

Définitions S2.A&B

Extrait programme officiel PCSI

4. Transformations chimiques en solution aqueuse

4.1 Réactions acide-base et de précipitation

Réactions acide-base

– constante d'acidité K_a ; constante d'acidité des deux couples de l'eau à 298 K ;

– diagramme de prédominance, de distribution ;

– exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et caractère – faible ou fort – des acides : sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac ;

– solutions tampons.

Réactions de dissolution ou de précipitation

– réaction de dissolution, constante de solubilité K_s ;

– solubilité et condition de précipitation ;

– domaine d'existence ;

– facteurs influençant la solubilité.

- Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation.

- Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH) et des observations expérimentales.

- Utiliser des tables pour extraire les données thermodynamiques pertinentes pour étudier un système en solution aqueuse.

- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues.

- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

- Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.

- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

- Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).

- Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.

Capacités numériques

Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couples acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.

Capacités exigibles

- Savoir déterminer si une solution est acide, neutre ou basique.
- Savoir reconnaître une solution tampon et calculer son pH.
- Savoir déterminer et attribuer les domaines de prédominance et de majorité.
- Savoir attribuer les courbes d'un diagramme de distribution en fonction du pH.
- Savoir attribuer les courbes d'un diagramme de distribution en fonction du V versé lors d'un dosage.
- Savoir reconnaître une réaction totale, quasi-totale (ou quantitative), équilibrée et négligeable.
- Savoir retrouver les constantes d'acidité en fonctions des données ou des diagrammes.
- Savoir estimer et calculer le pH de solution simple.
- Savoir utiliser et interpréter un dosage acido-basique (volumétrique, pH-métrique et conductimétrique).

- Savoir écrire l'expression d'une constante d'équilibre.
- Savoir calculer et utiliser les valeurs numériques d'un quotient de réaction et d'une constante d'équilibre.
- Savoir déterminer la limite d'existence d'un composé ionique solide en fonction des conditions initiales.
- Savoir interpréter un diagramme de distribution lors d'une précipitation.
- Savoir utiliser une réaction de précipitation dans un dosage.
- Savoir calculer la solubilité d'un solide ionique dans l'eau pure ou dans une solution quelconque.
- Savoir calculer la solubilité et le pH d'un hydroxyde métallique dans l'eau pure.
- Savoir calculer la solubilité d'un hydroxyde métallique dans une solution en fonction du pH.
- Savoir étudier l'évolution de la solubilité en fonction de l'évolution du pH ou d'une concentration d'une espèce ionique en solution.

Cours S2 A.1 : Acides et bases de BRÖNSTED

Définitions

- Un acide de BRÖNSTED est une espèce moléculaire HA ou ionique BH^+ susceptible de donner un proton H^+ ou de provoquer la libération d'un proton du solvant.
- Une base de BRÖNSTED est une espèce moléculaire B ou ionique A^- susceptible de capter un proton H^+ .
- On voit qu'on peut parler de couple acide / base de BRÖNSTED (HA / A^-) ou (BH^+ / B), on dit alors que l'acide HA (ou BH^+) et la base A^- (B) sont conjugués : $HA = A^- + H^+$ (ou $BH^+ = B + H^+$)

Exemples :

- HNO_2 (acide nitreux) = NO_2^- (ion nitrite) + H^+ ;
- HNO_3 (acide nitrique) = NO_3^- (ion nitrate) + H^+ ;
- NH_4^+ (ion ammonium) = NH_3 (ammoniac) + H^+ ;
- CH_3CO_2H (acide éthanoïque ou acétique) = $CH_3CO_2^-$ (ion éthanoate ou acétate) + H^+ ;
- $H_2O + CO_2$ (dioxyde de carbone) = HCO_3^- (ion hydrogénocarbonate) + H^+ .
- Un acide H_nA pouvant libérer plusieurs protons est un polyacide de BRÖNSTED.
- Une base pouvant capter plusieurs protons est une polybase de BRÖNSTED.

Exemples :

- H_2SO_4 (acide sulfurique **diacide**) = SO_4^{2-} (ion sulfate **dibase**) + 2 H^+ ;
- H_3PO_4 (acide phosphorique **triacide**) = PO_4^{3-} (ion phosphate **tribase**) + 3 H^+ .
- Une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est un ampholyte, on dit qu'elle est amphotère (adjectif).

Exemple :

- HSO_4^- (ion hydrogénosulfate) on a les équations : $H_2SO_4 = HSO_4^- + H^+$; $HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$.
- NH_3 (ammoniac) on a les équations : $NH_4^+ = NH_3 + H^+$; $NH_3 = NH_2^-$ (ion amidure) + H^+ .

Couples acide / base de l'eau

L'eau est un ampholyte => 2 couples :

- H_3O^+ / H_2O (base) : $H_3O^+ = H_2O + H^+$; H_2O (acide) / HO^- : $H_2O = HO^- + H^+$

Dans une solution aqueuse, l'eau H_2O , les ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- sont en équilibre :



On notera : $h = a(H_3O^+)_{eq}$ et $a(HO^-)_{eq} = \omega$ => $Ke = h \omega$ et $pKe = -\log(Ke) = 14,0$ <=> $Ke = 10^{-pKe}$

Mise en solution d'un acide ou d'une base dans l'eau

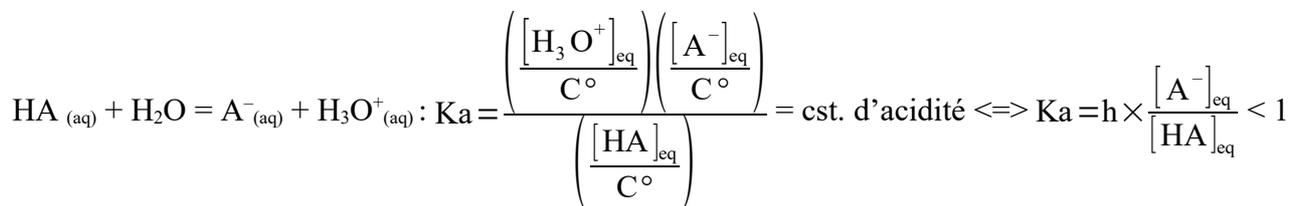
On peut différencier trois sortes de couple acide / base dans l'eau en fonction de leur réaction respective avec l'eau qui est à la fois le solvant et une espèce acido-basique amphotère :

- Les couples HA acide indifférent / A⁻ base FORTE (exemple : CH₃OH / CH₃O⁻)
HA ne réagit pas avec l'eau → HA est un acide indifférent dans l'eau,
A⁻ réagit totalement avec l'eau → A⁻ est une base FORTE dans l'eau,
- Les couples HA acide FORT / A⁻ base indifférente (exemple : HCl / Cl⁻)
HA réagit totalement avec l'eau → HA est un acide FORT dans l'eau,
A⁻ ne réagit pas avec l'eau → A⁻ est une base indifférente dans l'eau,
- Les couples HA acide faible / A⁻ base faible (exemple : CH₃CO₂H / CH₃CO₂⁻)
HA réagit partiellement avec l'eau → HA est un acide faible dans l'eau,
A⁻ réagit partiellement avec l'eau → A⁻ est une base faible dans l'eau.

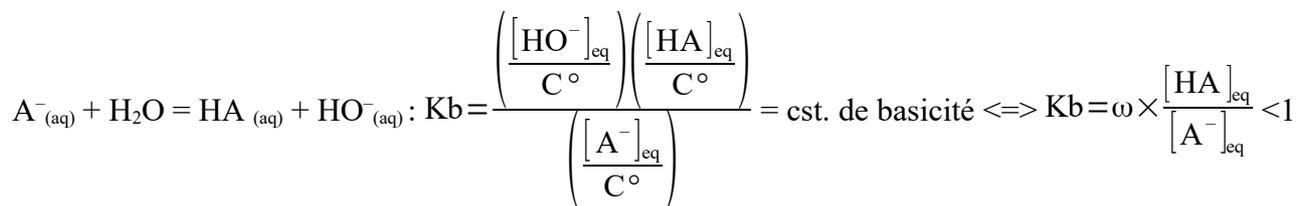
Dans ce dernier cas, il est possible de caractériser la réaction équilibrée de l'acide HA (ou de la base A⁻) avec l'eau par une constante d'équilibre appelée constante d'acidité (ou de basicité).

Constantes d'acidité et de basicité des couples acide faible / base faible

Couple acide faible / base faible (HA / A⁻)



On définit $\text{p}K_a = -\log(K_a) > 0$ qui ne dépend que de T et du couple $\Rightarrow K_a = 10^{-\text{p}K_a}$



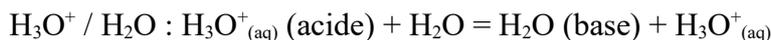
On définit $\text{p}K_b = -\log(K_b) > 0$ qui ne dépend que de T et du couple $\Rightarrow K_b = 10^{-\text{p}K_b}$

On peut vérifier que : $K_a K_b = h \omega = K_e \Leftrightarrow K_a = \frac{K_e}{K_b} > K_e$ et $K_b = \frac{K_e}{K_a} > K_e$.

Donc la seule connaissance de $\text{p}K_a$ peut caractériser le couple acide faible / base faible HA / A⁻.

$\text{p}K_a$ est compris entre 0 et $\text{p}K_e$; et $\text{p}K_b = \text{p}K_e - \text{p}K_a$ est aussi compris entre 0 et $\text{p}K_e$.

Couples de l'eau



$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}]} = 1 \text{ et } pK_a = 0 \text{ pour toute T.}$$

$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est l'espèce acide faible la plus forte (la plus réactive) présente en solution aqueuse.



$$K_a = K_e = K_w \text{ et } pK_a = pK_e = 14,0 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

HO^- est l'espèce basique faible la plus forte (la plus réactive) présente en solution aqueuse.

Extrapolation des valeurs de pKa pour les acides FORTS et les bases FORTES

En étudiant les couples acide / base dans d'autre solvant que l'eau (H.P.), on peut par corrélation et extrapolation établir des valeurs théoriques de pKa pour les couples acide FORT / base indifférente et acide indifférent / base FORTE.

Les résultats sont les suivants :

pKa (acide FORT / base indifférente) < 0 ; **exemple :** HCl / Cl^- pKa = - 7

pKa (acide indifférent / base FORTE) > 14,0 ; **exemple :** $\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$ pKa = 38

Classement des couples acide base

Acide faible et base faible

- Un acide faible et d'autant « plus fort » qu'il cède plus facilement un proton à l'eau :
 $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$; c'est-à-dire que l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

Soit $[\text{A}^-]_{\text{eq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ augmentent et $[\text{HA}]_{\text{eq}}$ diminue, donc K_a est plus grand et pK_a est plus petit.

- Une base faible est d'autant « plus forte » quelle capte plus facilement un proton de l'eau :
 $\text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HA}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$; c'est-à-dire que l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

Soit $[\text{HA}]_{\text{eq}}$ et $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ augmentent et $[\text{A}^-]_{\text{eq}}$ diminue, donc K_b est plus grand, K_a est plus petit et pK_a est plus grand.

Acide FORT

L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide faible ($pK_a = 0$) « le plus fort » dans l'eau, tout acide « plus fort » que l'ion oxonium ne peut pas exister dans l'eau => c'est donc un acide FORT en solution aqueuse, car il réagit totalement avec l'eau pour donner quantitativement les ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, on dit aussi qu'il est complètement dissocié => « $pK_a < 0$ ».

Exemples : HNO_3 (acide nitrique) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$; $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ pKa = - 1

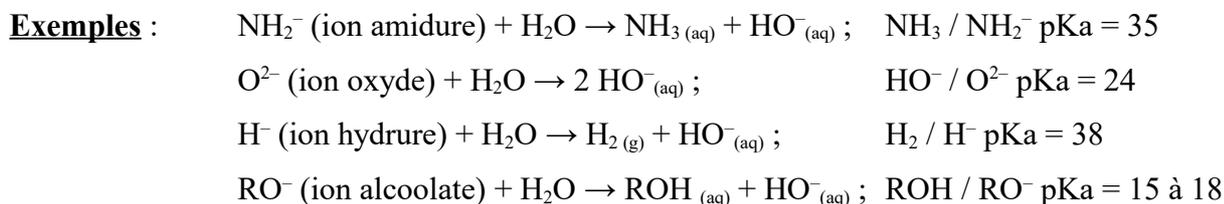
HBr (acide bromhydrique) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$; HBr / Br^- pKa = - 8

HCl (acide chlorhydrique) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$; HCl / Cl^- pKa = - 7

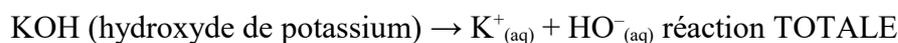
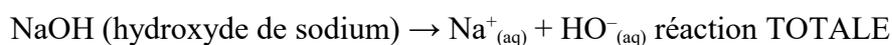
H_2SO_4 (acide sulfurique) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$ pKa = - 3

Base FORTE

L'ion hydroxyde HO^- est la base faible ($\text{pK}_a = 14,0$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$) « la plus forte » dans l'eau, toute base « plus forte » que l'ion hydroxyde ne peut pas exister dans l'eau \Rightarrow c'est donc une base FORTE en solution aqueuse, car elle réagit totalement avec l'eau pour donner quantitativement les ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$, on dit aussi qu'elle est complètement protonée \Rightarrow « $\text{pK}_a > 14,0$ » à $25\text{ }^\circ\text{C}$.



