ChC0. Révisions : Description d'un système physico-chimique et de son évolution vers un état final & Réactions acido-basiques

INTRO :

La chimie est une science de la matière et de sa transformation.

Dans ce chapitre, on décrit au niveau macroscopique un système physico-chimique et son évolution. A partir de l'équation de réaction modélisant la transformation chimique et la constante d'équilibre associée, on peut déterminer le sens d'évolution du système et la composition du système à l'état final.

De nombreux développements technologiques (lutte contre la corrosion, traitement des eaux…) reposent sur des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse, que l'on verra ultérieurement. L'influence du milieu est primordiale dans la compréhension et la prévision de ces phénomènes. Le pH fait partie des facteurs d'influence.

Buts de ce chapitre : revoir les « outils » permettant de décrire et de prévoir l'évolution d'un système lors d'une transformation chimique ; revoir le vocabulaire associé aux réactions acido-basiques, utiliser la constante d'acidité K_a pour classer les couples acido-basiques et construire des diagrammes de prédominance, modéliser la transformation chimique par une réaction prépondérante, revoir les notions relatives aux dosages et les techniques expérimentales associées.

Plan du chapitre :

A) Système en transformation chimique 2
1) Vocabulaire 2
2) Système physico-chimique 2
3) Transformation chimique 3
B) Critères d'évolution et d'équilibre d'un système physico-chimique 4
1) Activité d'un constituant physico-chimique 4
2) Quotient réactionnel 4
3) Constante d'équilibre – Condition d'équilibre chimique et critère d'évolution 5
4) Méthodes de détermination d'une constante d'équilibre 5
5) Détermination de l'état final d'un système physico-chimique 6
C) Réactions acido-basiques 8
1) Acides et bases de Bronsted 8
2) Classement des couples acido-basiques en solution aqueuse 9
3) pH et diagrammes 12
4) Etude d'une réaction acido-basique : réaction prépondérante – constante d'équilibre et composition finale 14
5) Dosages 15
D) Techniques expérimentales pour un dosage 19
1) Spectrophotométrie (méthode optique) 19
2) Conductimétrie (méthode électrique) : 20

A) Système en transformation chimique

1) Vocabulaire

◆ un **ELEMENT CHIMIQUE** regroupe l'ensemble des atomes et des ions monoatomiques dont le noyau contient le **même nombre de protons**. Un élément chimique est caractérisé par son **numéro atomique Z**, les éléments chimiques sont regroupés dans la classification périodiques. *Ex : l'élément chimique fer inclut l'atome Fe, les ions Fe^{2+}, Fe^{3+}.*

◆ **ENTITE CHIMIQUE** : atome, molécule, ion… pouvant être identifié **individuellement**. Une entité chimique est caractérisée par sa formule chimique. *Ex : une molécule H_2O, un ion Na^+…*

◆ un **CONSTITUANT PHYSICO-CHIMIQUE** ou une **ESPECE PHYSICO-CHIMIQUE** regroupe un **nombre macroscopique d'entités chimiques identiques** dans un **état physique donné**, indiqué en indice. *Ex : $Fe_{(s)}$; $H_2O_{(l)}$; $H_2O_{(g)}$; $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$…*

2) Système physico-chimique

Le système thermodynamique considéré dans ce chapitre est nommé **SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE**, il est constitué de **l'ensemble des constituants physico-chimiques** contenus dans un réacteur, que l'on suppose **fermé**.
Ainsi, le système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais pas de matière. Cependant, **sa composition est susceptible d'évoluer** sous l'effet de transformations physiques (changements d'état) ou chimiques : **la quantité de matière de certains constituants du système varie**.
Les constituants qui ne participent pas aux transformations sont qualifiés d'**inertes** ou de **spectateurs**.

Pour décrire un système physico-chimique à un instant donné, il faut notamment connaître **sa composition** i.e. les quantités de matière n_k des différents constituants physico-chimiques ou les grandeurs intensives de composition : fraction molaire, pression partielle, concentration molaire.

3) Transformation chimique

La transformation thermodynamique considérée dans ce chapitre est l'évolution, selon **une transformation chimique,** d'un système physico-chimique entre un **état initial** et un **état final** dans des conditions expérimentales imposées.

La réaction chimique est un modèle qui rend compte de l'évolution macroscopique du système lors de la transformation chimique (passage des réactifs aux produits) via l'**équation bilan de réaction.**

L'équation bilan traduit les proportions dans lesquelles les différents réactifs réagissent pour former les produits et elle rend compte de la **conservation des éléments et de la charge électrique.**

Formalisme :

Considérons un système siège d'une unique réaction, composé de N constituants (réactifs ou produits). L'équation bilan peut s'écrire de manière formelle :

$0 = \sum_{k=1}^{N} \nu_k B_k$ ou $|\nu_1|B_1 + |\nu_2|B_2 + \cdots = \nu_p B_p + \nu_{p+1} B_{p+1} + \cdots + \nu_N B_N$

ν_k est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant B_k : $\nu_k > 0$ si B_k est un produit et $\nu_k < 0$ si B_k est un réactif.

Pour déterminer l'état d'un système, connaissant son état initial, on utilise l'avancement de réaction, noté ξ, exprimé en mole.

La quantité de matière d'un constituant quelconque B_k du système chimique au cours de la transformation est reliée à l'avancement par la relation :

$$\boxed{n(B_k) = n_0(B_k) + \nu_k \xi}$$

avec $n_0(B_k)$ la quantité de matière initiale du constituant B_k et ν_k son coefficient stœchiométrique algébrique.

L'avancement est nul à $t = 0$: $\xi(t = 0) = 0\, mol$, et évolue jusqu'à une valeur finale ξ_f (lorsque le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique) qui dépend de la nature de la transformation.

- La transformation est **totale** (ou quantitative) si on a **consommation totale d'un des réactifs (appelé réactif limitant)** à l'EF. On parle de rupture d'équilibre à l'EF. L'avancement augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale permise par les quantités introduites : $\xi_f = \xi_{max}$.
- La transformation est **limitée** (ou équilibrée) lorsque l'avancement final n'atteint pas la valeur maximale : $\xi_f < \xi_{max}$. L'évolution macroscopique du système s'arrête alors qu'aucun des réactifs n'a totalement disparu. L'état final est **un état d'équilibre chimique**, où réactifs et produits coexistent.

Le caractère total ou limité d'une transformation dépend de la valeur de la constante d'équilibre $K°$ associée à l'équation de la réaction (cf § B.3) **et** de la composition initiale du système.

C'est le **tableau d'avancement** qui traduit le bilan de matière de toutes les espèces au cours de la transformation**.**

	$\nu_k B_k$
à l'état initial ($t = 0$)	$n_0(B_k)$
à t (quelconque)	$n(B_k) = n_0(B_k) + \nu_k \xi$
à l'état final	$n_f(B_k) = n_0(B_k) + \nu_k \xi_f$

B) Critères d'évolution et d'équilibre d'un système physico-chimique

1) Activité d'un constituant physico-chimique

Soit $B_{k(\phi)}$ un constituant physico-chimique :
L'ACTIVITE $a(B_{k(\phi)})$ ou $\boldsymbol{a_k}$ du constituant $B_{k(\phi)}$ est une **grandeur positive, sans dimension, sans unité** et qui dépend de l'état physique de $B_{k(\phi)}$, de sa nature (solvant, soluté…) et de sa quantité de matière.

