

## 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

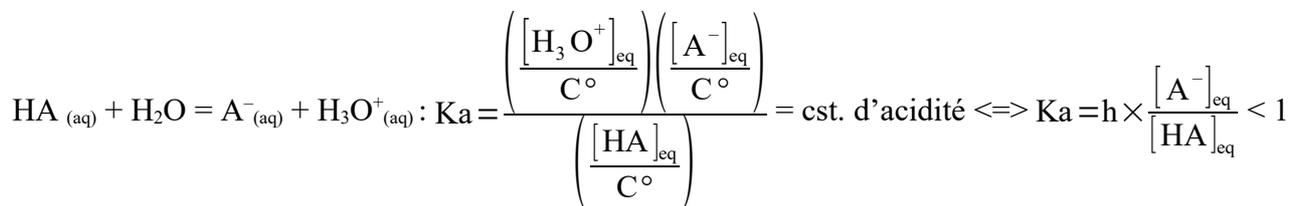
On peut différencier trois sortes de couple acide / base dans l'eau en fonction de leur réaction respective avec l'eau qui est à la fois le solvant et une espèce acido-basique amphotère :

- Les couples HA acide indifférent / A<sup>-</sup> base FORTE (exemple : CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>)  
HA ne réagit pas avec l'eau → HA est un acide indifférent dans l'eau,  
A<sup>-</sup> réagit totalement avec l'eau → A<sup>-</sup> est une base FORTE dans l'eau,
- Les couples HA acide FORT / A<sup>-</sup> base indifférente (exemple : HCl / Cl<sup>-</sup>)  
HA réagit totalement avec l'eau → HA est un acide FORT dans l'eau,  
A<sup>-</sup> ne réagit pas avec l'eau → A<sup>-</sup> est une base indifférente dans l'eau,
- Les couples HA acide faible / A<sup>-</sup> base faible (exemple : CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)  
HA réagit partiellement avec l'eau → HA est un acide faible dans l'eau,  
A<sup>-</sup> réagit partiellement avec l'eau → A<sup>-</sup> est une base faible dans l'eau.

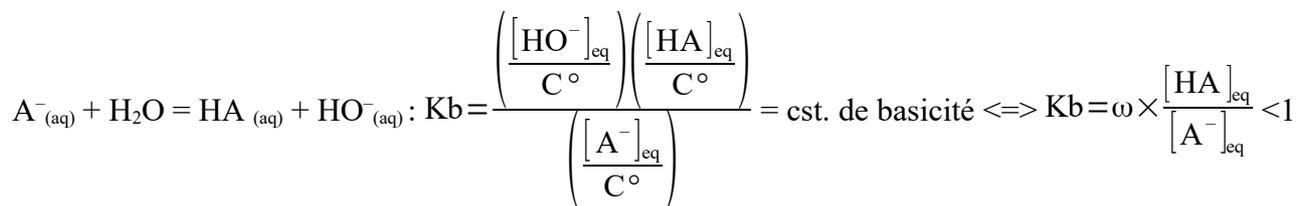
Dans ce dernier cas, il est possible de caractériser la réaction équilibrée de l'acide HA (ou de la base A<sup>-</sup>) avec l'eau par une constante d'équilibre appelée constante d'acidité (ou de basicité).

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

#### **Couple acide faible / base faible (HA / A<sup>-</sup>)**



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



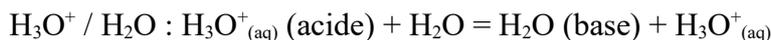
On définit  $\text{p}K_b = -\log(K_b) > 0$  qui ne dépend que de T et du couple  $\Rightarrow K_b = 10^{-\text{p}K_b}$

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<sup>-</sup>.