N.B. : on peut obtenir des solutions de « base FORTE » par dissolution d'hydroxyde métallique solide, les exemples les plus courants sont les solutions de soude NaOH et de potasse KOH :



Échelle acido-basique

On place par convention sur un axe vertical gradué en pK_a la base à gauche et l'acide à droite par rapport à la valeur du pK_a de leur couple.

Base	↑	Acide	pKa
NH_2^-		NH_3	32
CH_3O^-		CH_3OH	18
HO^-		H_2O	14
NH_3		NH_4^+	9
CH_3CO_2^-		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	5
H_2O		H_3O^+	0
CH_3OH		CH_3OH_2^+	-3
Cl^-		HCl	-5

- Quand le pK_a d'un acide diminue, on dit que l'acide est de + en + fort, c'est-à-dire qu'il a tendance à céder un proton plus facilement ;
- Quand le pK_a d'une base augmente, on dit que la base est de + en + forte, c'est-à-dire qu'elle a tendance à capter un proton plus facilement ;
- Un acide faible dans l'eau doit être plus faible que l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et plus fort que l'eau H_2O .
- Une base faible dans l'eau doit être plus faible que l'ion hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et plus forte que l'eau H_2O .
- Le pK_a d'un couple acide / base faible dans l'eau est compris entre 0 et $14,0$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Cours S2 A.2 : pH en solution aqueuse

pH d'une solution aqueuse

Dans l'eau, les protons H^+ n'existe pas à l'état libre, il se fixe à une molécule d'eau pour donner des H_3O^+ .

Toute solution aqueuse peut alors être caractérisée par son pH :

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

De même, si on note $pOH = -\log(a(OH^-)_{eq}) = -\log(\omega)$; alors $Ke = h \omega \Leftrightarrow pKe = pH + pOH$

Si $a(H_3O^+)_{eq} = a(OH^-)_{eq}$ la solution est **NEUTRE** $\Leftrightarrow pH = \frac{pKe}{2} = 7,0$ à $25^\circ C$;

Si $a(H_3O^+)_{eq} > a(OH^-)_{eq}$ la solution est **ACIDE** $\Leftrightarrow pH < \frac{pKe}{2} = 7,0$ à $25^\circ C$; $pH \rightarrow 0$ si $h \rightarrow 1$

Si $a(H_3O^+)_{eq} < a(OH^-)_{eq}$ la solution est **BASIQUE** $\Leftrightarrow pH > \frac{pKe}{2} = 7,0$ à $25^\circ C$; $pH \rightarrow 14$ si $\omega \rightarrow 1$

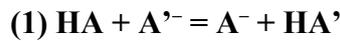
Introduction d'une espèce ou d'un couple acido-basique en solution aqueuse

- Si on introduit un acide FORT dans de l'eau, la réaction avec le solvant est TOTALE, le pH va diminuer \Rightarrow solution **ACIDE**, la concentration finale en ion oxonium doit normalement être égale au rapport de la quantité de matière d'acide FORT introduit divisée par le volume total de la solution.
- Si on introduit un acide faible dans de l'eau, la réaction avec le solvant est partielle, le pH va diminuer \Rightarrow solution **ACIDE**, la concentration finale en ion oxonium doit normalement être égale au rapport de ξ_{eq} (l'avancement de la réaction équilibrée) divisée par le volume total de la solution.
- Si on introduit un acide indifférent dans de l'eau, il n'y a pas de réaction avec le solvant, le pH n'évolue pas et la solution reste **NEUTRE** ($pH = 7,0$).
- Si on introduit une base FORTE dans de l'eau, la réaction avec le solvant est TOTALE, le pH va augmenter \Rightarrow solution **BASIQUE**, la concentration finale en ion hydroxyde doit normalement être égale au rapport de la quantité de matière de base FORTE introduite divisée par le volume total de la solution.
- Si on introduit une base faible dans de l'eau, la réaction avec le solvant est partielle, le pH va augmenter \Rightarrow solution **BASIQUE**, la concentration finale en ion hydroxyde doit normalement être égale au rapport de ξ_{eq} (l'avancement de la réaction équilibrée) divisée par le volume total de la solution.
- Si on introduit une base indifférente dans de l'eau, il n'y a pas de réaction avec le solvant, le pH n'évolue pas et la solution reste **NEUTRE** ($pH = 7,0$).
- Si on introduit une espèce amphotère (un ampholyte) dans de l'eau, il faut considérer le système comme si on avait un mélange d'un acide et d'une base de deux couples différents \Rightarrow cf. fiche 4 bis.
- Si on introduit un acide faible et sa base faible conjuguée dans de l'eau, on obtient une solution TAMPON, le pH de cette solution dépend du pKa du couple et du rapport des concentrations à l'équilibre des deux espèces : $pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}\right)$ avec pH compris entre $(pKa - 1)$ et $(pKa + 1)$.

Réaction acido-basique entre un acide faible et une base faible d'un autre couple

Réaction acide faible – base faible

Les protons H^+ n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse. Un acide HA ne peut céder un proton que s'il est mis en présence d'une base A'^- susceptible de le capter. La réaction de transfert du proton entre HA et A'^- constitue la réaction acido-basique (1) :



Les activités des espèces chimiques de cette réaction vérifient la relation d'équilibre suivante :

$$(2) K^\circ = \frac{a(A^-)_{eq} a(HA')_{eq}}{a(HA)_{eq} a(A'^-)_{eq}}$$

En supposant que toutes les espèces sont des solutés dilués (2) $\Rightarrow K^\circ = \frac{[A^-]_{eq} [HA']_{eq}}{[HA]_{eq} [A'^-]_{eq}}$ (3)

On peut déterminer la constante d'équilibre K° à partir des K_a respectifs des couples acide / base.

$$K^\circ = \frac{a(A^-)_{eq} a(HA')_{eq}}{a(HA)_{eq} a(A'^-)_{eq}} = \frac{a(A^-)_{eq} \times h}{a(HA)_{eq}} \times \frac{a(HA')_{eq}}{h \times a(A'^-)_{eq}} = \frac{K_a}{K_a'} = 10^{(pK_a' - pK_a)}$$

N.B. : on peut retrouver l'équation de réaction (1) et la constante d'équilibre K° de la relation (2) par la méthode suivante qui est généralisable :

soit les réactions : (a) $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$ et (a') $HA' + H_2O = A'^- + H_3O^+$

on constate que : (1) = (a) – (a') et on peut en déduire que $K^\circ = K_a/K_a'$.

Utilisation de l'échelle acido-basique

En comparant les pK_a de deux couples acide / base faibles, on peut prévoir les espèces acido-basiques les plus réactives.

Si pour HA / A^- on a pK_a et pour HA' / A'^- on a pK_a' avec $pK_a < pK_a'$, alors on peut affirmer :

- HA est plus réactif (plus acide) que HA' ;
- A'^- est plus réactif (plus basique) que A^- .

Prévision graphique

	Base	↑	Acide	pK_a	
Cas ou $pK_a' > pK_a$	HO^-		H_2O	14	<p>HCO_2H est un acide plus fort que NH_4^+ et NH_3 est une base plus forte que HCO_2^-, on dit que l'acide HCO_2H et la base NH_3 sont incompatibles, l'un des deux doit devenir minoritaire.</p> <p>La réaction est déplacée dans le sens direct et si $\Delta pK_a > 3$ la réaction est quasi-totale (règle du γ)</p>
	NH_3		NH_4^+	9,2	
	HCO_2^-		HCO_2H	3,8	
			H_3O^+	0	
Cas ou $pK_a' < pK_a$	HO^-		H_2O	14	<p>HCO_2H est un acide moins fort que HNO_2 et NO_2^- est une base moins forte que HCO_2^-, on dit que l'acide HCO_2H et la base NO_2^- sont compatibles, les deux peuvent coexister.</p> <p>La réaction est peu déplacée dans le sens direct et si $\Delta pK_a > 3$ la réaction est négligeable (règle du γ inversé)</p>
	HCO_2^-		HCO_2H	3,8	
	NO_2^-		HNO_2	3,2	
			H_3O^+	0	

Cours S2 A.3 : Diagrammes de prédominance et de distribution

Diagrammes de prédominance

Définitions

Pour un couple acide / base (HA/ A⁻) :

- si [HA]_{eq} > [A⁻]_{eq}, on dit que HA prédomine sur A⁻ ou que HA est l'espèce prédominante
- si [A⁻]_{eq} > [HA]_{eq}, on dit que A⁻ prédomine sur HA ou que A⁻ est l'espèce prédominante ;
- si [A⁻]_{eq} = [HA]_{eq}, on est à la frontière des domaines de prédominance, aucune espèce ne prédomine.

Acide FORT ou base FORTE dans l'eau

Par définition leur réaction est totale avec l'eau, les acides FORTS ou les bases FORTES ne peuvent pas exister dans l'eau et donc ne peuvent **jamais** prédominer sur leur espèce conjuguée respective quel que soit le pH.

Acide indifférent ou base indifférente dans l'eau

Par définition leur réaction est nulle avec l'eau, les acides indifférents ou les bases indifférentes prédominent **toujours** sur leur espèce conjuguée respective quel que soit le pH.

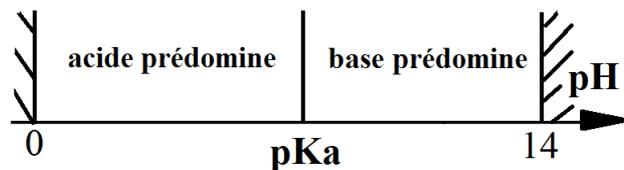
Acide faible ou base faible dans l'eau

Leur réaction avec l'eau est équilibrée et leur avancement dépend du pH :

$$\text{pour un couple acide / base faibles (HA/ A}^-): K_a = \frac{\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{HA}]_{\text{eq}}}{C^\circ}\right)} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}\right)$$

- si pH = pK_a ⇔ [A⁻]_{eq} = [HA]_{eq} ; on est à la frontière des domaines de prédominance ;
- si pH < pK_a ⇔ [A⁻]_{eq} < [HA]_{eq}, HA est prédominant ;
- si pH > pK_a ⇔ [A⁻]_{eq} > [HA]_{eq}, A⁻ est prédominante.

⇒ on obtient alors le diagramme de prédominance suivant :



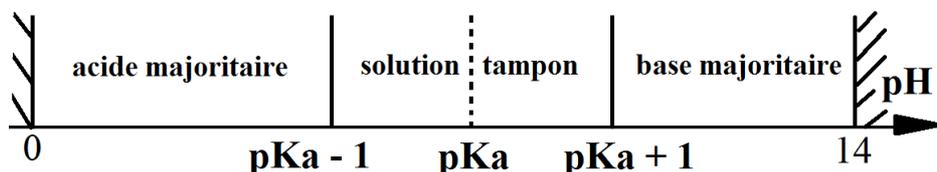
Domaines de majorité

Définition

Une espèce est majoritaire si sa concentration est 10 fois plus grande que toutes les autres (solvant exclu).

Acide faible ou base faible dans l'eau

- si [HA]_{eq} > 10 [A⁻]_{eq}, on dit que HA est majoritaire ⇔ pH < pK_a - 1 ;
- si [A⁻]_{eq} > 10 [HA]_{eq}, on dit que A⁻ est majoritaire ⇔ pH > pK_a + 1 ;
- si pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 ⇔ on a une solution TAMPON (aucune espèce majoritaire).



Diagrammes de distribution

Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes, il constitue la variable et il caractérise la composition de la solution à l'équilibre.