Etat physique	Activité
$\boldsymbol{B_k}$ est le solvant d'une solution	$\boldsymbol{a_k = 1}$
$\boldsymbol{B_{k(aq)}}$ est un soluté d'une solution	$\boldsymbol{a_k = \frac{[B_k]}{C^\circ}}$ Avec $\boldsymbol{C^\circ = 1\ mol.L^{-1}}$ la concentration molaire standard et $[B_k]$ la **concentration molaire** de $B_{k(aq)}$
$\boldsymbol{B_{k(s\ ou\ l)}}$ est un solide pur ou un liquide pur seul dans sa phase	$\boldsymbol{a_k = 1}$
$\boldsymbol{B_{k(g)}}$ est un gaz, supposé parfait, pur	$\boldsymbol{a_k = \frac{P}{P^\circ}}$ Avec $\boldsymbol{P^\circ = 1\ bar}$ la pression standard et P la **pression** du gaz
$\boldsymbol{B_{k(g)}}$ est un gaz, supposé parfait, en mélange idéal	$\boldsymbol{a_k = \frac{P_k}{P^\circ}}$ Avec $\boldsymbol{P^\circ = 1\ bar}$ la pression standard et P_k la **pression partielle*** de $B_{k(g)}$

* P_k la **pression partielle** du constituant gazeux $\boldsymbol{B_{k(g)}}$ vérifie :

$$\boldsymbol{P_k V = n_k RT} \quad \boldsymbol{et} \quad \boldsymbol{\frac{P_k}{P} = \frac{n_k}{n_{tot(g)}}}$$

avec P la pression totale et n_{tot} la quantité de matière totale de gaz telles que : $PV = n_{tot(g)}RT$

2) Quotient réactionnel

On considère la réaction d'équation bilan :

$$0 = \sum_{k=1}^{N} \nu_k B_k$$

Le quotient de réaction associé à cette réaction s'écrit :

$$\boldsymbol{Q_r = \prod_{k=1}^{N} {a_k}^{\nu_k}}$$

➲ Exemples : donner l'expression du quotient de réaction pour les réactions suivantes :

$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$ (2)

$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ (3)

3) Constante d'équilibre – Condition d'équilibre chimique et critère d'évolution

Enoncé de la **LOI DE GULDBERG ET WAAGE**, aussi appelée « **LOI D'ACTION DE MASSE** » (= LAM) :
Lorsqu'un système, siège d'une réaction chimique, atteint un **état d'équilibre** à la température T, le quotient de réaction à l'état d'équilibre vérifie : $\boxed{Q_{r,éq} = K°(T)}$
où $K°(T)$ est la **CONSTANTE D'EQUILIBRE DE LA REACTION**.
$K°$ est positive, sans dimension, sans unité, elle ne dépend que de l'équation de la réaction et de la température T, c'est pourquoi elle est notée $K°(T)$.
NB : Soit une réaction chimique de constante d'équilibre $K°$

Si $\boldsymbol{K° > 10^3}$ alors on considère que la réaction est **totale**

Critère d'évolution spontanée et d'équilibre d'un système chimique :

$\boldsymbol{Q_r < K°}$ **: évolution dans le sens direct**

$\boldsymbol{Q_r > K°}$**: évolution dans le sens inverse**

$\boldsymbol{Q_r = K°}$ **: pas d'évolution (état d'équilibre)**

Représentation graphique du critère d'évolution :

NB :
- Le quotient réactionnel est une fonction de la température, de la pression et de la composition du système ;
- **La constante d'équilibre ne dépend que de la température** : $\boldsymbol{K°(T)}$.

➲ Ex 1 – *critère d'évolution*
Soit la réaction de synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène de bilan :

$$H_2CCH_{2(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons C_2H_5OH_{(g)}$$

On note $K°$ sa constante d'équilibre : $K° = 0{,}26$.
A l'état initial, le système est à 400 K ; les pressions partielles en éthylène et eau valent 0,5 bar chacune et la pression partielle en éthanol vaut 1 mbar.
Q1) Calculer le quotient de réaction à l'état initial.
Q2) Conclure sur l'évolution du système.

4) Méthodes de détermination d'une constante d'équilibre

a) Méthode expérimentale

En **dosant un acide faible par une base forte** (ou une **base faible par un acide fort**), on peut exploiter la courbe de titrage pHmétrique pour déterminer le pK_a de l'acide faible (ou de la base faible) :

on a $\boldsymbol{pK_a = pH(V = V_{éq}/2)}$

Cf mise en œuvre en TP.

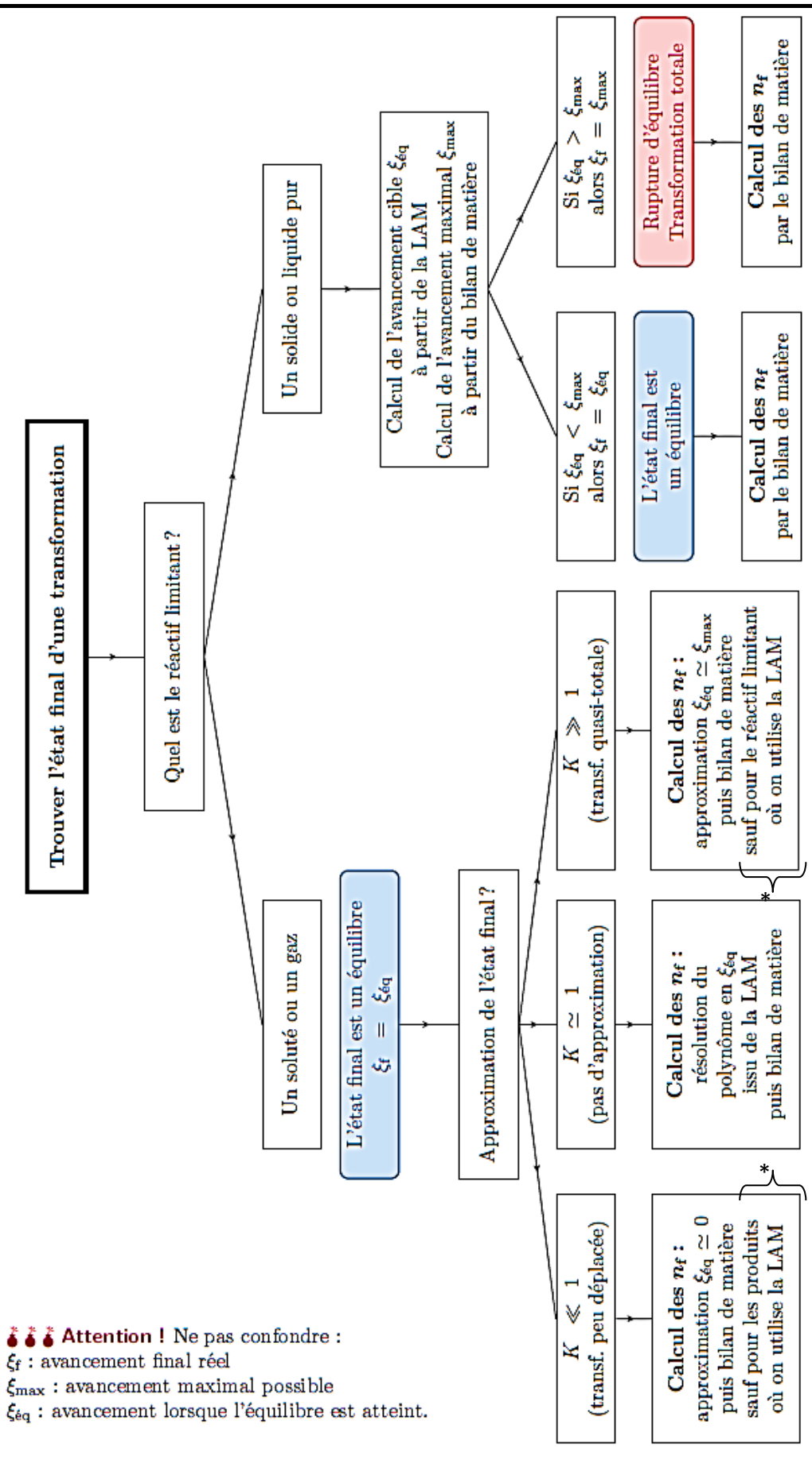
b) Par combinaison de constantes d'équilibre d'autres réactions

Cf § C.4

5) Détermination de l'état final d'un système physico-chimique

Méthode





➲ Ex 2 – *Composition à l'EF avec réactif solide*

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ dans $V_0 = 100\,mL$ d'eau distillée :

$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ de constante d'équilibre $K° = 10^{-10}$

Q1) Déterminer l'avancement correspondant à l'état d'équilibre $\xi_{éq}$.