$\text{p}K_a$  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



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

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



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

$\text{HO}^-$  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 :**  $\text{HCl} / \text{Cl}^-$   $pK_a = -7$

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

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

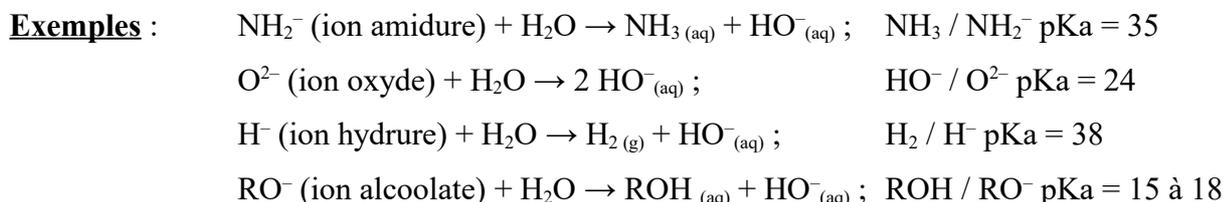
$\text{HBr}$  (acide bromhydrique) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ;                     $\text{HBr} / \text{Br}^-$   $pK_a = -8$

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

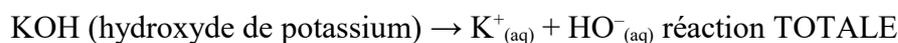
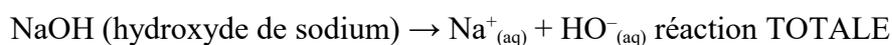
$\text{H}_2\text{SO}_4$  (acide sulfurique) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$   $pK_a = -3$

## Base FORTE

L'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  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  $\text{pK}_a$  la base à gauche et l'acide à droite par rapport à la valeur du  $\text{pK}_a$  de leur couple.

Base	↑	Acide	pKa
$\text{NH}_2^-$		$\text{NH}_3$	32
$\text{CH}_3\text{O}^-$		$\text{CH}_3\text{OH}$	18
$\text{HO}^-$		$\text{H}_2\text{O}$	14
$\text{NH}_3$		$\text{NH}_4^+$	9
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	5
$\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_3\text{O}^+$	0
$\text{CH}_3\text{OH}$		$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	-3
$\text{Cl}^-$		$\text{HCl}$	-5

- Quand le  $\text{pK}_a$  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  $\text{pK}_a$  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  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Une base faible dans l'eau doit être plus faible que l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  et plus forte que l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Le  $\text{pK}_a$  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  $\xi_{eq}$  (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  $\xi_{eq}$  (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  $K^\circ$  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  $K^\circ$  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	$pK_a$	
<b>Cas ou <math>pK_a' &gt; pK_a</math></b>	$HO^-$		$H_2O$	14	<p><math>HCO_2H</math> est un acide plus fort que <math>NH_4^+</math> et <math>NH_3</math> est une base plus forte que <math>HCO_2^-</math>, on dit que l'acide <math>HCO_2H</math> et la base <math>NH_3</math> sont incompatibles, l'un des deux doit devenir minoritaire.</p> <p>La réaction est déplacée dans le sens direct et si <math>\Delta pK_a &gt; 3</math> la réaction est quasi-totale (règle du <math>\gamma</math>)</p>
	$NH_3$		$NH_4^+$	9,2	
	$HCO_2^-$		$HCO_2H$	3,8	
			$H_3O^+$	0	
<b>Cas ou <math>pK_a' &lt; pK_a</math></b>	$HO^-$		$H_2O$	14	<p><math>HCO_2H</math> est un acide moins fort que <math>HNO_2</math> et <math>NO_2^-</math> est une base moins forte que <math>HCO_2^-</math>, on dit que l'acide <math>HCO_2H</math> et la base <math>NO_2^-</math> sont compatibles, les deux peuvent coexister.</p> <p>La réaction est peu déplacée dans le sens direct et si <math> \Delta pK_a  &gt; 3</math> la réaction est négligeable (règle du <math>\gamma</math> 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<sup>-</sup>) :

- si [HA]<sub>eq</sub> > [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub>, on dit que HA prédomine sur A<sup>-</sup> ou que HA est l'espèce prédominante
- si [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> > [HA]<sub>eq</sub>, on dit que A<sup>-</sup> prédomine sur HA ou que A<sup>-</sup> est l'espèce prédominante ;
- si [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = [HA]<sub>eq</sub>, 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.