L'écriture de la conservation de la matière pour le couple acide faible HA / base faible A^- donne :

$C = [A^-]_{eq} + [HA]_{eq}$ avec C = concentration globale (ou initiale) ;

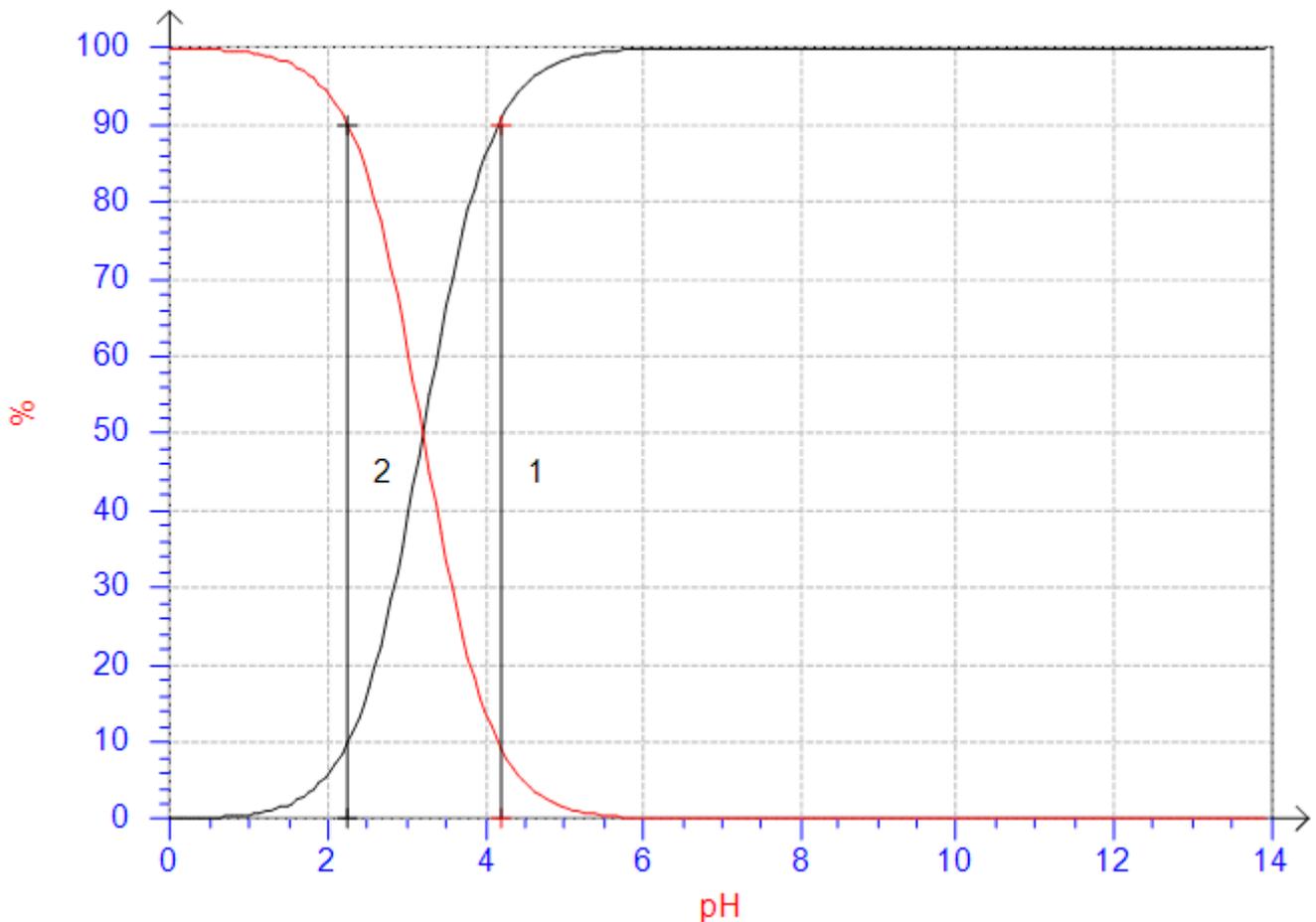
$$\text{Avec } K_a = \frac{h[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = 10^{-pK_a}, \text{ il vient : } C = [HA]_{eq} \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} + 1 \right) = [HA]_{eq} \left(\frac{K_a}{h} + 1 \right)$$

$$\text{Soit : } \frac{[HA]_{eq}}{C} = \frac{h}{K_a + h} = \frac{(\% HA)}{100} \text{ et } \frac{[A^-]_{eq}}{C} = \frac{K_a}{K_a + h} = \frac{(\% A^-)}{100}$$

En faisant effectuer le calcul et le tracé par un ordinateur, on obtient le diagramme de distribution où on retrouve d'une manière quantitative les résultats du diagramme de prédominance :

pour $h = K_a \Leftrightarrow pH = pK_a$, on a $[A^-]_{eq} = C/2 = [HA]_{eq}$.

Exemple : couple acide / base faible : HNO_2 / NO_2^- de $pK_a = 3,2$



- pour $[HNO_2] = [NO_2^-] \Leftrightarrow pH = pK_a = 3,2 \Leftrightarrow$ c'est la frontière des domaines de prédominance.
- pour $[HNO_2] > 10 [NO_2^-] \Leftrightarrow pH < pK_a - 1 = 2,2 \Rightarrow$ domaine de majorité de HNO_2 pour $[0 ; 2,2]$
- pour $[NO_2^-] > 10 [HNO_2] \Leftrightarrow pH > pK_a + 1 = 4,2 \Rightarrow$ domaine de majorité de NO_2^- pour $[4,2 ; 14,0]$
- $2,2 + pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 = 4,2$ on définit le domaine de Henderson = solution TAMPON.

Cours S2 A.4 : Étude quantitative de solutions acido-basiques

Classement des espèces :

On distingue les constituants d'une solution en espèce en fonction de leur concentration respective :

- ultra-majoritaire = l'eau (solvant) ;
- majoritaires = espèces dont la concentration est de l'ordre de grandeur de la concentration initiale de l'espèce introduite ;
- minoritaires = espèces 10 fois moins concentrées que les espèces majoritaires.

Hypothèses de travail :

- On ne prend en compte que les espèces réellement introduites en solution aqueuse ; ainsi, les ions H_3O^+ et HO^- issus de l'autoprotolyse de l'eau neutre dont la concentration initiale est de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ne seront pas comptabilisés à l'état initial.
- Les ions H_3O^+ et HO^- n'apparaîtront en tant que réactif (espèce majoritaire) que si un acide FORT ou une base FORTE ou un composé ionique les libèrent lors d'une réaction totale avec le solvant.
- Le pH sera déterminé à 0,1 près, c'est-à-dire pour une valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ connue à 10 % près ; les concentrations à l'équilibre ne seront donc données qu'avec 2 chiffres significatifs.
- Un terme sera négligé devant un autre dans les calculs de somme (ou différence) si sa valeur est 10 fois plus petite qu'un autre.
- On ne prend en compte que les réactions entre les espèces majoritaires et/ou le solvant (H_2O).

Étude des réactions

- Si une réaction est TOTALE, on écrit son tableau d'avancement en considérant l'avancement maximal ($\xi_{\text{EF}} = \xi_{\text{max}}$) :

Exemple 1 : on introduit $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de HNO_3 (acide FORT) dans 10,0 mL d'eau distillée.

réaction TOTALE	HNO_3	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$	$+ \text{NO}_3^-$
EI (en mol.L⁻¹)	0,010	–	0	0
EF (en mol.L⁻¹)	0	–	0,010	0,010

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(0,010) = 2,0 \quad (\text{solution ACIDE})$$

Exemple 2 : on introduit $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de NaOH (totalement soluble) dans 100,0 mL d'eau distillée.

réaction TOTALE	NaOH	$\rightarrow \text{Na}^+$	$+ \text{HO}^-$
EI (en mol.L⁻¹)	0,010	0	0
EF (en mol.L⁻¹)	0	0,010	0,010

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{0,010}\right) = 12,0 \quad (\text{solution BASIQUE})$$

- Si une réaction équilibrée est quasi-totale ($K^\circ > 10^3$) (on dit aussi qu'elle est « **quantitative** »), on la traite en première approximation **comme** une réaction TOTALE => on écrit son tableau d'avancement en considérant l'avancement maximal ($\xi_{EF} \approx \xi_{max}$) :

Exemple 3 : on introduit $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de H_3O^+ et $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol de HO^- dans 100,0 mL d'eau distillée. Les deux espèces sont incompatibles.

réaction quasi-totale	HO^-	+ H_3O^+	= 2 H_2O	$K_1^\circ = 10^{+14}$
EI (en mol.L⁻¹)	0,020	0,010	–	
EF (en mol.L⁻¹)	0,010	$\varepsilon \approx 0$	–	

$$\Rightarrow pH = -\log\left(\frac{Ke}{0,010}\right) = 12,0 \quad (\text{solution BASIQUE})$$

Exemple 4 : on introduit $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de HCO_2H (acide faible $pK_a = 3,8$) et $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol de NH_3 (base faible $pK_a' = 9,2$) dans 10,0 mL d'eau distillée. Les deux espèces sont incompatibles.

réaction quasi-totale	NH_3	+ HCO_2H	= NH_4^+	+ HCO_2^-	$K_1^\circ = 10^{+5,4}$
EI (en mol.L⁻¹)	0,020	0,010	0	0	
EF (en mol.L⁻¹)	0,010	$\varepsilon \approx 0$	0,010	0,010	

$$\Rightarrow pH = pK_a' + \log\left(\frac{0,010}{0,010}\right) = pK_a' = 9,2 \quad (\text{solution TAMPON})$$

- Si une réaction équilibrée est quelconque ($K^\circ < 10^3$), on écrit son tableau d'avancement en considérant l'avancement à l'équilibre ($\xi_{EF} \approx \xi_{eq}$) :

Exemple 5 : on introduit $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de HA (acide faible pK_a) dans 10,0 mL d'eau distillée.

réaction équilibrée	HA	+ H_2O	= H_3O^+	+ A^-	$K_2^\circ = K_a = 10^{-pK_a} < 1$
EI (en mol.L⁻¹)	0,010	–	0	0	
Eq (en mol.L⁻¹)	$0,010 - \xi_v$	–	ξ_v	ξ_v	

Il reste à calculer ξ_v en fonction de la valeur de K°

$$- \text{ si } 10^3 > K^\circ > 10^{-3}, \text{ on résout exactement l'équation : } K^\circ = \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}C^\circ} = \frac{\xi_v^2}{(0,010 - \xi_v)}$$

$$\text{pour } K^\circ = 10^{-2} \Rightarrow \xi_v = 0,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = -\log(0,62 \cdot 10^{-2}) = 2,2 \quad (\text{solution ACIDE})$$

– si $K^\circ < 10^{-3}$, on peut négliger ξ_v devant la concentration initiale en supposant que sa valeur sera a priori très faible (10 fois moins au minimum), on résout alors une équation simplifiée :

$$\text{pour } K^\circ = 10^{-6} \Rightarrow \text{on suppose } 0,010 \gg \xi_v \text{ et on écrit } K^\circ = \frac{\xi_v^2}{0,010} = 10^{-6} \Rightarrow \xi_v = \sqrt{10^{-6} \times 0,010}$$

$$\Rightarrow \xi_v = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,010 \quad (\text{vérification que } \xi_v \text{ est bien 10 fois plus petit}).$$

$$\Rightarrow pH = -\log(1,0 \cdot 10^{-4}) = 4,0 \quad (\text{solution ACIDE, mais moins que la précédente acide plus faible})$$

Exemple 6 : on introduit $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de A^- (base faible pK_a) dans 10,0 mL d'eau distillée.

réaction équilibrée	A^-	+ H_2O	= HO^-	+ HA	$K_2^\circ = K_e/K_a = 10^{pK_a - pK_e} < 1$
EI (en mol.L⁻¹)	0,010	–	0	0	
Eq (en mol.L⁻¹)	$0,010 - \xi_v$	–	ξ_v	ξ_v	

Il reste à calculer ξ_v en fonction de la valeur de K°

– si $10^3 > K^\circ > 10^{-3}$, on résout exactement l'équation : $K^\circ = \frac{[HO^-]_{eq}[HA]_{eq}}{[A^-]_{eq} C^\circ} = \frac{\xi_v^2}{(0,010 - \xi_v)}$

pour $K^\circ = 10^{-2} \Rightarrow \xi_v = 0,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = -\log\left(\frac{Ke}{\xi_v}\right) = pKe + \log(0,62 \cdot 10^{-2}) = 11,8$

(solution BASIQUE)

– si $K^\circ < 10^{-3}$, on peut négliger ξ_v devant la concentration initiale en supposant que sa valeur sera a priori très faible (10 fois moins au minimum), on résout alors une équation simplifiée :

pour $K^\circ = 10^{-6} \Rightarrow$ on suppose $0,010 \gg \xi_v$ et on écrit $K^\circ = \frac{\xi_v^2}{0,010} = 10^{-6} \Rightarrow \xi_v = \sqrt{10^{-6} \times 0,010}$

$\Rightarrow \xi_v = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,010$ (vérification que ξ_v est bien 10 fois plus petit).

$\Rightarrow pH = -\log\left(\frac{Ke}{\xi_v}\right) = pKe + \log(1,0 \cdot 10^{-4}) = 10,0$

(solution BASIQUE, mais moins que la précédente base plus faible)

Exemple 7 : Introduction d'un ampholyte

On introduit $n_0 = 0,10$ mole de $NaHS_{(s)}$ (hydrogénosulfure de sodium) dans 1,0 L d'eau distillée.