Q2) Proposer un exemple de condition initiale (i.e. quantité de matière initiale en $AgCl$) pour laquelle l'équilibre est atteint. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.

Q3) Proposer un exemple de condition initiale pour laquelle il y a rupture d'équilibre. Déterminer les quantités de matière finales dans ce cas.

➲ Ex 3 – *Composition à l'EF pour réaction équilibrée en phase gazeuse*

On réalise la réaction dont l'équation est donnée ci-après. A la température $T = 298\,K$, on a $K°(T) = 0{,}351$. La pression totale P est fixée.

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

Initialement, on a : $n(N_2O_{4(g)})_0 = n_0 \neq 0$ mol et $n(NO_{2(g)})_0 = 0$ mol

On définit le coefficient de dissociation de $N_2O_{4(g)}$ à l'équilibre : $\alpha_{éq} = \frac{\xi_{éq}}{n_0}$

Déterminer l'expression de $\alpha_{éq}$.

C) Réactions acido-basiques

On se limitera à des réactions en solution aqueuse diluée. L'état physique $_{(aq)}$ sera le plus souvent sous-entendu et l'activité des solutés vérifiera : $a_X = \frac{[X]}{C^\circ}$ avec C° la concentration standard qui vaut 1 mol.L^{-1} (elle aussi sous-entendue).

1) Acides et bases de Bronsted

a) Définitions

ACIDE de Bronsted : espèce chimique capable de **céder un ou plusieurs proton(s) H^+.** On parle de monoacide dans le 1er cas ou de **polyacide** dans le 2nd cas.

BASE de Bronsted : espèce chimique capable de **capter un ou plusieurs proton(s) H^+.** On parle de monobase dans le 1er cas ou de **polybase** dans le 2nd cas.

COUPLE ACIDE / BASE = COUPLE ACIDO-BASIQUE : ensemble d'un acide et d'une base se correspondant par le transfert d'un proton H^+.

C'est un couple donneur / accepteur de proton(s) H^+.

L'acide et la base d'un couple sont dits conjugués.

AMPHOLYTE = ESPECE AMPHOTERE : espèce chimique présentant à la fois un caractère acide et basique. Ex : **l'eau H_2O.**

Une **REACTION ACIDO-BASIQUE** est une réaction au cours de laquelle il y a **échange de protons** entre l'acide d'un 1er couple et la base d'un 2nd couple.

« proton H^+ » est une écriture formelle puisque l'ion H^+ n'existe pas à l'état libre en solution : il est immédiatement capté par une base. Par exemple :

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

H_3O^+ peut aussi être noté $H^+_{(aq)}$

Exemples :

◆ Réaction entre l'ammoniac et l'acide éthanoïque

Couples acido-basiques mis en jeu :	Equation de la réaction :
NH_4^+/NH_3 et CH_3COOH/CH_3COO^-	$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$

b) Couples acido-basiques de l'eau

H_2O est un ampholyte dont les couples acido-basiques sont : $\boldsymbol{H_3O^+/\ H_2O}$ et $\boldsymbol{H_2O/\ HO^-}$.

$\boldsymbol{H_3O^+}$ est l'ion **oxonium** (ou hydronium) et $\boldsymbol{HO^-}$ est l'ion **hydroxyde**.

AUTOPROTOLYSE DE L'EAU :

Couples acido-basiques mis en jeu :	Equation de la réaction :
H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^-	$H_2O + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+$

2) Classement des couples acido-basiques en solution aqueuse

L'eau est le solvant mais l'eau est une espèce possédant des propriétés acide et basique. Elle peut donc donner lieu à des réactions acido-basiques lors de la mise en solution d'un acide ou d'une base (= solvolyses acide et basique).

On **classe les couples acido-basiques** à partir du **caractère total ou limité** de ces réactions.

a) Forces des acides et des bases : définitions

◆ Un **ACIDE** AH est **FORT** si la réaction « ACIDE + EAU » est quantitative = **totale**, autrement dit s'il est **totalement dissocié** dans l'eau.
On écrit alors :

$$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

L'introduction d'un acide fort dans l'eau équivaut donc à l'introduction directe d'ions H_3O^+.

◆ Un **ACIDE** AH est **FAIBLE** si la réaction « ACIDE + EAU » est **limitée** = équilibrée, autrement dit s'il n'est **pas totalement dissocié** dans l'eau.
On écrit alors :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

◆ Une **BASE** B est **FORTE** si la réaction « BASE + EAU » est quantitative = **totale**, autrement dit si elle est **totalement protonée** dans l'eau.
On écrit alors :

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + HO^-$$

L'introduction d'une base forte dans l'eau équivaut donc à l'introduction directe d'ions HO^-.

◆ Une **BASE** B est **FAIBLE** si la réaction « BASE + EAU » est **limitée** = équilibrée, autrement dit si elle n'est **pas totalement protonée** dans l'eau.
On écrit alors :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$$

NB : De manière générale un acide faible est conjugué à une base faible : Acide faible / Base faible.

b) Constantes d'équilibre

♦ Produit ionique de l'eau

DEFINITION **:**

On s'intéresse à l'équilibre **d'autoprotolyse de l'eau** : $\boldsymbol{2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-}$

La constante d'équilibre associée est appelée **PRODUIT IONIQUE DE L'EAU, noté $\boldsymbol{K_e}$.**

K_e est sans dimension et ne dépend que de la température T.

D'après la loi d'action de masse, on a :

$$\boldsymbol{K_e = \frac{[H_3O^+]_{éq}.[HO^-]_{éq}}{C^{\circ 2}}}$$

On définit aussi pK_e : $pK_e = -\log(K_e)$ ou $K_e = 10^{-pK_e}$

A T = 298 K : K_e **= 10^{-14}** et pK_e **= 14** ← valeurs à retenir !

♦ Constante d'acidité d'un couple acido-basique

DEFINITION **:**

On s'intéresse à l'équilibre ayant pour réactifs un ACIDE et l'EAU : $\boldsymbol{AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+}$

On appelle cet équilibre *solvolyse acide*.

La constante d'équilibre associée est appelée **CONSTANTE D'ACIDITE, notée $\boldsymbol{K_a}$**.

K_a est sans dimension et ne dépend que de la température T.

D'après la loi d'action de masse, on a :

$$\boldsymbol{K_a = \left(\frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH].C^{\circ}}\right)_{éq}}$$

On définit aussi pK_a : $pK_a = -\log(K_a)$ ou $K_a = 10^{-pK_a}$

Le lien entre $K_{e/a}$ et $pK_{e/a}$ se fait via « log » (logarithme décimal) et pas « ln » (logarithme népérien) !