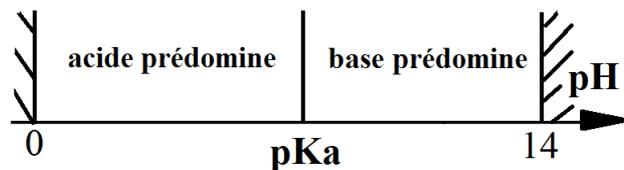
#### Acide faible ou base faible dans l'eau

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

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

- si pH = pKa  $\Leftrightarrow$  [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> = [HA]<sub>eq</sub> ; on est à la frontière des domaines de prédominance ;
- si pH < pKa  $\Leftrightarrow$  [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> < [HA]<sub>eq</sub>, HA est prédominant ;
- si pH > pKa  $\Leftrightarrow$  [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> > [HA]<sub>eq</sub>, A<sup>-</sup> est prédominante.

$\Rightarrow$  on obtient alors le diagramme de prédominance suivant :



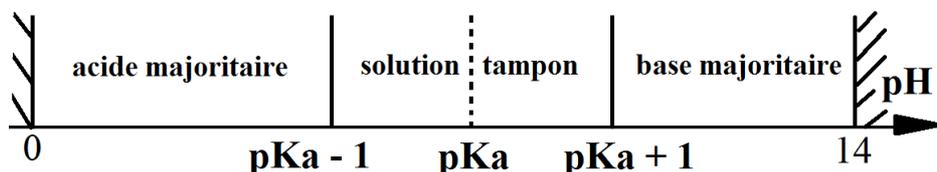
### Domaines de majorité

#### 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]<sub>eq</sub> > 10 [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub>, on dit que HA est majoritaire  $\Leftrightarrow$  pH < pKa - 1 ;
- si [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> > 10 [HA]<sub>eq</sub>, on dit que A<sup>-</sup> est majoritaire  $\Leftrightarrow$  pH > pKa + 1 ;
- si pKa - 1 < pH < pKa + 1  $\Leftrightarrow$  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) ;

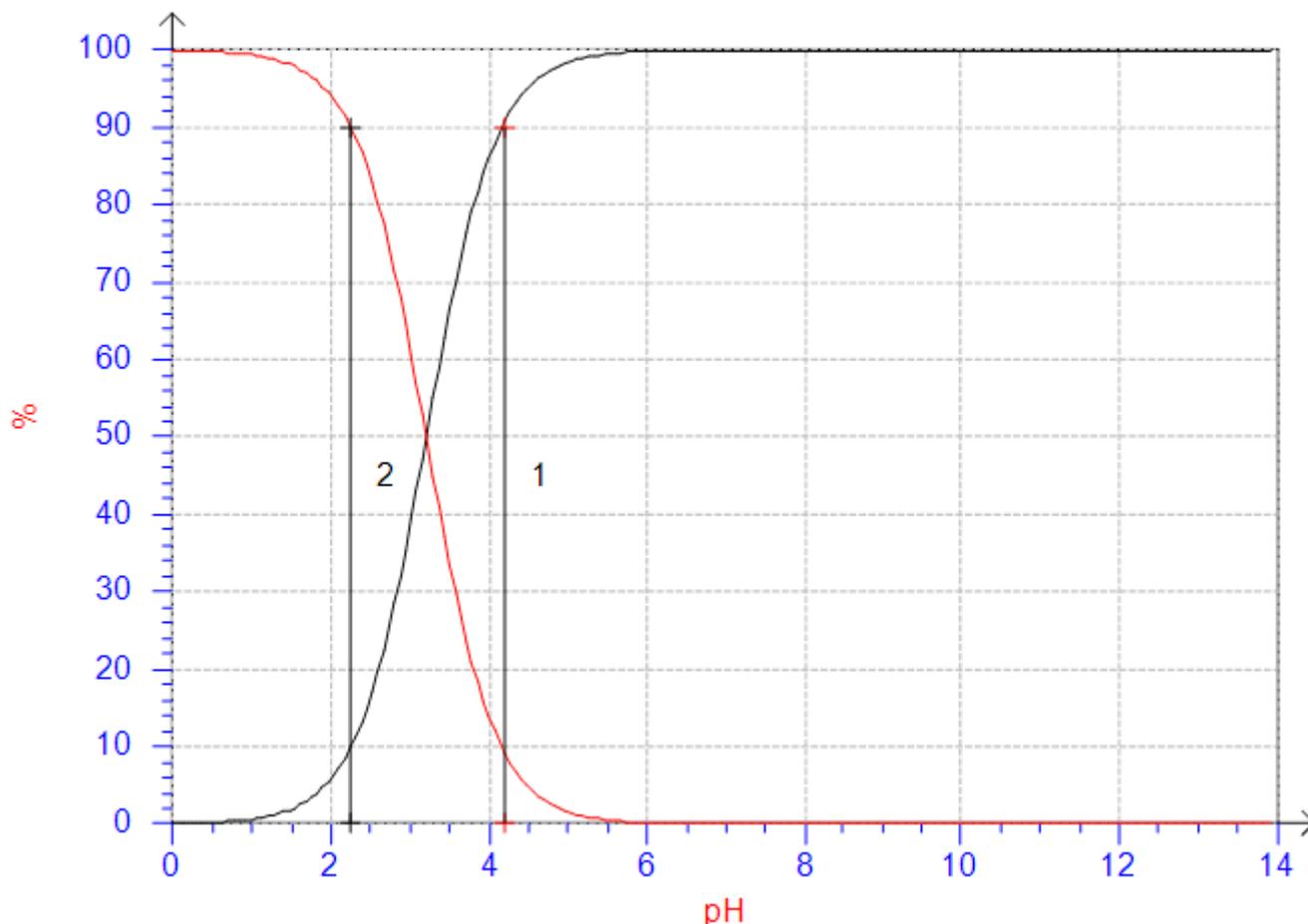
$$\text{Avec } K_a = \frac{h[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} = 10^{-pK_a}, \text{ il vient : } C = [HA]_{eq} \left( \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} + 1 \right) = [HA]_{eq} \left( \frac{K_a}{h} + 1 \right)$$