On donne : $pK_a(H_2S / HS^-) = pK_{a1} = 7,0$ et $pK_a(HS^- / S^{2-}) = pK_{a2} = 13,0$

Dissolution totale du sel : $NaHS_{(s)} \rightarrow HS^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)} \Rightarrow [HS^-]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

autoprotolyse de l'ampholyte	2 HS^-	= H_2S	+ S^{2-}	$K^\circ = K_{a2}/K_{a1} = 10^{-6}$
EI (en mol.L⁻¹)	0,10	0	0	réaction équilibrée très limitée
Eq (en mol.L⁻¹)	$0,10 - 2 \xi_v$	ξ_v	ξ_v	

$$K^\circ = \frac{[S^{2-}]_{eq}[H_2S]_{eq}}{[HS^-]_{eq}^2} = \frac{\xi_v^2}{(0,10 - 2\xi_v)^2} = 10^{-6} \ll 1$$

si $0,10 \gg 2 \xi_v \Rightarrow \xi_v = (\sqrt{K^\circ}) \times 0,10 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,10$ (hypothèse vérifiée)

$\Rightarrow [HS^-]_{eq} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[H_2S]_{eq} = [S^{2-}]_{eq} = \xi_v = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[HS^-]_{eq} h}{[H_2S]_{eq}} \times \frac{[S^{2-}]_{eq} h}{[HS^-]_{eq}} = h^2 \Rightarrow h = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \Leftrightarrow pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 10,00$$

$\Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ (très petit)

Rappel, résolution numérique avec Python :

Exemple 5 :

```
import numpy as np #Pour faire divers calculs
from scipy.optimize import fsolve #Importe la fonction pour faire la résolution d'équation
## Constantes d'équilibre et concentration initiale
K=10**(-2) # K° de la réaction HA + H2O = A(-) + H3O(+)
C=10**(-2) # Concentration initiale de HA en mol/L
def func(x): #définit l'équation qui doit s'annuler
    return x**2-K*(C-x)
x_solution = fsolve(func, C/2) #résolution du système
print('avancement = ',format(x_solution[0], "#.1e"),'mol/L') #affiche la solution de x = [H3O(+)]
pH=-np.log10(x_solution[0]) #calcule le pH
print('pH = ',format(pH,"#.1f")) #affiche le pH
```

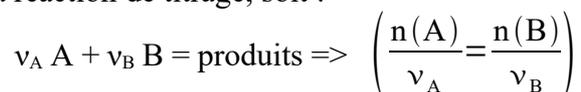
Exemple 6 :

```
import numpy as np #Pour faire divers calculs
from scipy.optimize import fsolve #Importe la fonction pour faire la résolution d'équation
## Constantes d'équilibre et concentration initiale
K=10**(-2) # K° de la réaction A(-) + H2O = HA + HO(-)
C=10**(-2) # Concentration initiale de A(-) en mol/L
def func(x): #définit l'équation qui doit s'annuler
    return x**2-K*(C-x)
x_solution = fsolve(func, C/2) #résolution du système
print('avancement = ',format(x_solution[0], "#.1e"),'mol/L') #affiche la solution de x = [HO(-)]
pH=-np.log10(10**(-14)/x_solution[0]) #calcule le pH
print('pH = ',format(pH,"#.1f")) #affiche le pH
```

Cours S2 A.5 : Dosage acido-basique volumétrique, pH-métrie et conductimétrie

Réaction de dosage et point équivalent

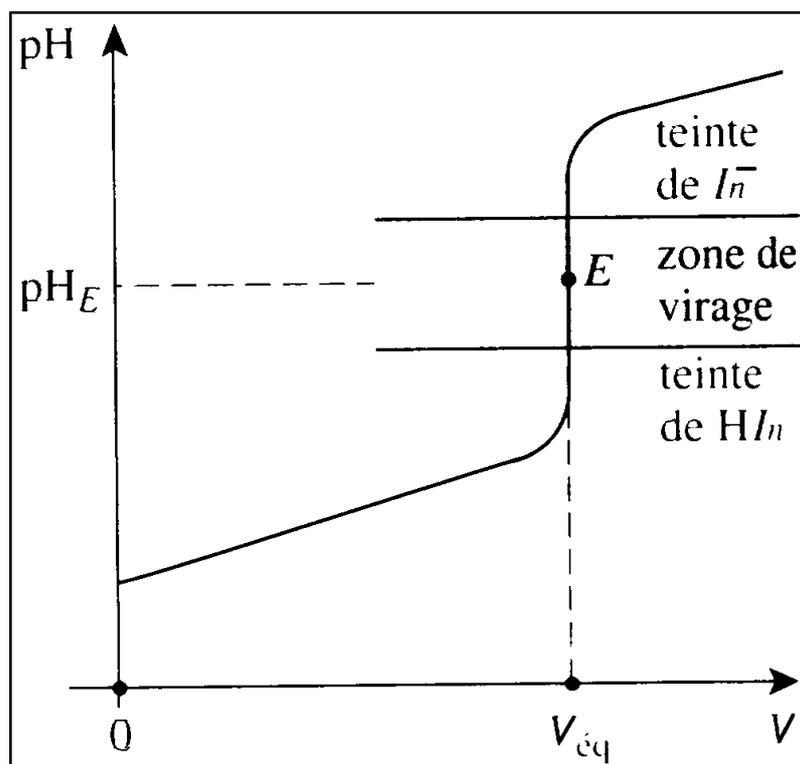
- Une réaction de dosage doit être rapide, unique et « totale » ($K^{\circ} > 10^3$).
- Le point équivalent correspond au volume où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, soit :



Dosage acido-basique volumétrique direct

- Pour un dosage acido-basique, on a un brusque saut de pH au point équivalent si les conditions sont réunies (en particulier il faut $K^{\circ} > 10^3$).

Alors l'utilisation d'un indicateur coloré dont les formes acide (HIn) et basique (In⁻) sont de couleur différente permet de repérer l'équivalence et de mesurer le volume de réactif titrant mis à réagir avec l'espèce à analyser au point équivalent. Le pH à l'équivalence doit appartenir à la zone de virage.



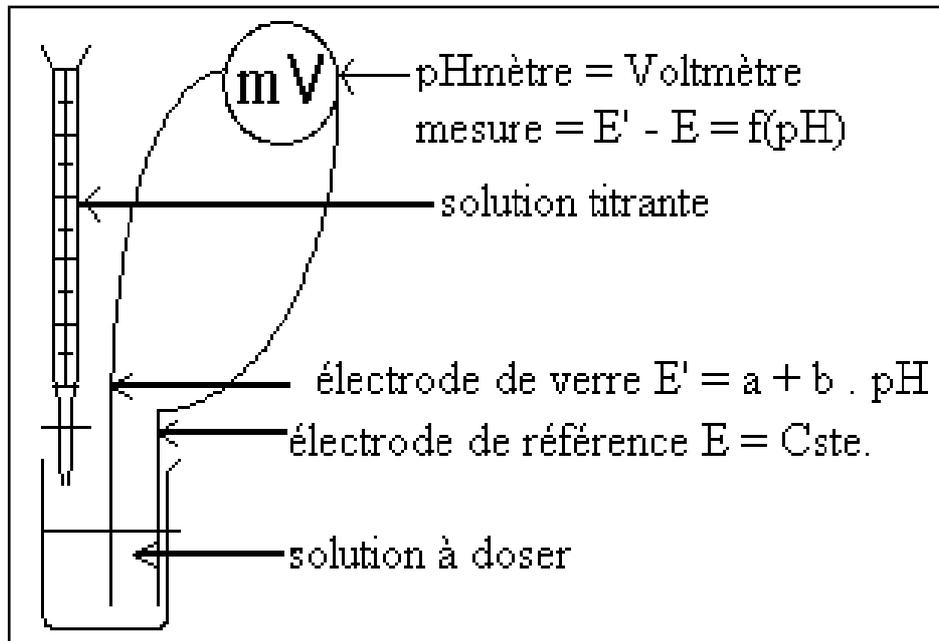
- Exemple d'indicateurs colorés usuels :

	Couleur forme acide	pH de la zone de virage (cf. figure)	Couleur forme basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,2 – 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,0 – 10,0	Rouge

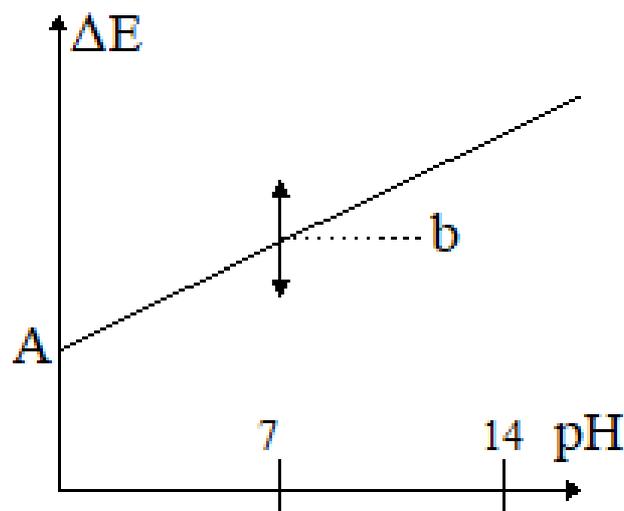
Dosage pH-métrique (ou potentiométrique)

- On mesure une différence de potentiel (ddp) à courant nul, notée e ou ΔE , entre une électrode de verre sensible à la concentration des ions H_3O^+ et une électrode de référence :

$$\Delta E = E_{\text{verre}}(H_3O^+) - E_{\text{réf}}$$

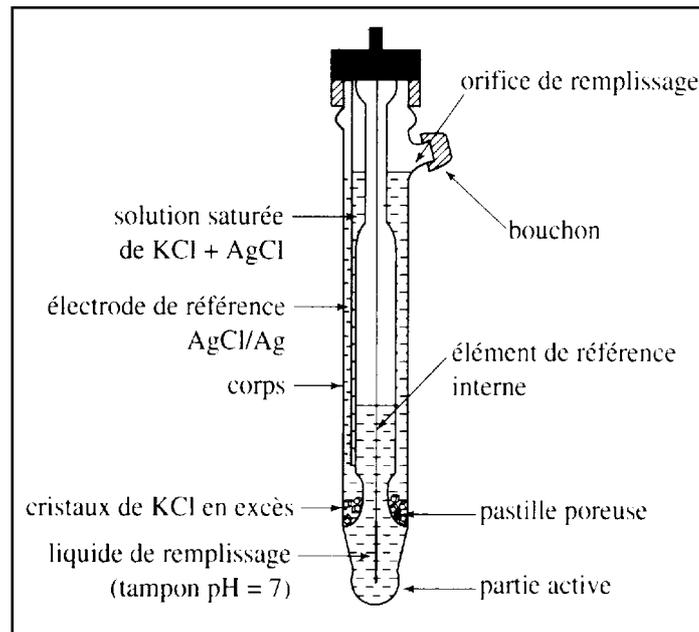


- L'électrode de verre est constituée d'une partie active qui est sensible à la différence de pH entre la solution interne (pH_0) qui la constitue et la solution dans laquelle elle est plongée.
- Son potentiel est une fonction linéaire du pH : $E_{\text{verre}}(H_3O^+) = E' = a + b \cdot pH$
- L'électrode de référence a un potentiel constant : $E_{\text{réf}} = E = \text{Cste.}$
- Donc ΔE , la ddp mesurée par un voltmètre (pH-mètre) entre les deux électrodes séparées ou combinées, est une fonction affine du pH :
 $\Delta E = A + b \cdot pH$, où A et b dépendent des conditions réelles de l'utilisation des électrodes.



- Il faut donc étalonner le pH-mètre afin d'en fixer les valeurs respectives.

- En pratique, on utilise une « sonde pH-métrique » ; il s'agit en fait d'une électrode de verre combinée qui contient les deux électrodes, celle de verre et celle de référence

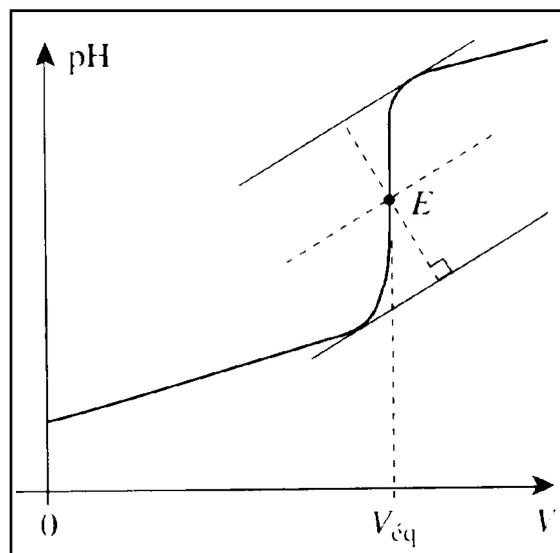


Électrode de verre combinée

- Pour étalonner le pH-mètre, on utilise :
 - Une solution à $\text{pH} \approx 7$ pour fixer la valeur au milieu du domaine (translation verticale) ;
 - Une solution à $\text{pH} \approx 4$ (dosage d'un acide) ou à $\text{pH} \approx 9$ (dosage d'une base) pour fixer la pente de la droite (rotation autour du point pivot à $\text{pH} \approx 7$).
- On suit alors au cours du dosage la variation de ΔE donc du pH en fonction du volume V de l'espèce titrante utilisée à l'aide d'un pH-mètre.