♦ Constantes d'acidité des couples de l'eau

$$\boldsymbol{pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0}$$
$$\boldsymbol{pK_a(H_2O/HO^-) = pK_e = 14}$$

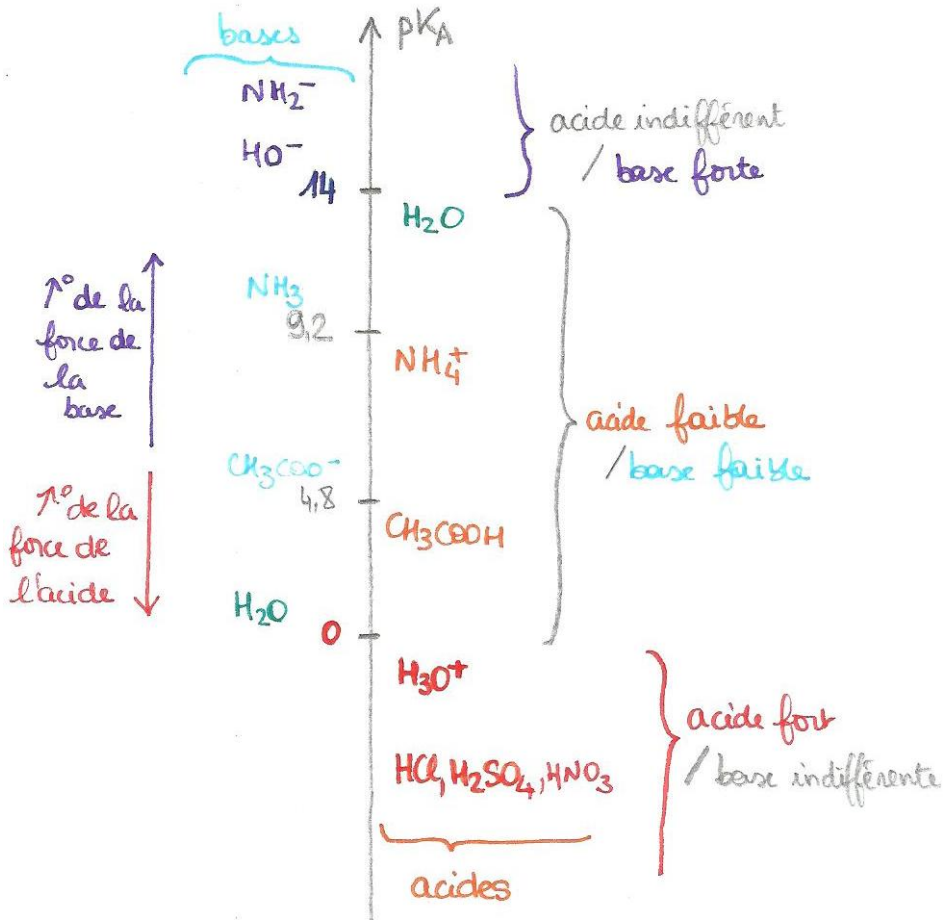
c) Comparaison de la force des acides et des bases : échelle acido-basique dans l'eau

A RETENIR :

- Un **acide faible est d'autant plus fort que K_a est élevé i.e. pK_a est faible.**
- Une **base faible est d'autant plus forte que K_a est faible i.e. pK_a est élevé.**

Ainsi, en solution aqueuse, on classe les couples acido-basiques sur une **ECHELLE DE pK_a** allant de 0 à 14 (ces bornes sont les constantes d'acidité des couples de l'eau).

Echelle acido-basique :



Rq :

- *Un acide faible est d'autant plus fort (i.e. « bas » dans l'échelle) que sa base conjuguée est faible. Une base faible est d'autant plus forte (i.e. « haute » dans l'échelle) que son acide conjugué est faible.*

- *Les pK_a successifs des polyacides s'ordonnent toujours ainsi : $pK_{a,i}(AH_i/AH_{i-1}) < pK_{a,i-1}(AH_{i-1}/AH_{i-2})$. Par conséquent, l'acide AH_i est plus fort que l'acide AH_{i-1} et la base AH_j est plus forte que la base AH_{j+1}.*

Exemple de l'acide phosphorique :

$pK_{a1}(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 1,9 < pK_{a2}(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2 < pK_{a3}(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,3$.

3) pH et diagrammes

a) Définition

Toute solution aqueuse contient des ions H_3O^+ et son **POTENTIEL HYDROGENE, noté pH**, est défini par :

$$pH = -\log(a_{H_3O^+})$$

En solution aqueuse diluée, $a_{H_3O^+} = \frac{[H_3O^+]}{C^\circ}$ avec C° = 1 mol.L^{-1}, il est donc usuel d'écrire :

$$\boldsymbol{pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right)}$$

avec $[H_3O^+]$ en mol.L^{-1}

Rq : Expérimentalement, on mesure le pH en utilisant une électrode de verre : il s'agit en fait d'une mesure de potentiel électrique.

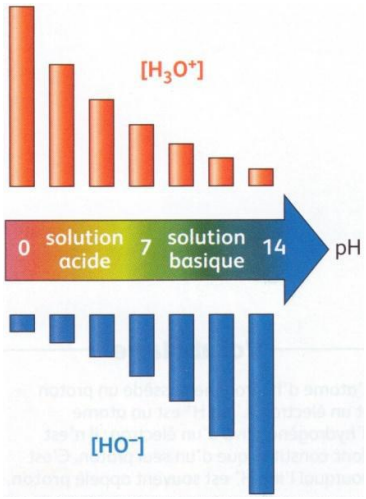
Caractère acide ou basique d'une solution :

A 298 K = 25°C, une solution telle que :

pH = 7 est une solution neutre

pH < 7 est une solution acide

pH > 7 est une solution basique



b) Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques

En solution, une espèce A **PREDOMINE** sur une espèce B si [A] > [B].
En solution, une espèce A est **MAJORITAIRE** par rapport à une espèce B si $[A] > 10 \cdot [B]$.
Si A est majoritaire, dans les calculs on négligera [B] par rapport à [A] et on pourra notamment faire l'approximation : $[A] + [B] \approx [A]$.

Soit un couple AH/A^- de constante d'acidité K_a (avec 0 < pK_a < 14).

Formule à retenir et à savoir redémontrer :

$$\boldsymbol{pH_{éq} = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)_{éq}}$$

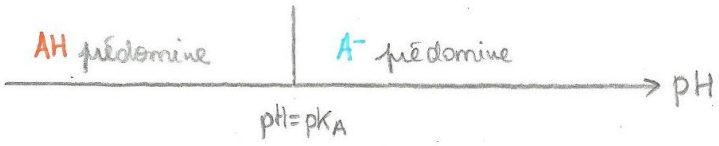
On en déduit qu'à l'équilibre :

L'acide prédomine ([AH] > [A^-]) ssi $pH < pK_a$ (pH faible) ;

La base prédomine ([AH] < [A^-]) ssi $pH > pK_a$ (pH élevé).

Il y a la même quantité d'acide que de base ([AH] = [A^-]) ssi $pH = pK_a$.

D'où le **DIAGRAMME DE PREDOMINANCE** (DP) du couple sur un **AXE DE PH** :



➲ Ex 4 – *Diagrammes de prédominance*

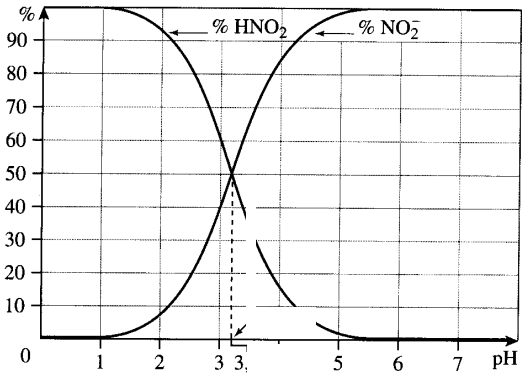
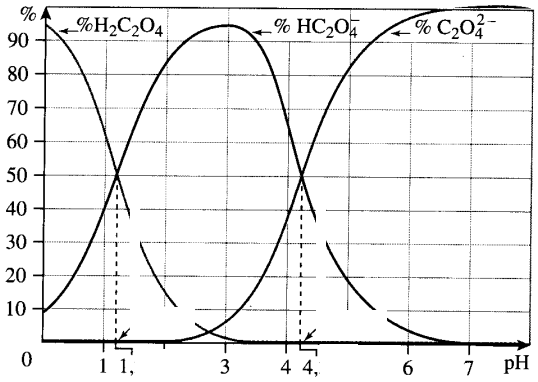
Q1) Construire le DP des espèces H_2S / HS^- / S^{2-}. **Données** : pK_{a1} = 7 et pK_{a2} = 13.