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

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 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  $\text{HNO}_3$  (acide FORT) dans 10,0 mL d'eau distillée.

<b>réaction TOTALE</b>	$\text{HNO}_3$	+ $\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$	+ $\text{NO}_3^-$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,010	–	0	0
<b>EF (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	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  $\text{NaOH}$  (totalement soluble) dans 100,0 mL d'eau distillée.

<b>réaction TOTALE</b>	$\text{NaOH}$	$\rightarrow \text{Na}^+$	+ $\text{HO}^-$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,010	0	0
<b>EF (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	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 $H_2O$	$K_1^\circ = 10^{+14}$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,020	0,010	–	
<b>EF (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	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	$NH_3$	+ $HCO_2H$	= $NH_4^+$	+ $HCO_2^-$	$K_1^\circ = 10^{+5,4}$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,020	0,010	0	0	
<b>EF (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	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	+ $H_2O$	= $H_3O^+$	+ $A^-$	$K_2^\circ = K_a = 10^{-pK_a} < 1$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,010	–	0	0	
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$0,010 - \xi_v$	–	$\xi_v$	$\xi_v$	

Il reste à calculer  $\xi_v$  en fonction de la valeur de  $K^\circ$

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

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

– si  $K^\circ < 10^{-3}$ , on peut négliger  $\xi_v$  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	$A^-$	+ $H_2O$	= $HO^-$	+ $HA$	$K_2^\circ = K_e/K_a = 10^{pK_a - pK_e} < 1$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,010	–	0	0	
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$0,010 - \xi_v$	–	$\xi_v$	$\xi_v$	

Il reste à calculer  $\xi_v$  en fonction de la valeur de  $K^\circ$

– 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  $\xi_v$  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  $\xi_v$  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 $HS^-$	= $H_2S$	+ $S^{2-}$	$K^\circ = K_{a2}/K_{a1} = 10^{-6}$
<b>EI (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,10	0	0	réaction équilibrée très limitée
<b>Eq (en mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$0,10 - 2 \xi_v$	$\xi_v$	$\xi_v$	

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

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
```

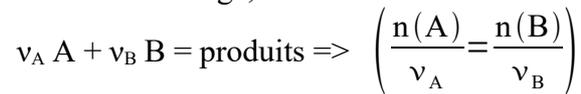
### Exemple 6 :