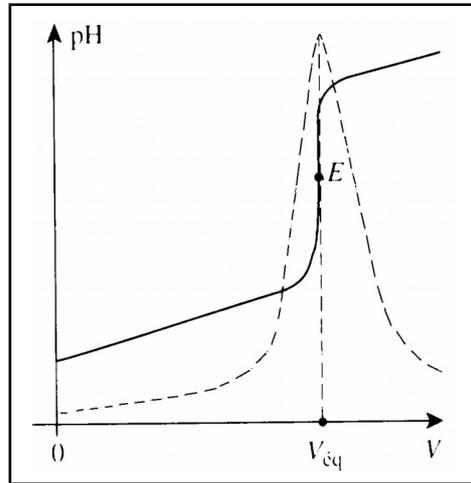
Les courbes de titrages $\text{pH} = f(V)$

- On a pris l'habitude de tracer $\text{pH} = f(V)$ dont l'allure est caractérisée par un brusque saut de pH avec un point d'inflexion au point équivalent, que l'on peut déterminer par la méthode des tangentes (cf. classe de terminale).



Méthode des tangentes

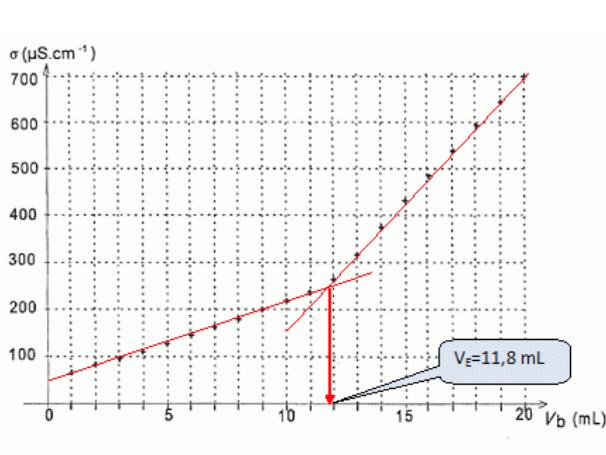
- Mais le tracé de $\left(\frac{dpH}{dV}\right) = g(V)$ qui est moins utilisée est tout aussi intéressant, car la fonction présente un maximum au point équivalent. En effet, l'existence d'un point d'inflexion pour $pH = f(v)$ implique $\left(\frac{d^2 pH}{(dV)^2}\right) = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{d}{dV}\left(\frac{dpH}{dV}\right)\right) = 0$, donc $g(V)$ possède un maximum.



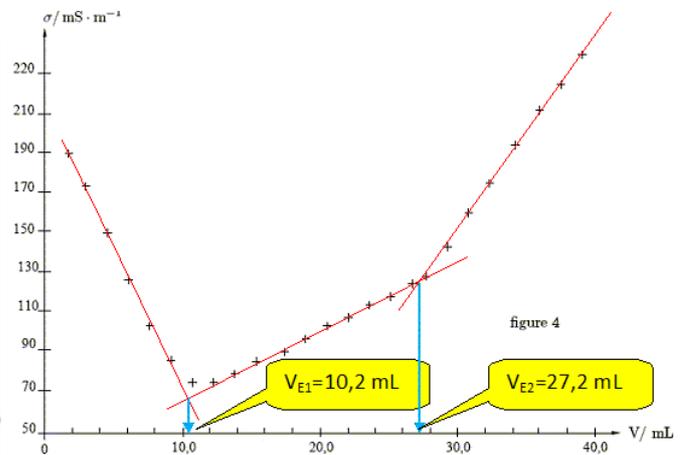
Tracé de $\left(\frac{dpH}{dV}\right) = g(V)$

Dosage conductimétrique

- On suit le dosage en mesurant la conductivité σ avec une cellule de conductimétrie reliée à un conductimètre ; la chaîne de mesure doit tout d'abord être étalonnée en utilisant une solution ionique de concentration et température connues (en pratique on utilise une solution de chlorure de potassium KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).
- Ensuite on trace la conductivité σ ou la conductivité corrigée $\sigma \times V_T$ (pour éviter le problème de dilution provoqué par l'ajout de la solution introduit par la burette) en fonction du volume V du réactif titrant utilisée pour effectuer le dosage.
- On obtient un graphe pour lequel on observe des portions affines dont on va repérer par prolongement le (ou les) intersection(s) respective(s) pour déterminer le (ou les) volume(s) équivalent(s).



dosage de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par NaOH



dosage du mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{HCl}$ par NaOH

Cours S2 A.6 : Quelques réactions de dosage acide/base simples

Convention de notation

- Espèce dosée (ou titrée) prélevée à la pipette jaugée et placée dans le bécher : C_0, V_0
- Espèce dosante (ou titrante) placée dans la burette graduée : C_1, V

Réaction acide FORT/base FORTE

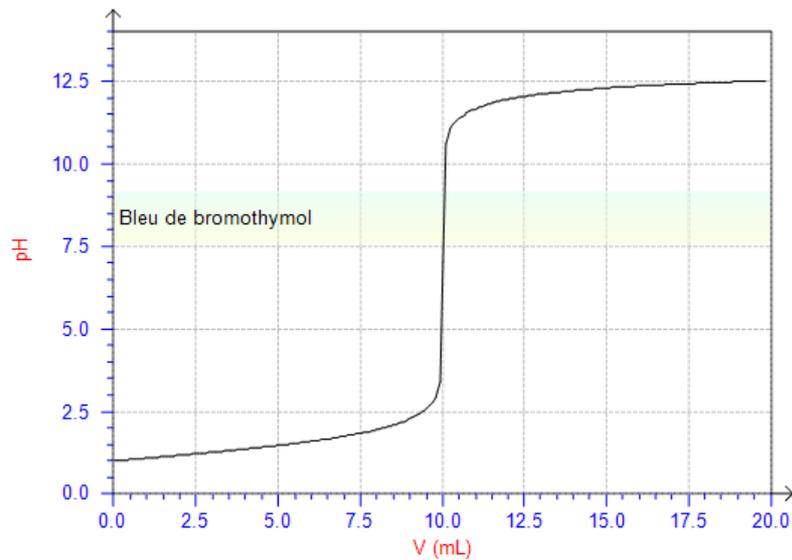
Espèce dosée : solution d'acide chlorhydrique : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

Espèce dosante : solution de soude : $\text{NaOH} \rightarrow \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$

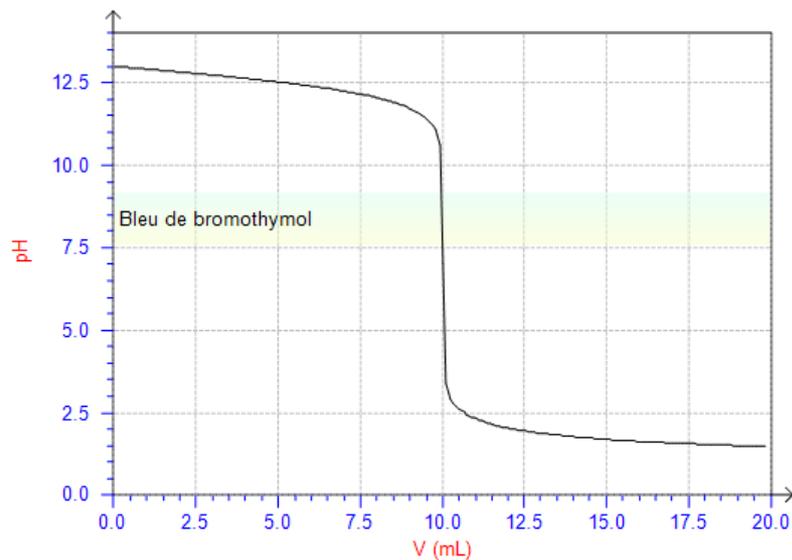
Réaction de dosage : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}$ $K^\circ = 1/K_e = 10^{14} > 10^3$

Relation à l'équivalence V_e : $C_0 V_0 = n_a = n_b = C_1 V_e$

Évolution du pH : le pH augmente au cours du dosage, on part d'une solution très acide (excès de $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$), le pH à l'équivalence vaut 7,0 (eau neutre) et ensuite la solution devient très basique (excès de $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$). L'indicateur coloré à utiliser est le **bleu de bromothymol (BBT)**.



N.B. : on peut inverser les deux solutions, seul le sens d'évolution du pH changera.



Réaction acide faible/base FORTE

Espèce dosée : solution d'acide faible $HA_{(aq)}$

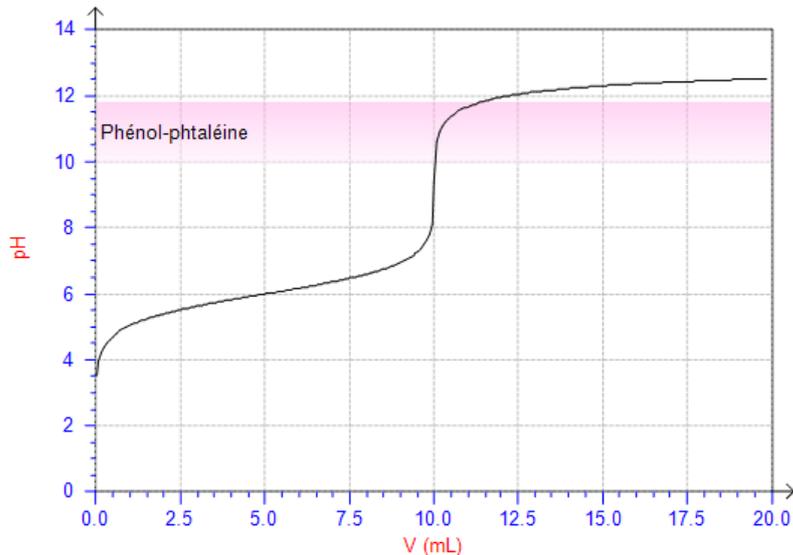
Espèce dosante : solution de soude : $NaOH \rightarrow HO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$

Réaction de dosage : $HA_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O$; $K^\circ = K_a/K_e > 10^3$ si $K_a > 10^{-11} \Leftrightarrow pK_a < 11$

Relation à l'équivalence V_e : $C_0 V_0 = n_a = n_b = C_1 V_e$

Évolution du pH : le pH augmente au cours du dosage on part d'une solution acide (solution d'acide faible $HA_{(aq)}$), le pH à l'équivalence est basique (solution de base faible $A^-_{(aq)}$) et ensuite la solution devient très basique (excès de $HO^-_{(aq)}$). L'indicateur coloré à utiliser peut être la **phénolphtaléine** (PPH).

À $V_e/2$, dans la plupart des cas, il y a autant d'acide faible HA que de base faible $A^- \Rightarrow pH = pK_a$.



Réaction acide FORT/base faible

Espèce dosée : solution de base faible $A^-_{(aq)}$

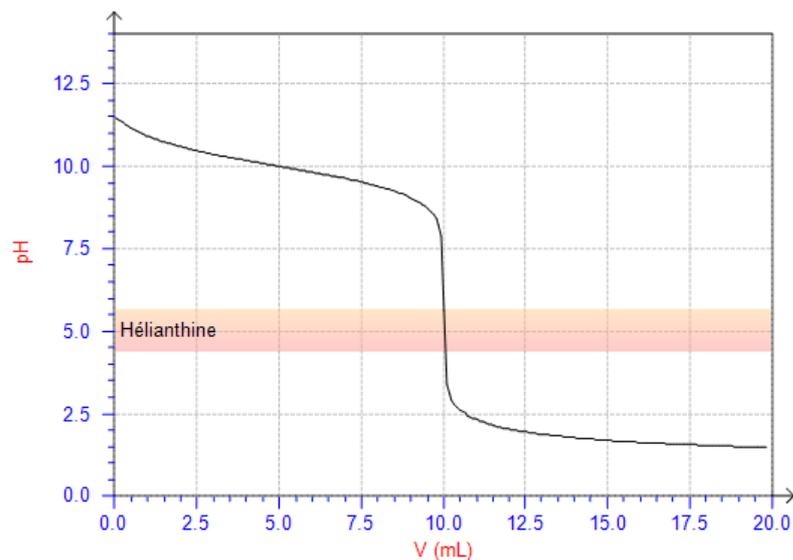
Espèce dosante : solution d'acide chlorhydrique : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Réaction de dosage : $A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = HA_{(aq)} + H_2O$; $K^\circ = 1/K_a > 10^3$ si $K_a < 10^{-3} \Leftrightarrow pK_a > 3$

Relation à l'équivalence V_e : $C_0 V_0 = n_b = n_a = C_1 V_e$

Évolution du pH : le pH diminue au cours du dosage on part d'une solution basique (solution de base faible $A^-_{(aq)}$), le pH à l'équivalence est acide (solution d'acide faible $HA_{(aq)}$) et ensuite la solution devient très acide (excès de $H_3O^+_{(aq)}$). L'indicateur coloré à utiliser peut être l'**hélianthine**.