Q2) Sachant que $pK_{a1}(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ = 4,8 et $pK_{a2}(NH_4^+/NH_3)$ = 9,2, construire les diagrammes de prédominance de ces espèces. Les espèces NH_3 et CH_3COOH sont-elles compatibles ?

c) Diagramme de distribution des espèces acido-basiques

Un **DIAGRAMME DE DISTRIBUTION** pour un couple AH/A^- est un graphique donnant le titre molaire (ou la concentration) de chacune des espèces constitutives du couple en fonction du pH de la solution. *Ce diagramme s'obtient expérimentalement : on mesure le pH dans des solutions telles que [AH] et [A^-] varient mais [AH] + [A^-] = c = cste.*

La courbe de distribution permet de déterminer le pK_a du couple : lorsque [AH]=[A^-], on a $pH = pK_a$.

Cas d'un monoacide faible HNO_2 (acide nitreux) :	*Cas d'un diacide $H_2C_2O_4$ (acide oxalique) :*
	

➲ Déduire de ces diagrammes les constantes d'acidités des différents couples acido-basiques.

4) Etude d'une réaction acido-basique : réaction prépondérante – constante d'équilibre et composition finale

Méthode



A) Modélisation de la transformation par une réaction chimique unique :

A① Placer les espèces du mélange réactionnel (dont l'eau !) sur une échelle acido-basique et identifier l'acide le plus fort et la base la plus forte présents en solution.

NB : les ions H_3O^+ et HO^- ne sont pris en compte que s'ils ont été apportés dans la solution (introduction d'acide / base fort(e) dans l'eau) mais on néglige ceux dus à l'autoprotolyse de l'eau.

A② On écrit l'équation bilan de la réaction entre ces deux espèces et on fait l'hypothèse que l'on peut négliger l'avancement des autres réactions acido-basiques susceptibles de se dérouler dans le mélange réactionnel : la réaction est appelée **REACTION PREPONDERANTE**.

B) Détermination de la constante d'équilibre de la réaction :

B① Ecrire **l'équation bilan** de la réaction.

B② Ecrire la **loi d'action de masse** pour cette réaction.

B③ Donner les expressions des K_{a1} et K_{a2} d'après la loi d'action de masse.

B④ Exprimer K° en fonction de K_{a1} et K_{a2}.

C) Détermination de la composition du système à l'EF :

Cf § B.5

➲ Ex 5 – *Combinaison de constantes d'acidité*

Sachant que $pK_{a1}(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ = 4,8 et $pK_{a2}(NH_4^+/NH_3)$ = 9,2, déterminer la valeur de la constante d'équilibre K° associée à la réaction entre l'ammoniac et l'acide éthanoïque.

➲ Ex 6 – *Composition à l'EF pour réaction quasi-totale en phase aqueuse*

On considère la réaction :

$$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$$

Sa constante d'équilibre vaut $K°$ = 2,5.10^4.

A l'état initial, on a $[CH_3COOH]_0 = C_1 = 1{,}5.10^{-3} mol.L^{-1}$ et $[NH_3]_0 = C_2 = 1{,}0.10^{-3} mol.L^{-1}$.

Q1) On note $x_{éq}$ l'avancement volumique à l'équilibre. Donner l'équation dont $x_{éq}$ est solution.

Une résolution numérique de cette équation donne $x_{éq}$ = 0,999 92.10^{-3} mol.L^{-1}.

Q2) Cette valeur légitime le fait de déterminer la composition de l'état final de manière approchée *et plus efficace*. Expliciter cette approximation. Aurait-on pu le prévoir ?

Q3) Déterminer la composition finale du système.

➲ Ex 7 – *Composition à l'EF pour réaction quasi-totale en phase aqueuse*

On prépare une solution de volume V en introduisant une quantité de matière n_i d'acide éthanoïque CH_3COOH dans de l'eau. On note $c_i = \frac{n_i}{V}$. **On cherche à déterminer le pH final de la solution.**

Données : pK_a = 4,8 ; c_i = 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}.

Q1) Donner l'équation bilan de la réaction prépondérante. Que peut-on dire de cette réaction ?

Q2) Etablir la relation entre K_a, c_i et x_f (l'avancement volumique de la réaction à l'EF).

Q3) On fait l'hypothèse {l'acide éthanoïque est très peu dissocié : $x_f << c_i$}, déterminer l'expression de x_f en fonction de K_a et c_i. En déduire l'expression du pH à l'équilibre et vérifier a posteriori l'hypothèse émise.

Q4) Si l'on ne tient pas compte de l'hypothèse, on trouve x_f = 3,9.10^{-4} mol.L^{-1}. De quelle équation x_f est-il solution ? Que peut-on dire de cette valeur de x_f ? Conclure.

5) Dosages

<u>DOSER</u> une espèce dans une solution consiste à déterminer la concentration de cette espèce dans la solution.

a) Types de dosages

◆ **Dosage par <u>étalonnage</u>** → exploitation de la **<u>mesure d'une grandeur physique G caractéristique de l'espèce X</u>** avec G qui dépend affinement de [X].

On prépare des solutions S_i telles que la concentration de X varie, on mesure G_i de chaque solution S_i et on trace la **<u>courbe d'étalonnage</u>** G_i en fonction de $[X]_i$ que l'on modélise par une droite : $G = \alpha[X]+\beta$.

Puis on mesure G_0 de la solution S_0 et à partir de la courbe d'étalonnage, on en déduit $[X]_0$ dans S_0.

Si l'espèce X est colorée, G peut être l'absorbance A à une longueur d'onde λ (correspondant au max d'absorbance) et $A = \alpha[X]$ correspond à la loi de Beer-Lambert (cf § D).

Si l'espèce X est ionique, G peut être la conductivité σ. On a σ proportionnelle à [X] (cf § D).

◆ **Dosage par <u>titrage</u>** → exploitation d'une **<u>réaction chimique (acido-basique, d'oxydoréduction…) appelée réaction de dosage ou de titrage.</u>**

Pour pouvoir utiliser une réaction comme réaction de dosage, il faut que cette réaction soit **totale, rapide, unique** (il ne faut pas qu'il y ait de réactions « parasites ») et telle que **l'équivalence soit détectable** (cf § c).

A **<u>L'EQUIVALENCE</u>**, les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

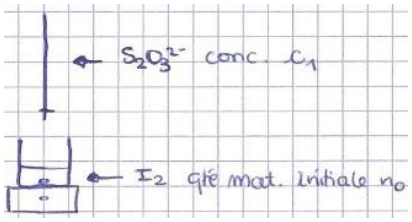
b) Types de titrages : direct ou indirect

◆ **Titrage <u>direct</u>**

On introduit dans l'échantillon un réactif titrant qui réagit avec le réactif à titrer.
Le titrage est direct lorsqu'à chaque ajout de réactif titrant, celui-ci est totalement consommé avant l'équivalence.

<u>Schéma du montage expérimental et tableau d'avancement associé à un titrage direct</u>

Sur l'exemple du dosage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (réaction d'oxydoréduction) :



On note V le volume de sol° de thiosulfate versé au cours du dosage.

