible

pH =

- $V < V_{\text{eq}}$: mélange acide faible + base faible conjuguée

pH =

- $V = V_{\text{eq}}$:

pH =

- $V > V_{\text{eq}}$:

pH =

Conclusions :

pH à la demi-équivalence ($V = V_{eq}/2$) :

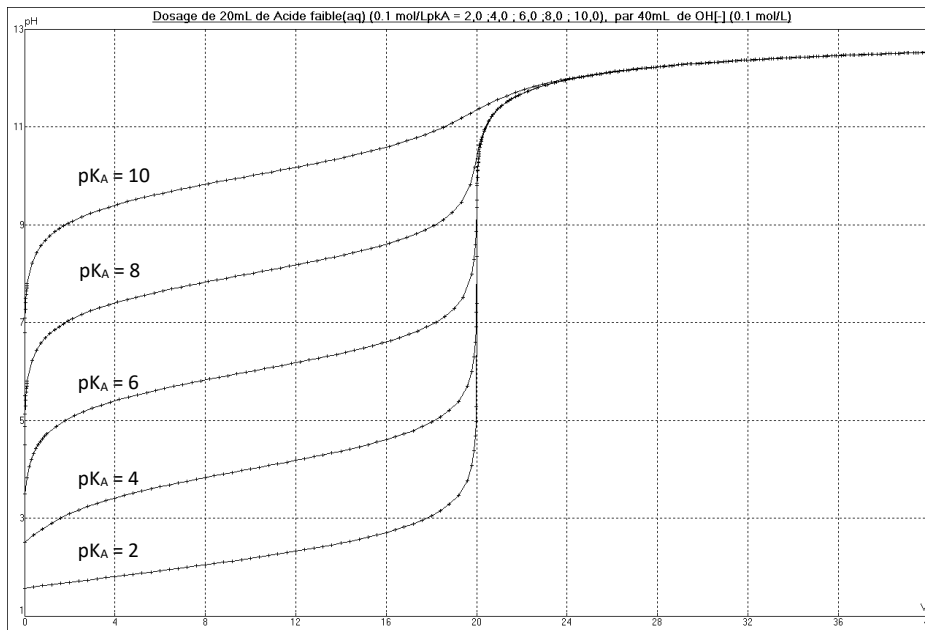
pH à l'équivalence :

Choix de l'indicateur coloré pour une détection visuelle de l'équivalence :

Remarques :

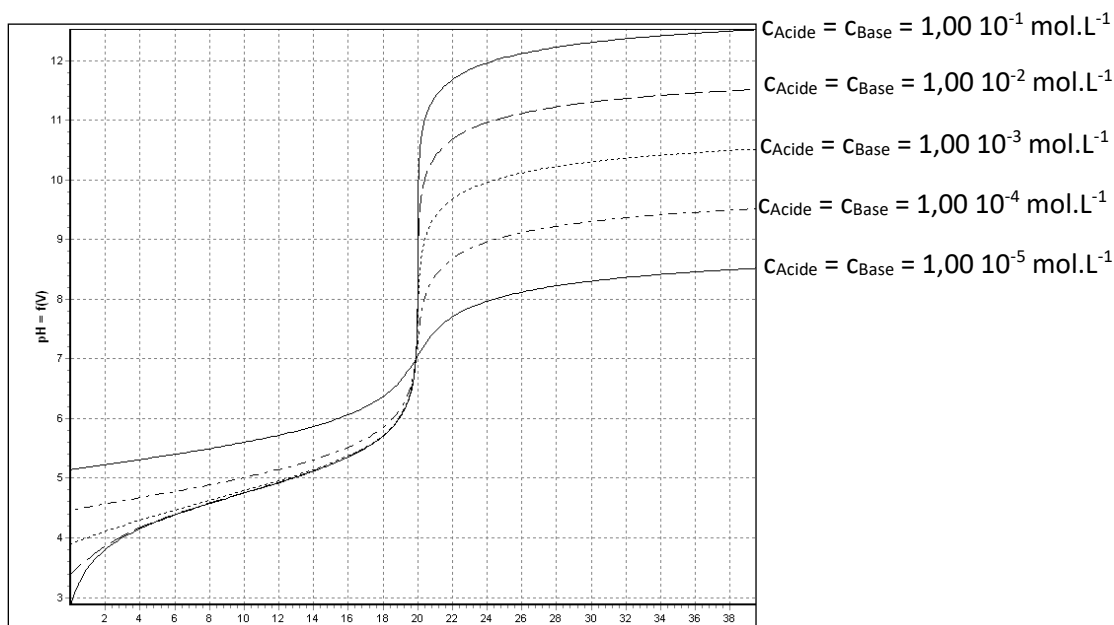
- Influence du pK_A

$E = 20,00 \text{ mL}$ et $c_{AH} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{soudé} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



Le saut de pH diminue à mesure que pK_A augmente (acide faible de moins en moins fort). Il devient inexploitable si $pK_A > 8$.