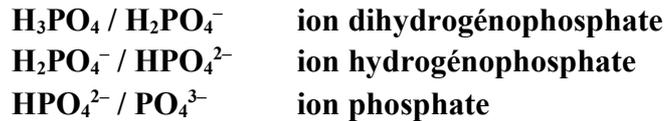
À $V_e/2$, dans la plupart des cas, il y a autant d'acide faible HA que de base faible $A^- \Rightarrow pH = pK_a$.



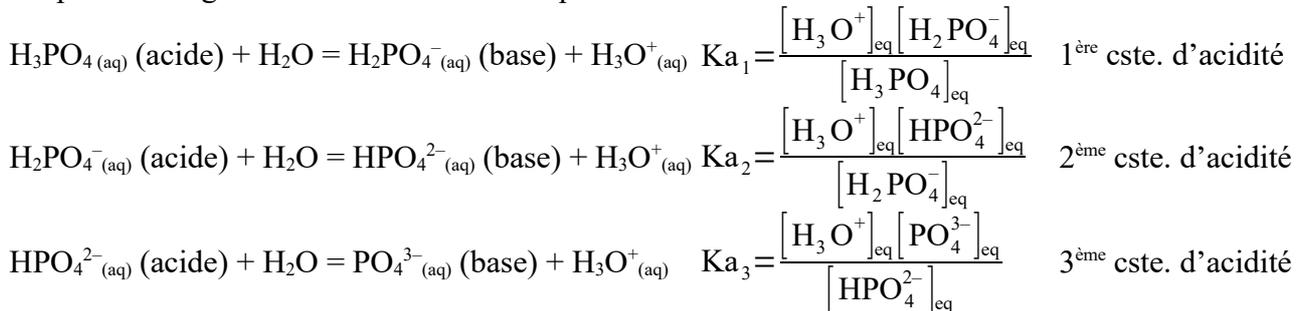
Cours S2 A.7 : Les polyacides

Constantes d'acidité successives d'un polyacide

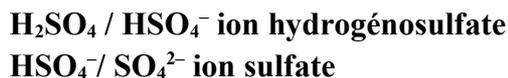
- Dans le cas des polyacides et des polybases, on est amené à définir des réactions successives avec l'eau et dans le cas des acidités faible des constantes successives d'acidité K_{a_i} .
- Par exemple, pour H_3PO_4 (acide phosphorique) qui est un triacide faible, on définit trois couples successifs :



On peut envisager les réactions acido-basiques suivantes avec l'eau :



- On indice les constantes successives d'acidité dans l'ordre de la perte des protons. On observe expérimentalement : $1 > K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} \Leftrightarrow 0 < pK_{a_1} < pK_{a_2} < pK_{a_3}$ si on définit $pK_{a_i} = -\log K_{a_i}$. Cet ordre sera toujours vérifié quel que soit le polyacide.
- Il existe des cas particuliers, par exemple pour H_2SO_4 (acide sulfurique) qui est un diacide dont la première acidité est FORTE dans l'eau alors que la seconde est faible. On définit deux couples successifs :



On peut envisager les réactions acido-basiques suivantes avec l'eau :

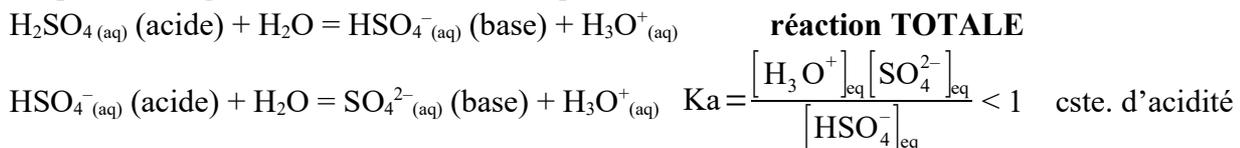


Diagramme de prédominance

Dans le cas d'un polyacide faible H_nA , son DP se situe toujours le plus à gauche ($0 < pH < pK_{a_1}$), celui de la polybase A^{n-} se situe le plus à droite ($pK_{a_n} < pH < 14,0$) et ceux du ou des ampholytes entre deux pK_{a_i} successifs (par exemple pour $H_{n-1}A^-$ il joue le rôle de base pour le premier couple, il prédomine pour $pH > pK_{a_1}$ et il joue le rôle de l'acide pour le second couple, il prédomine pour $pH < pK_{a_2}$; soit un domaine de prédominance compris entre pK_{a_1} et pK_{a_2} .)

Exemple : diagramme de prédominance de H_3PO_4 ($pK_{a_1} = 2,1$; $pK_{a_2} = 7,2$; $pK_{a_3} = 12,4$) :

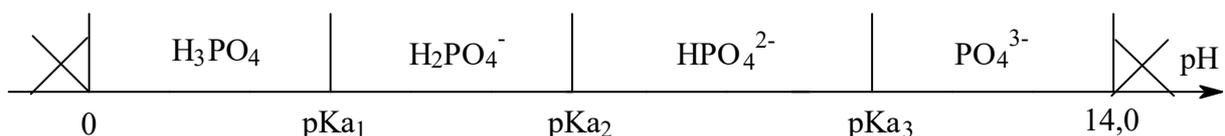
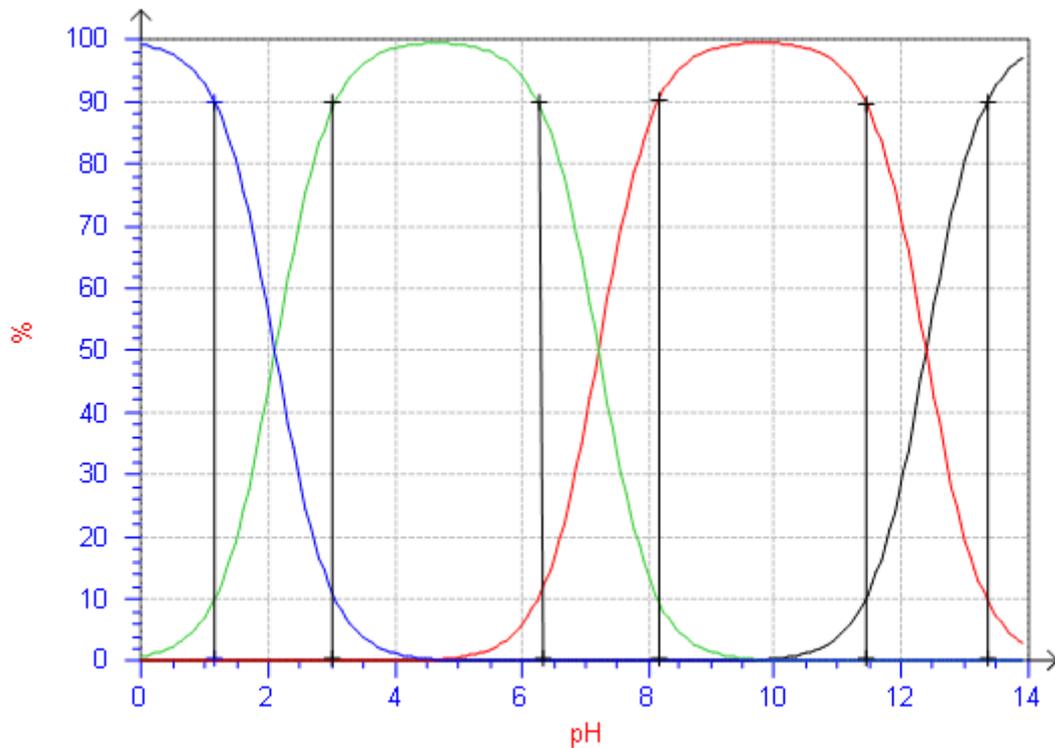


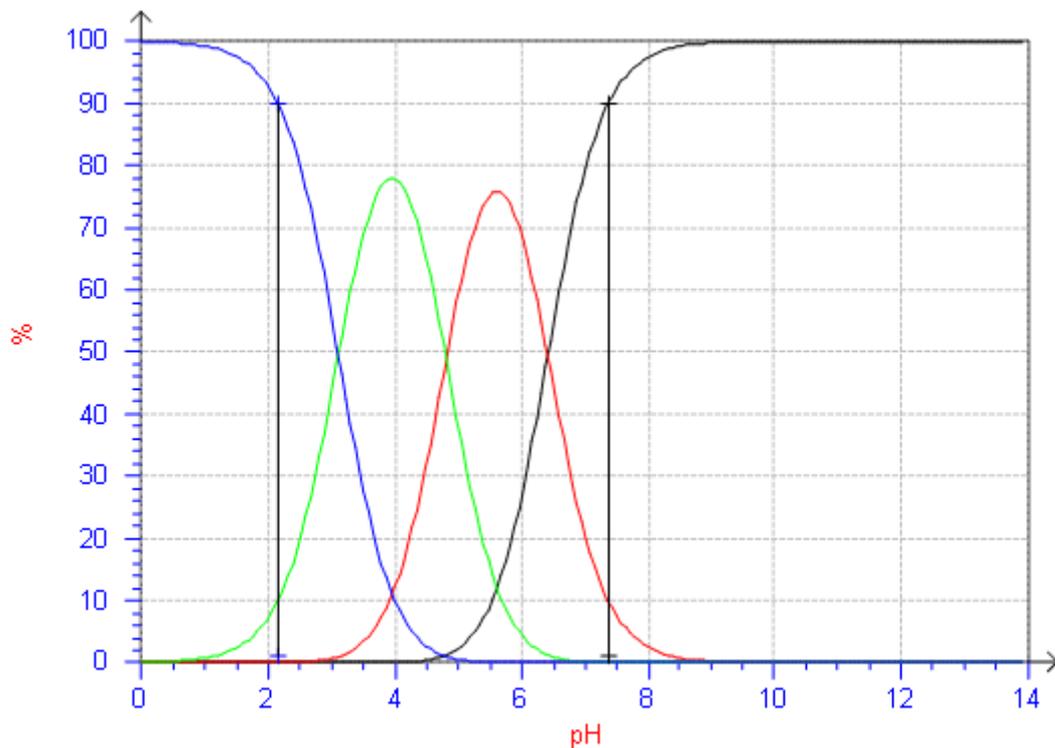
Diagramme de distribution

Couples $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ de $\text{pK}_{a1} = 2,1$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{pK}_{a2} = 7,2$; $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ $\text{pK}_{a3} = 12,4$.



Ici les domaines de majorité sont $[0 ; 1,1]$ pour H_3PO_4 ; $[3,1 ; 6,2]$ H_2PO_4^- ;
 $[8,2 ; 11,4]$ pour HPO_4^{2-} et $[13,4 ; 14,0]$ pour PO_4^{3-} .

Couples $\text{H}_3\text{A} / \text{H}_2\text{A}^-$ de $\text{pK}_{a1} = 3,1$; $\text{H}_2\text{A}^- / \text{HA}^{2-}$ $\text{pK}_{a2} = 4,8$; $\text{HA}^{2-} / \text{A}^{3-}$ $\text{pK}_{a3} = 6,4$.



Ici les domaines de majorité sont $[0 ; 2,1]$ pour H_3A et $[7,4 ; 14,0]$ pour A^{3-} .

Les deux autres espèces **ne sont jamais majoritaires**, $(\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}) = 1,7$ et $(\text{pK}_{a3} - \text{pK}_{a2}) = 1,6$ sont inférieures à 2,0 ; par contre, elles ont un DP : $[3,1 ; 4,8]$ pour H_2A^- et $[4,8 ; 6,4]$ pour HA^{2-} .