	I_2 + $2S_2O_3^{2-}$ →	$2I^-$ +	$S_4O_6^{2-}$
$V=0$	n_0 ; 0	0	0
$V<V_E$	$n_0-\xi = n_0-\frac{C_1V}{2} > 0$ en exo ; $C_1V-2\xi=0 \Leftrightarrow \xi=\frac{C_1V}{2}$	$2\xi = C_1V$	$\xi=\frac{C_1V}{2}$
$V=V_E$ à l'équivalence	$n_0-\xi_E=0 \Leftrightarrow \xi_E=n_0$ * ; $C_1V_E-2\xi_E=0$ $\xi_E=\frac{C_1V_E}{2}$ *	$2\xi_E=C_1V_E$	$\xi_E=\frac{C_1V_E}{2}$
$V>V_E$	0 ; $C_1V-2\xi_E = C_1(V-V_E)>0$ en exo	$2\xi_E=C_1V_E$	$\xi_E=\frac{C_1V_E}{2}$

* $n_0 = \frac{C_1V_E}{2}$ ↳ détn de n_0.

◆ **Titrage <u>indirect</u> et titrage <u>en retour</u>**

Les titrages indirect et en retour sont utilisés lorsque **<u>l'espèce à titrer réagit lentement ou de manière limitée ou bien lorsque l'équivalence est difficilement repérable</u>**.

Etapes du <u>titrage en retour</u> de l'espèce A :

- Introduction d'un **excès connu de réactif B** qui réagit totalement avec l'espèce A : obtention de l'état d'avancement maximal, consommation totale de l'espèce A.
- **Titrage direct de l'excès de réactif B** introduit par réaction totale et rapide avec un réactif C.

Etapes du <u>titrage indirect</u> de l'espèce A :

- Introduction d'un excès de réactif B qui réagit totalement avec l'espèce A pour **former l'espèce C** : obtention de l'état d'avancement maximal, consommation totale de l'espèce A.
- **Titrage direct du produit C** par réaction totale et rapide avec un réactif D.

<u>c) Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage</u>

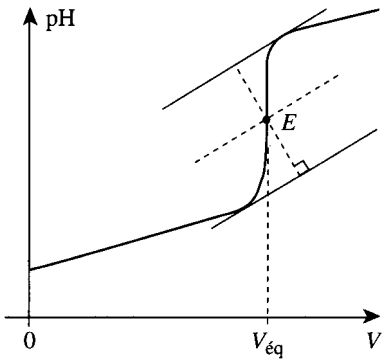
♦ Titrage **colorimétrique** : il s'agit de suivre l'évolution de la couleur de la solution. L'équivalence est détectée par un changement de couleur. Pour cela, il faut :

- qu'une espèce titrée ou titrante soit colorée (ex : diiode, ion permanganate…)
- rajouter un indicateur coloré (IC)

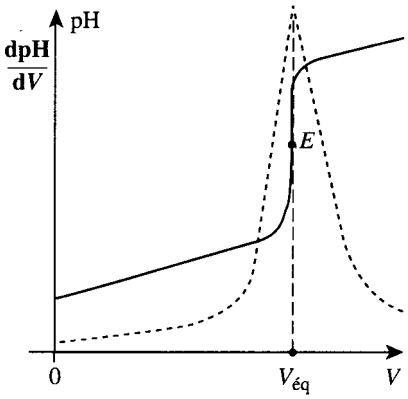
  Un IC de pH est un **couple acido-basique** telle que l'acide et la base sont de couleurs différentes (ex : bleu de bromothymol $pK_A = 7$). On associe donc à chaque IC de pH un pK_A.

  Pour un titrage s'appuyant sur une réaction acido-basique, on choisit un **IC tel que sa zone de virage [$pK_A - 1$, $pK_A + 1$] soit incluse dans le saut de pH** (cf ci-après) i.e. que **son pK_A soit franchi lors du saut de pH**.

♦ Titrage **pH-métrique** : pour un titrage s'appuyant sur une réaction acido-basique, on peut suivre l'évolution du pH. On détermine l'équivalence en analysant la courbe pH = f(V) :



Méthode des tangentes



Méthode de la dérivée

♦ Titrage **potentiométrique** : pour un titrage s'appuyant sur une réaction d'oxydoréduction, on peut suivre l'évolution d'un potentiel électrique (ex : ions Fer par les ions Cérium).

♦ Titrage **conductimétrique** : on peut suivre l'évolution de la conductivité de la solution (ex : soude par l'acide chlorhydrique).

<u>d) Titrages successifs ou simultanés</u>

On dose une solution qui contient un polyacide (ou polybase) ou un mélange d'acides (ou de bases).

Dans le cas où les différentes espèces sont dosées successivement, chaque saut de pH correspond au titrage d'une espèce ; dans le cas où les espèces sont dosées simultanément, un saut de pH correspond au titrage de plusieurs espèces.

Le titrage de <u>deux acidités</u> (ou basicités) est <u>séparé</u> à condition que la <u>différence entre les pK_A</u> des acides (bases) titré(e)s soit <u>supérieure à 4</u>.

➲ Ex 8 – *Solution commerciale d'acide chlorhydrique – titrage colorimétrique*

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ dans l'eau. L'acide chlorhydrique est une solution acide utilisée comme décapant et comme détartrant notamment pour les surfaces émaillées recouvertes de calcaire.

Sur une bouteille d'acide commercial figure l'indication suivante : solution à $P = 23\%$ en chlorure d'hydrogène minimum. Cette indication signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus par dissolution d'au moins 23 g de chlorure d'hydrogène. P est donc un pourcentage massique en $HCl_{(g)}$ dissous dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale.

La densité de la solution commerciale est $d = 1.15$. On rappelle que la densité est le rapport entre la masse volumique de l'échantillon et celle de l'eau.

Données : $M_{\mathrm{H}} = 1.0\,\mathrm{g/mol}$; $M_{\mathrm{Cl}} = 35.5\,\mathrm{g/mol}$.

1. Déterminer la masse minimale de chlorure d'hydrogène dissous dans 1 L de solution commerciale.

Le chlorure d'hydrogène n'existe pas dans l'eau car, lors de sa dissolution, il se comporte comme un acide fort.

2. Écrire la réaction chimique mise en jeu entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.
3. Indiquer l'espèce chimique acide présente dans l'acide chlorhydrique.
4. En déduire la concentration molaire minimale des espèces chimiques contenues dans cette solution commerciale d'acide chlorhydrique.

La solution commerciale est diluée 500 fois. La concentration molaire de la solution S_0 ainsi préparée est appelée C_0. Cette solution S_0 est ensuite dosée par colorimétrie. Pour cela, un volume $V_0 = 10.0\,\mathrm{mL}$ de cette solution est prélevé et dosé par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) étalon fraîchement préparée de concentration molaire $C_{\mathrm{b}} = 1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le changement de couleur de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume versé $V_{\mathrm{b,eq}} = 16.2\,\mathrm{mL}$. (Deux dosages cohérents ont été effectués).

5. Écrire l'équation de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre à 298 K. Justifier le fait que cette réaction puisse être utilisée comme réaction de dosage.
6. Donner la valeur maximale du pH avant l'équivalence. Donner la valeur minimale du pH après l'équivalence.
7. Parmi les trois indicateurs colorés acido-basiques fournis ci-dessous avec leur zone de virage, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour ce dosage :
   - Hélianthine : zone de virage pour pH variant de 3.1 à 4.4 ;
   - Bleu de bromothymol : zone de virage pour pH variant de 6.0 à 7.6 ;
   - Phénolphtaleïne : zone de virage pour pH variant de 8.2 à 10.0.
8. Déterminer la concentration molaire C_0 en ions hydronium H_3O^+ dans la solution S_0.
9. En déduire la concentration molaire C_{com} de la solution commerciale en tenant compte du facteur de dilution.
10. À l'aide des résultats de la partie précédente, l'information sur l'étiquette était-elle correcte ?