- Influence de la dilution :



Si les concentrations diminuent le saut de pH est moins important, ce qui affecte la précision du dosage. On remarque par ailleurs qu'un acide faible fortement dilué tend à se comporter comme un acide fort (loi de dilution d'Ostwald). Enfin, on peut remarquer qu'à la demi-équivalence ($V=10 \text{ mL}$) le pH varie très peu par dilution.

6.4. Solutions tampons

DEFINITION

Une solution tampon est une solution qui conserve approximativement le même pH. 3 conditions doivent être vérifiées. Son pH doit peu varier :

1. Par ajout d'acide.
2. Par ajout de base.
3. Par dilution.

A VOUS DE JOUER

pH à la demi-équivalence :

Que peut-on dire des variations de pH :

- Par ajout d'acide :
- Par variation de base :
- Par dilution :

Indiquer 3 manières d'obtenir une solution tampon :

6.5. Dosage d'une base faible par un acide fort

Cf TD

6.6. Dosage d'un polyacide, ou de plusieurs acides

Prenons l'exemple du dosage de l'acide phosphorique H_3PO_4 ($c_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $E_1 = 10 \text{ mL}$) par la soude NaOH ($c_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$). L'acide phosphorique est un triacide dont les pK_A sont :

$$\text{pK}_{A1} = 2,1$$

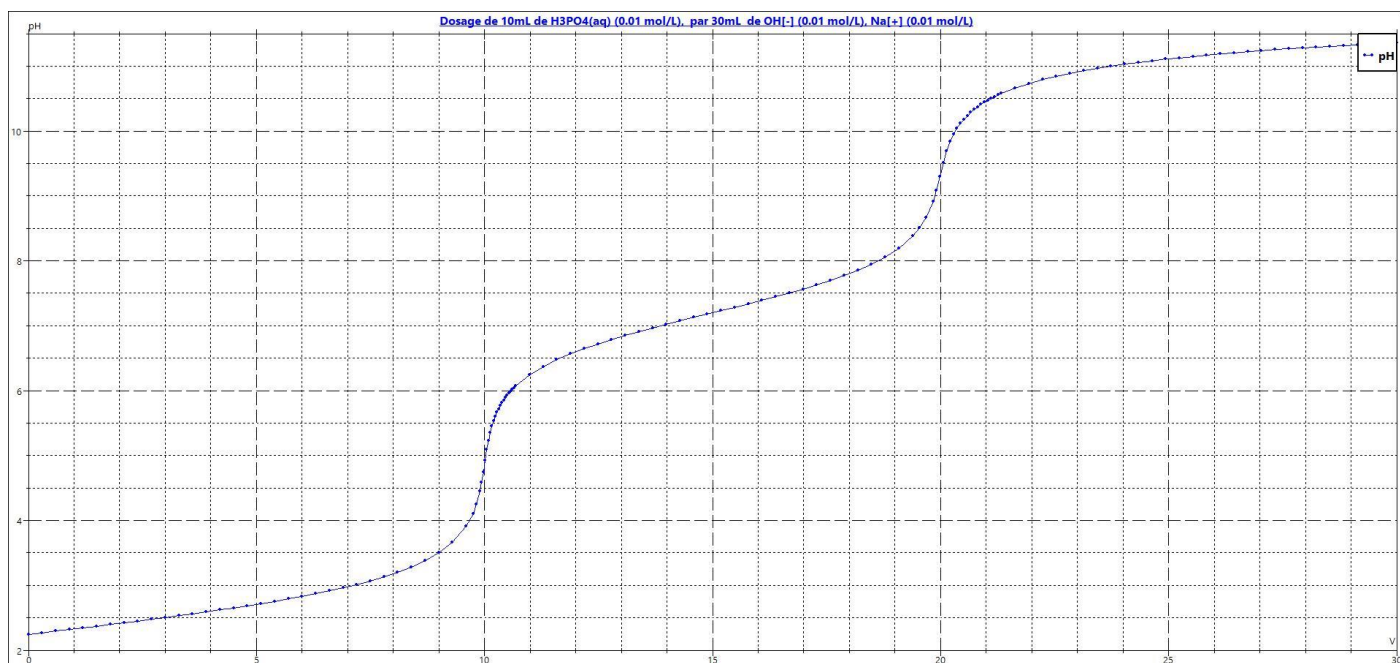
$$\text{pK}_{A2} = 7,2$$

$$\text{pK}_{A3} = 12,3$$

A RETENIR

Soient deux réactions (1) et (2) de constantes d'équilibre respectives K_1 et K_2 ($K_1 > K_2$). Ces réactions seront **successives** si $\frac{K_1}{K_2} > 10^4$. Sinon, elles seront **simultanées**.

Voici la courbe obtenue pour ce dosage à l'aide d'un logiciel de simulation (Dozzaqueux) :



A VOUS DE JOUER

Ecrire les 3 réactions susceptibles de se produire :

Quels sauts de pH seront visibles ?

Les sauts de pH visibles seront-ils successifs ou simultanés ?

Indiquer les points caractéristiques sur la courbe en justifiant :

ANNEXE 1 – CLASSIFICATION DES ACIDES ET DES BASES