```
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

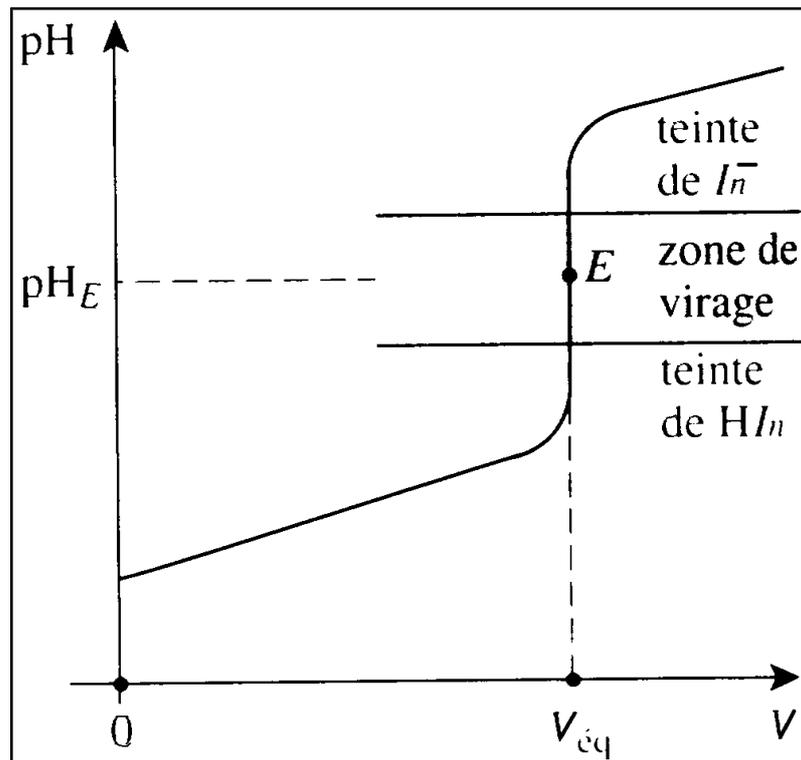
- Une réaction de dosage doit être rapide, unique et « totale » ( $K^{\circ} > 10^3$ ).
- Le point équivalent correspond au volume où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, soit :



### 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<sup>-</sup>) 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.



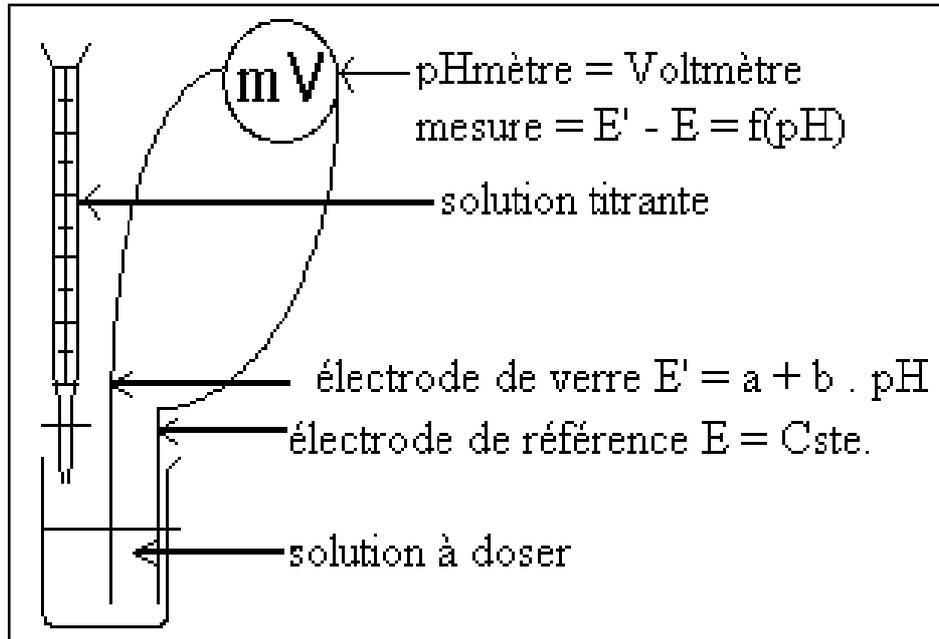
- Exemple d'indicateurs colorés usuels :