➲ Ex 9 – Titrage de l'acide citrique

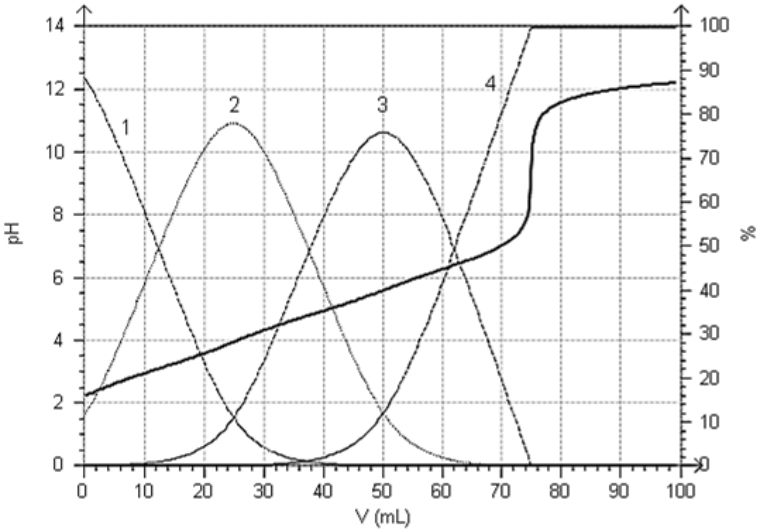
La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné par la formule H_3A.

Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : « A l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50,0 mL de limonade, les verser dans un bécher. Effectuer le dosage par de la soude décimolaire ».

1) Proposer une explication à l'étape de dégazage.

2) Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever exactement 50,0 mL de limonade ?

3) La simulation du dosage de 50 mL d'acide citrique H_3A de concentration $5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} par de la soude décimolaire est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A, H_2A^-, HA^{2-} et A^{3-}) y sont également représentés.



a) Identifier les courbes 1 à 4.

b) Déterminer graphiquement les pK_a des différents couples.

c) Donner la (les) réaction(s) de dosage. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.

d) Ce dosage pourrait-il expérimentalement être suivi par colorimétrie avec l'un des indicateurs colorés proposés ci-dessous ? Justifier.

	Hélianthine	Bleu de Bromophénol	Bleu de Bromothymol	Phénolphtaléine
pK_a	3,4	3,5	7,0	9,4

4) Lors du dosage des 50 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent v_e = 12 mL.

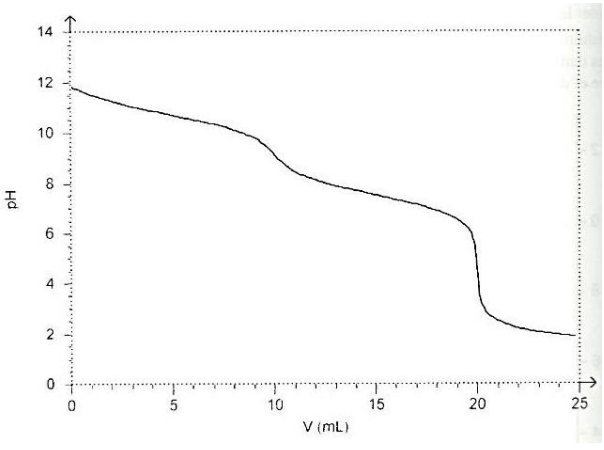
a) Faire un schéma du dispositif utilisé pour le dosage.

b) Déterminer la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

➲ Ex 10 – Titrage de l'éthylènediamine

L'éthylènediamine $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$ est une dibase.

On titre un volume V_0 = 10,0 mL d'une solution d'éthylènediamine de concentration c_0 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration c_A = 0,10 mol.L^{-1}. On note v le volume d'acide chlorhydrique versé. On suit la réaction de dosage par pHmétrie et on obtient la courbe ci-contre.

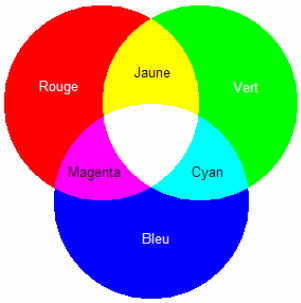


1. Donner les équations des réactions de dosage caractérisant chaque partie de la courbe. Quel saut de pH convient-il d'exploiter ?

2. Déterminer la concentration c_0 en éthylènediamine de la solution dosée.

D) Techniques expérimentales pour un dosage

1) Spectrophotométrie (méthode optique)



Lorsqu'un faisceau de lumière blanche traverse une solution colorée, le spectre de la lumière transmise présente des raies voire des bandes **d'absorption**. Les radiations que la solution a absorbées correspondent à la couleur complémentaire de celle de la solution, cf cercle chromatique (synthèse additive).

Un **spectrophotomètre** est constitué d'une source de lumière blanche décomposée par un prisme (dispersion) ou un réseau (diffraction). On obtient alors le spectre de la lumière blanche et une fente mobile vient sélectionner la radiation de longueur d'onde à laquelle on veut travailler. La lumière sélectionnée traverse la cuve dans laquelle est placée la solution à analyser. Enfin, un photodétecteur mesure l'intensité lumineuse I transmise par la solution.



Spectrophotomètre

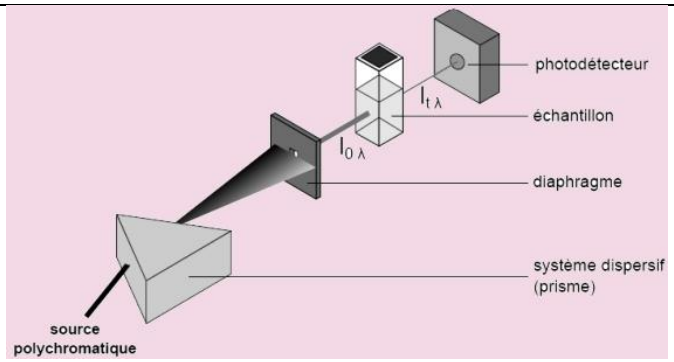
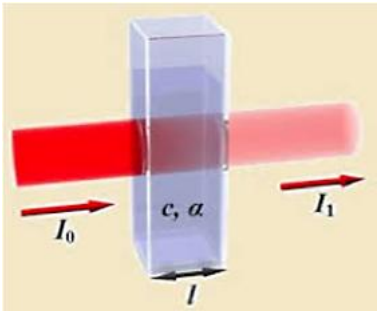


Schéma du montage optique

Expression de l'absorbance a :

Pour s'affranchir des causes d'absorption autres que celle due à l'espèce colorée (solvant, cuve…), on mesure $I_0(\lambda)$ l'intensité de la lumière transmise par le « **blanc** » i.e. une cuve remplie de solvant. Ensuite, on place la solution à analyser et on mesure $I(\lambda)$.



L'absorbance $\boxed{a(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) > 0}$; grandeur sans dimension et sans unité.

Spectre d'absorption $a(\lambda)$:

Dans un 1er temps, on mesure le spectre d'absorption de l'espèce colorée i.e. que l'on effectue l'acquisition de la courbe a en fonction de λ. On travaille ensuite généralement à la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption λ_m.

Loi de Beer-Lambert :

Pour une longueur d'onde λ fixée et pour des solutions diluées d'espèce colorée, on a une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de l'espèce, c'est la **loi de BEER – LAMBERT** :

$$\boxed{a(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot [\text{espèce colorée}]}$$

avec ε(λ) le **coefficient d'extinction molaire** à la longueur d'onde λ et l la largeur de la cuve.

2) Conductimétrie (méthode électrique) :

Dans les fils électriques, les porteurs de charges sont les électrons alors que dans les solutions, les porteurs de charges sont les ions. Une solution est conductrice si et seulement si elle contient des ions.

Conductance et conductivité :

La **CONDUCTANCE** est la grandeur G (en Siemens S ou Ω^{-1}) égale à l'inverse de la résistance R. Un **conductimètre** est un dispositif capable de mesurer la conductance d'une portion de solution homogène comprise entre 2 plaques conductrices de surface S et séparées d'une longueur L. Pour s'affranchir de ces paramètres géométriques, on mesure la **CONDUCTIVITE** σ (en $S.m^{-1}$) avec :

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$$

Rq : le rapport S/L est souvent appelé « constante de cellule ».