Cours S2 A.8 : Dosage d'un diacide

Convention de notation

Polyacide H_2A dosé (ou titré) : C_0, V_0 et HO^- base dosante (ou titrante) : C_1, V

Volume de la première équivalence $(Ve)_1$ pour la réaction : $H_2A_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = HA^-_{(aq)} + H_2O$

$$C_0 V_0 = n_a = n_b = C_1 (Ve)_1$$

Pour la seconde équivalence, on a alors : $HA^-_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^{2-}_{(aq)} + H_2O$ et $(Ve)_2 = 2 (Ve)_1$

Pour les demi-équivalences successives, on a alors :

$$- 1^{\text{ère}} \text{ demi-équivalence, } (V_{e/2})_1 = \frac{(Ve)_1}{2}$$

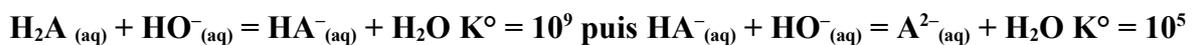
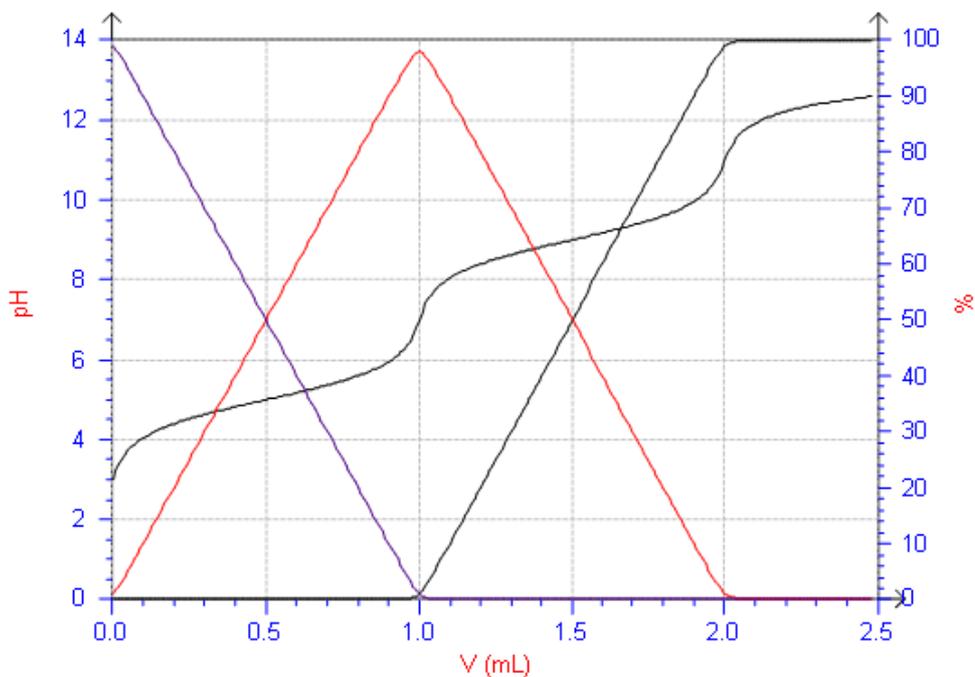
$$- 2^{\text{ème}} \text{ demi-équivalence, } (V_{e/2})_2 = \frac{(Ve)_1 + (Ve)_2}{2}$$

Dosages successifs séparés des deux acidités

Pour un diacide H_2A , si on veut que ses deux acidités soient dosées **successivement et séparément**, il faut que :

$$(pKa)_2 - (pKa)_1 = \Delta(pKa) > 4$$

Dosage de 10,0 mL de H_2A ($pKa_i = 5,0$ et $9,0$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ par $NaOH$ à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$



Les deux réactions de dosage sont bien quasi-totales et on visualise bien les deux sauts de pH respectivement à $(Ve)_1 = 1,0 \text{ mL}$ et à $(Ve)_2 = 2,0 \text{ mL}$. Pour lesquelles les relations à l'équivalence s'écrivent :

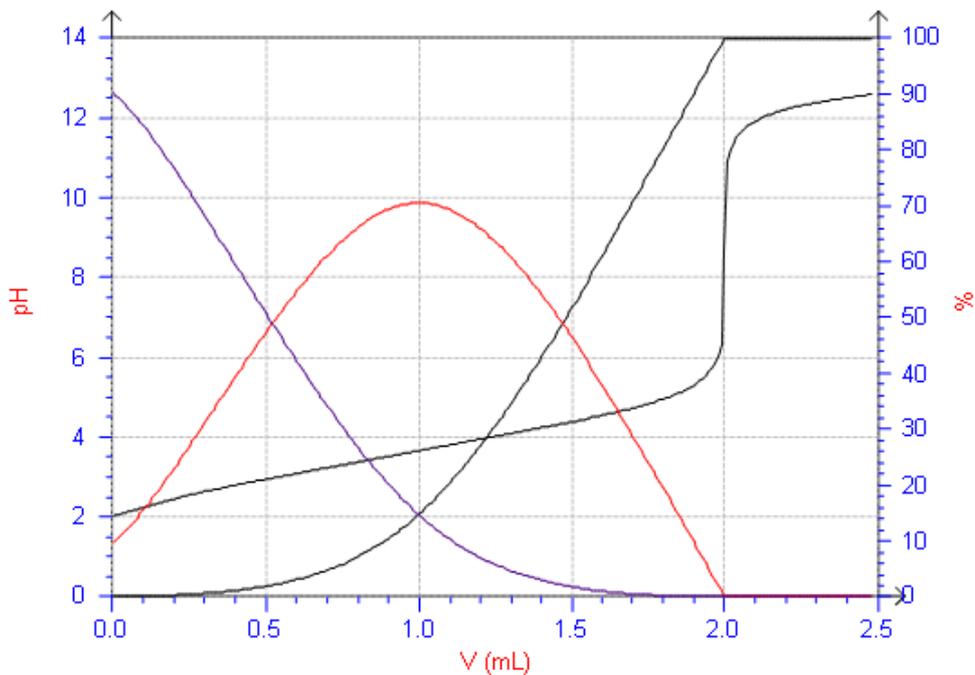
$$C_0 V_0 = C_1 (Ve)_1 \text{ et } C_0 V_0 = C_1 \{(Ve)_2 - (Ve)_1\}$$

Dosages successifs simultanés des deux acidités

Dans le cas où :

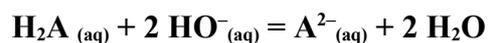
$$(\text{pKa})_2 - (\text{pKa})_1 = \Delta(\text{pKa}) < 4$$

Dosage de 10,0 mL de H_2A ($\text{pKa}_i = 3,0$ et $4,4$) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ par NaOH à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$



Les deux acidités seront dosées **simultanément** et il existe un seul saut de pH et « **une seule équivalence visible** » qui correspond à $V_e = (V_e)_2 = 2 (V_e)_1$.

On doit alors considérer une réaction globale de dosage où les deux acidités sont dosées en même temps :



Pour laquelle la relation à l'équivalence s'écrit :

$$C_0 V_0 = \frac{C_1 V_e}{2}$$

Activité S2 A.1 : Solutions acido-basiques et pH

Comparaison du pH de différentes solutions acido-basiques simples

Pour des solutions à trois concentrations différentes, on mesure les pH ci-dessous :

pH de la solution aqueuse à la concentration C	$10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
solution d'acide chlorhydrique HCl	pH = 1,0	pH = 3,0
solution d'acide nitrique HNO₃	pH = 1,0	pH = 3,0
solution d'acide éthanoïque CH₃CO₂H	pH = 2,9	pH = 3,9
solution de chlorure d'ammonium NH₄Cl	pH = 5,1	pH = 6,1
solution d'éthanoate de sodium CH₃CH₂ONa	pH = 13,0	pH = 11,0
solution d'ammoniaque NH₃	pH = 11,1	pH = 10,1
solution d'éthanoate de sodium CH₃CO₂Na	pH = 8,9	pH = 7,9

- 1°) Que peut-on déduire des valeurs de pH mesuré (dans le tableau ci-dessus) sur le comportement acide ou basique des espèces introduites en solution aqueuse ?
- 2°) **NH₄Cl**, **CH₃CH₂ONa** et **CH₃CO₂Na** sont des composés ioniques, écrire leur équation de dissolution **TOTALE** dans l'eau. On négligera pour le moment le comportement acido-basique des ions libérés.
- 3°) Pour chaque solution du tableau, en s'aidant de l'échelle acido-basique et de l'observation faite au 1°), écrire l'équation de la réaction acido-basique avec l'eau des espèces suivantes : **HCl**, **HNO₃**, **CH₃CO₂H**, **NH₄⁺**, **CH₃CH₂O⁻**, **NH₃**, et **CH₃CO₂⁻**.
- 4°) Prévoir à partir des pKa fournis et de la nature acide ou base du réactif, si les réactions sont équilibrées ou totales.
- 5°) En considérant les valeurs des pH des solutions finales à la concentration **C = 10⁻¹ mol.L⁻¹**, déduire la concentration des ions oxoniums et des ions hydroxyde ; conclure quant à la réalité expérimentale de ces réactions (équilibrées ou totales).
- 6°) Comparer l'évolution du pH quand la concentration des différentes solutions diminue. Justifier.
- 7°) Comparer l'évolution du pH quand le pKa des différentes espèces varie. Justifier.
- 8°) En introduit en solution aqueuse du chlorure de sodium **NaCl**. Écrire l'équation de dissolution supposée totale dans l'eau et justifier que le pH de la solution est égal à 7,0.
- 9°) On mélange deux volumes égaux des solutions d'acide éthanoïque **CH₃CO₂H** et d'éthanoate de sodium **CH₃CO₂Na** à la même concentration ; peut-on prévoir le pH ?

10°) Rédiger les conclusions qui vous paraissent pertinentes pour résumer l'ensemble des observations de cette activité.

On donne l'échelle acido-basique en fonction de leur pKa (axe croissant verticalement) où on place les bases à gauche de l'échelle et les acides à droite de l'échelle.

Base		Acide	pKa
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	—	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	17
HO^-	—	H_2O	14
NH_3	—	NH_4^+	9
CH_3CO_2^-	—	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	5
H_2O	—	H_3O^+	0
NO_3^-	—	HNO_3	-2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	—	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$	-3
Cl^-	—	HCl	-5

Activité S2 A.2 : Études quantitatives

activité S2 A.2.1. Calcul de la composition et du pH de solutions acides

1°) On étudie une solution d'acide chlorhydrique HCl à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; c'est un acide FORT.

- a°) Pourquoi la réaction de HCl avec H_2O est-elle totale ?
- b°) En déduire son équation de réaction et l'écriture de son tableau d'avancement.
- c°) Déterminer numériquement l'avancement volumique de la réaction.
- d°) Calculer le pH de cette solution. Que peut-on en conclure ?

2°) On étudie une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide faible de $\text{pK}_a = 4,8$.

- a°) Pourquoi la réaction de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec H_2O est-elle équilibrée ?
- b°) En déduire son équation de réaction, sa constante d'équilibre K° et l'écriture de son tableau d'avancement.
- c°) Déterminer numériquement l'avancement volumique de la réaction.
- d°) Calculer le pH de cette solution. Que peut-on en conclure ? Comparer avec le résultat du 1°).

activité S2 A.2.2. Calcul de la composition et du pH de solutions basiques

1°) On étudie une solution de soude NaOH à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
NaOH est un composé ionique TOTALEMENT soluble.

- a°) Comment s'appelle la réaction de NaOH dans l'eau ?
- b°) En déduire son équation de réaction et l'écriture de son tableau d'avancement.
- c°) Déterminer numériquement l'avancement volumique de la réaction.
- d°) Comment peut-on calculer la concentration des ions H_3O^+ dans la solution.
- e°) Calculer le pH de cette solution. Que peut-on en conclure ?

2°) On étudie une solution d'éthanoate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ est un composé ionique TOTALEMENT soluble, l'ion éthanoate est une base faible et le pK_a de son acide conjugué (acide éthanoïque) est 4,8.

- a°) Quelle est la première réaction de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ dans l'eau ?
- b°) En déduire son équation de réaction et l'écriture de son tableau d'avancement.
- c°) Déterminer numériquement l'avancement volumique de la réaction.
- d°) Quelle est la seconde réaction que l'on peut considérer ? En déduire son équation de réaction, sa constante d'équilibre K° et l'écriture de son tableau d'avancement.
- e°) Déterminer numériquement l'avancement volumique de la seconde réaction.
- f°) Calculer le pH de cette solution. Que peut-on en conclure ? Comparer avec le résultat du 1°).

Données pour les questions de la page ci-contre :

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ kg.L}^{-1} ;$$

$$M(\text{H}) = 1,01 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16,00 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M(\text{S}) = 32,06 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-) < 0 \quad \text{et } \text{pK}_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 2,0 ;$$

$$\text{pK}_a(\text{SO}_2 / \text{HSO}_3^-) = 1,8 \quad \text{et } \text{pK}_a(\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) = 7,2 ;$$

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-) = 7,0 \quad \text{et } \text{pK}_a(\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 13,0.$$

activité S2 A.2.3. Solutions d'acide

1°) L'acide sulfhydrique H_2S : un acide faible. On prépare $V = 1,00$ L de solution de H_2S de concentration $C_2 = 0,050$ mol.L⁻¹. Quel est le pH de la solution et les concentrations à l'équilibre ?

2°) L'acide sulfurique H_2SO_4 : un diacide « fort – faible »

a°) Comment préparer $V = 5,00$ L de solution de H_2SO_4 de concentration $C_0 = 0,0250$ mol.L⁻¹ à partir d'eau distillée et de la solution commerciale d'acide H_2SO_4 concentrée de densité $d = 1,830$ qui comporte 93,64 % en masse d'acide H_2SO_4 .

b°) Que représente le pKa négatif du couple ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$) ?

c°) Quel est le pH de la solution du a°) et les concentrations à l'équilibre ?

On doit considérer deux réactions successives dans ce cas !

activité S2 A.2.4. Solutions de base

1°) L'ion sulfate SO_4^{2-} : une base faible peu réactive. On prépare $V = 1,00$ L de solution de SO_4^{2-} de concentration $C_0 = 0,250$ mol.L⁻¹. Quel est le pH de la solution et les concentrations à l'équilibre ?

2°) L'ion sulfure S^{2-} : une base faible relativement réactive. On prépare $V = 1,00$ L de solution de S^{2-} de concentration $C_2 = 0,10$ mol.L⁻¹. Quel est le pH de la solution et les concentrations à l'équilibre ?

activité S2 A.2.5. Solutions d'ampholyte (autoprotolyse)

1°) L'ion hydrogénosulfure HS^- réagit par une réaction d'autoprotolyse peu déplacée. Écrire l'équation d'autoprotolyse de cet ampholyte et calculer sa constante d'équilibre.

2°) On prépare $V = 1,00$ L de solution de HS^- de concentration $C_2 = 0,50$ mol.L⁻¹. Quel est le pH de la solution et les concentrations à l'équilibre ?

activité S2 A.2.6. Mélange acido-basique (réaction de dosage)

On mélange :

– une solution d'acide chlorhydrique HCl (acide FORT) de concentration $C_0 = 0,025$ mol.L⁻¹ et de volume $V_0 = 1,00$ L ;

– une solution de soude NaOH (totalement soluble) de concentration $C_1 = 0,050$ mol.L⁻¹ et de volume $V_1 = 1,00$ L.

Quel est le pH de la solution et les concentrations à l'équilibre ?

N'oubliez pas de prendre en compte :

les réactions TOTALES et

la dilution due au mélange des deux volumes !

Activité S2 A.3 : Dosages acido-basiques

Dosage du bromure d'hydrogène HBr

Placé en solution aqueuse le bromure d'hydrogène se comporte comme un acide fort. On se propose d'aborder différentes méthodes de dosage d'une telle solution.

1°) Dosage Volumétrique

On dispose d'une solution aqueuse de bromure d'hydrogène ou acide bromhydrique de concentration de l'ordre de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. On désire doser $20,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

a°) Le dosage est effectué avec un indicateur coloré ; proposer un protocole opératoire du dosage. Indiquer, dans l'ordre, les opérations effectuées ; préciser le nom des ustensiles de verrerie utilisés.

b°) Écrire l'équation de la réaction du dosage qui se produit réellement dans la solution aqueuse ; pourquoi **ne peut-on pas** utiliser les formules NaOH et HBr dans cette équation ?

c°) Quel indicateur doit-on utiliser ? Pourquoi ?

d°) À partir du volume versé pour observer le changement de couleur déterminer la relation à l'équivalence et l'expression de la concentration de l'acide bromhydrique. **A.N. : $V_e = 9,1 \text{ mL}$.**

2°) Dosage pH-métrique

a°) Le dosage précédent est suivi par pH-métrie ; proposer un protocole opératoire de ce dosage. Faire un schéma annoté du montage permettant le dosage par pH-métrie.

b°) Calculer le pH initial quand le volume versé de solution d'hydroxyde de sodium est nul.

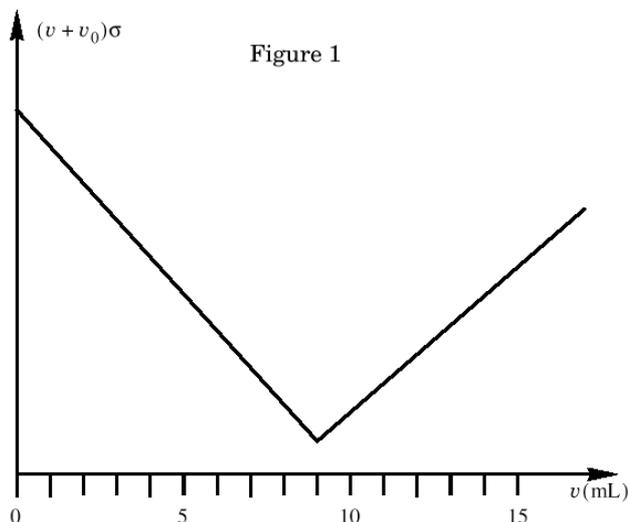
c°) Tracer l'allure de la courbe. Comment doit-on déterminer le volume équivalent ?

d°) Calculer le pH à l'équivalence.

3°) Dosage conductimétrique

On dose $20,0 \text{ mL}$ de la solution précédente par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par conductimétrie. La cellule plongeant dans le milieu réactionnel fournit un signal proportionnel à la conductivité σ de la solution.

On rappelle que la conductivité est donnée par la relation : $\sigma = \sum \lambda^\circ(\text{B}_i^{z_i}) [\text{B}_i^{z_i}]$, où $\lambda^\circ(\text{B}_i^{z_i})$ est la conductivité molaire de l'ion $\text{B}_i^{z_i}$ et $[\text{B}_i^{z_i}]$ représente la concentration de l'ion $\text{B}_i^{z_i}$.



La courbe de dosage représentant $(V + V_0) \sigma$, où V est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé et V_0 est le volume initial de la solution dosée, a l'allure donnée par la figure 1.

a°) Interpréter qualitativement l'allure de la courbe.

b°) En déduire la concentration de la solution d'acide bromhydrique.

Données : Les tables donnent la conductivité ionique molaire limite en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 25°C : $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,0$; $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,8$ et $\lambda^\circ(\text{Br}^-) = 7,8$

Activité S2 A.4 : Polyacide et dosage

activité S2 A.4.1. Propriétés du dioxyde de soufre (SO₂) dans l'eau

1°) Solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau

On étudie l'équilibre **(1)** de dissolution dans l'eau du dioxyde de soufre gazeux. On considère, dans cette question, que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté, noté SO_{2(aq)} :



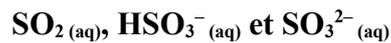
a°) En déduire, lorsque l'équilibre **(1)** est établi une relation entre les activités des espèces physicochimiques ; puis en déduire une relation la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté, [SO₂], et la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux, P(SO₂).

À partir de la relation précédente, on exprime une constante, notée $k(\text{SO}_2) = K^\circ \times \frac{C^\circ}{P^\circ}$.

b°) On mesure, à 298 K, une constante : $k(\text{SO}_2) = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Calculer la valeur de la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté, [SO₂], à 298 K en équilibre avec une atmosphère dont la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux est fixée à $1,0.10^{-8} \text{ bar}$.

2°) Étude de la répartition du dioxyde de soufre dans l'eau

Le dioxyde de soufre SO_{2(aq)} a un comportement de diacide faible dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont :

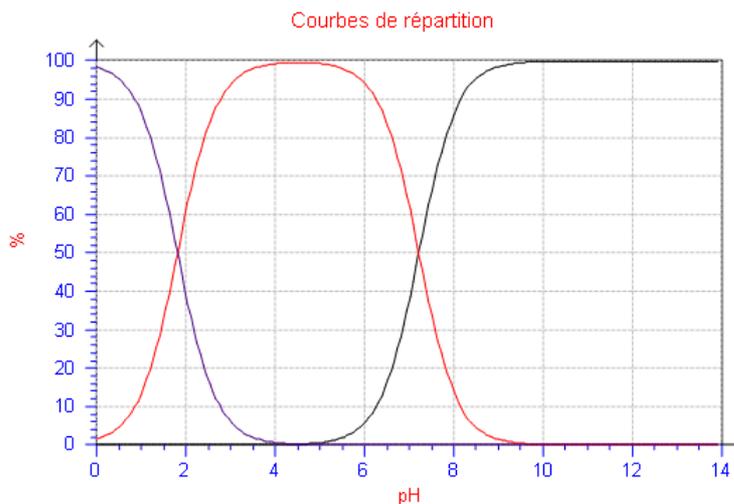


La température est fixée à 298 K.

a°) Représenter le diagramme de prédominance des différentes espèces en solution aqueuse en fonction du pH.

b°) Les courbes tracées ci-contre représentent le pourcentage molaire des espèces précédentes lorsque le pH varie. Identifier en le justifiant chacune des courbes.

c°) En déduire comment on peut retrouver les constantes successives d'acidité K_{a_i} des deux couples mis en jeu.



d°) Déterminer en le justifiant le domaine de pH pour lequel :

- % SO_{2(aq)} ≥ 90% ;
- % HSO₃⁻ ≥ 90%.

e°) Quelle sont les concentrations d'une solution de concentration globale en espèce soufrée $C = 0,37 \text{ mol.L}^{-1}$ lorsque son pH est amené, sans dilution, à la valeur pH = 2,50 ?

(On négligera dans cette question l'équilibre de dissolution **(1)**).

activité S2 A.4.2. Dosage de l'acide citrique dans la limonade

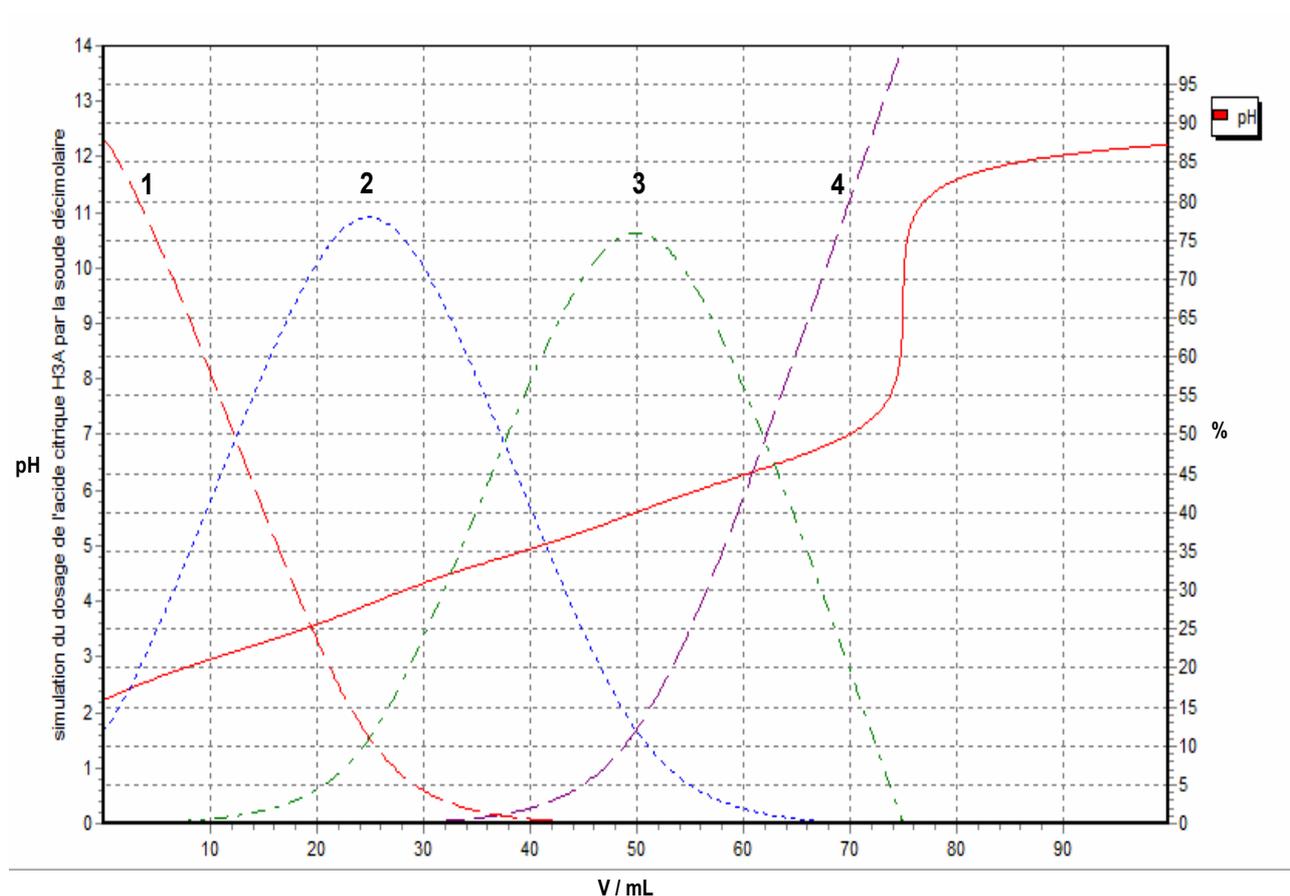
La limonade est une boisson gazeuse (dioxyde de carbone dissout $\text{CO}_2(\text{aq})$) contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E 330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera désigné sous la forme H_3A . Pour doser l'acide citrique dans la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé :

- À 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 erlenmeyer.
- Effectuer le dosage par de la soude NaOH décimolaire (à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.)

1°) À quoi sert le dégazage ?

2°) Quel matériel 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 $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude (décimolaire) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ est représentée ci-dessous. Les pourcentages des différentes espèces (H_3A ; H_2A^- ; HA^{2-} et A^{3-}) y sont également représentés.



a°) Identifier les courbes 1 à 4.

b°) Écrire les équations des réactions successives de ce dosage. Expliquer pourquoi on n'observe qu'un seul saut de pH. Quel indicateur coloré peut-on utiliser ?

c°) En utilisant la courbe du pH déterminer graphiquement les pKa des différents couples. En déduire la représentation du diagramme de prédominance.

4°) Lors du dosage des 50 mL de limonade par de la soude (décimolaire) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on trouve un volume équivalent de $V_e = 75,0 \text{ mL}$.

a°) Écrire l'équation de la réaction globale du dosage et la condition réalisée à l'équivalence.

b°) En déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.