Photographie d'un conductimètre et zoom sur la cellule conductimétrique

La conductivité σ est l'inverse la résistivité ρ. La formule précédente est l'analogue de celle donnant la résistance d'un conducteur homogène filiforme : $R = \rho \cdot \frac{L}{S}$.

Conductivité molaire ionique :

Chaque ion présent dans la solution contribue à la conductivité de la solution. Pour les solutions diluées, cette contribution est proportionnelle à la concentration de l'ion. Pour chaque ion, le coefficient de proportionnalité est appelé **CONDUCTIVITE MOLAIRE IONIQUE** λ (en $S.m^2.mol^{-1}$). La conductivité liée à l'ion X_k est :

$$\sigma_k = \lambda_k \cdot [X_k]$$

La conductivité totale de la solution est :

$$\boldsymbol{\sigma = \sum_k \sigma_k = \sum_k \lambda_k \cdot [X_k]}$$

Pour déterminer σ, il faut faire l'inventaire des ions présents en solutions.

💣 attention aux **unités** : volumes en m^3 !

Les conductivités molaires ioniques sont tabulées. Exemples :

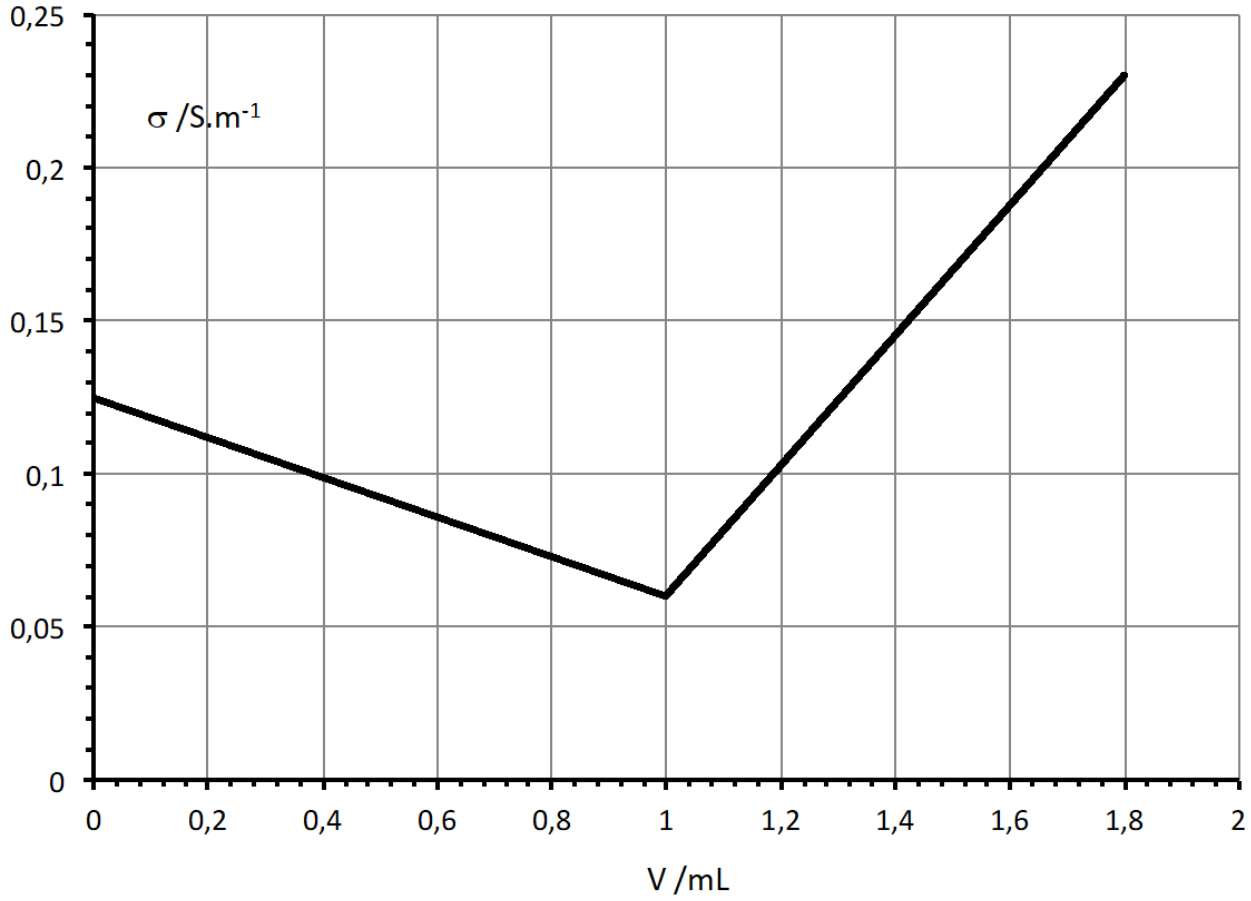
$\lambda(I^-) = 7{,}7 \cdot 10^{-3} USI$	$\lambda(Mg^{2+}) = 10{,}6 \cdot 10^{-3} USI$	$\lambda(Al^{3+}) = 18{,}3 \cdot 10^{-3} USI$
$\lambda(HO^-) = 19{,}8 \cdot 10^{-3} USI$	$\lambda(H_3O^+) = 35{,}0 \cdot 10^{-3} USI$	

NB : **les ions H_3O^+ et les ions HO^- ont des conductivités très élevées par rapport à celle des autres ions**. Cela est dû au fait que ce sont les ions du solvant (l'eau).

➲ Ex 11 – Chimie du béton

Le clinker est le principal constituant d'un ciment, il est obtenu à partir d'un mélange de 80% de calcaire ($CaCO_{3(s)}$) et de 20% d'argile (silicoaluminates). Le ciment est principalement utilisé pour fabriquer le béton qui est un mélange de ciment, sable, granulats et eau.

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface du béton après la prise, modélisée par une solution contenant des ions Ca^{2+} et OH^-. Le volume prélevé est égal à V_0 = 100,0 mL, il est titré par une solution d'acide chlorhydrique concentré (H_3O^+, Cl^-) de concentration c = 0,50 $mol.L^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie (mesure de la conductivité σ) de la solution titrée en fonction du volume V de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-après.



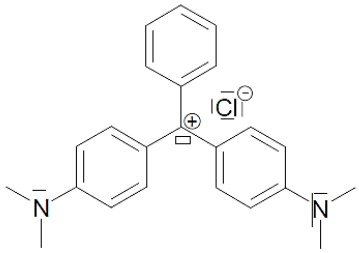
1) Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?

2) Justifier qualitativement mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(V)$ obtenue.

Données : Conductivités ioniques molaires Λ^0 (en $mS.m^2.mol^{-1}$)

Ion	$H^+(aq)$	$Cl^-(aq)$	$HO^-(aq)$
Λ^0	35,0	7,6	19,8

➲ Ex 12 – Vert malachite



Le vert malachite ($M^+ + Cl^-$) représenté ci-contre – ou violet d'aniline – a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson.

A partir d'une solution mère de concentration $C_M = 1{,}00.10^{-5}$ mol.L^{-1}, on prépare plusieurs solutions filles pour lesquelles on mesure l'absorbance à λ = 620 nm dans des cuves de largeur ℓ = 1,00 cm après avoir fait le blanc avec le solvant.

1) Décrire le protocole de préparation d'une solution fille de volume V_f correspondant à un facteur de dilution f.
2) Justifier le choix de la longueur d'onde à laquelle l'absorbance est mesurée.
3) A quoi sert de « faire le blanc » avant de réaliser les mesures d'absorbance ?
4) On rassemble les mesures dans le graphique suivant. En déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire à 620 nm du vert malachite.