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

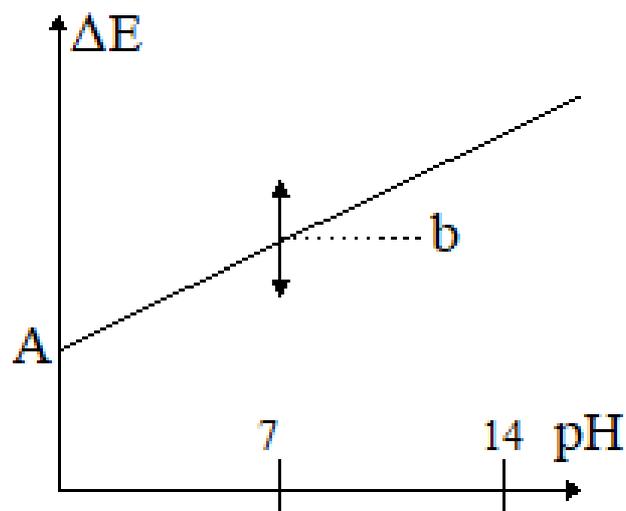
## Dosage pH-métrique (ou potentiométrique)

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

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

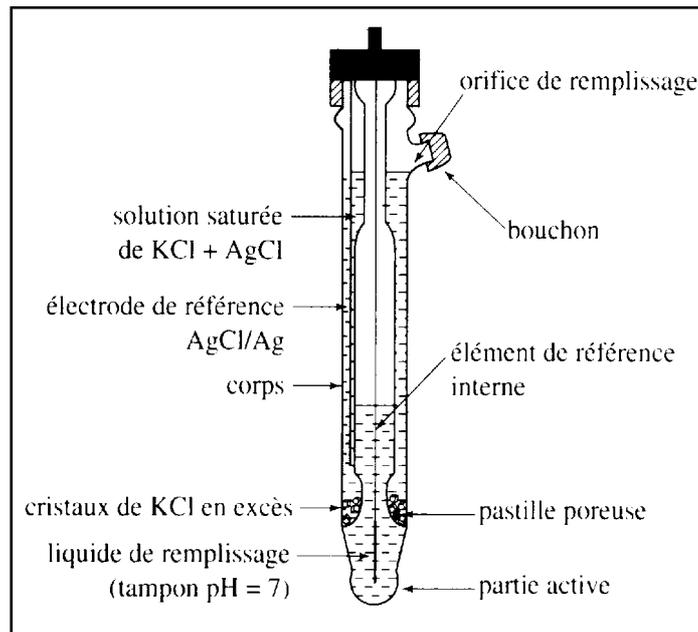


- L'électrode de verre est constituée d'une partie active qui est sensible à la différence de pH entre la solution interne ( $pH_0$ ) qui la constitue et la solution dans laquelle elle est plongée.
- Son potentiel est une fonction linéaire du pH :  $E_{\text{verre}}(H_3O^+) = E' = a + b \cdot pH$
- L'électrode de référence a un potentiel constant :  $E_{\text{réf}} = E = \text{Cste.}$
- Donc  $\Delta E$ , 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

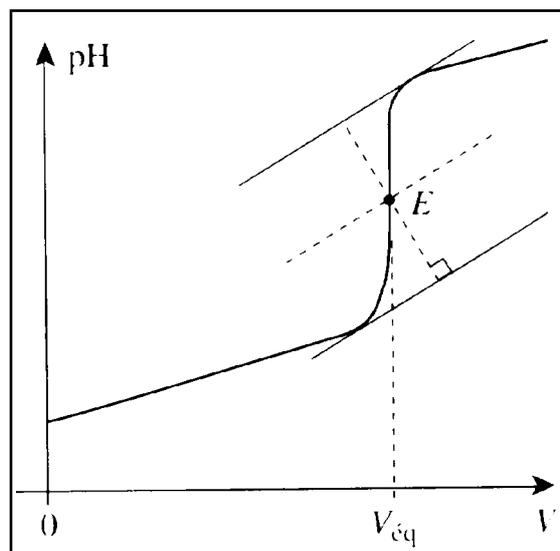


**Électrode de verre combinée**

- 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  $\Delta E$  donc du pH en fonction du volume  $V$  de l'espèce titrante utilisée à l'aide d'un pH-mètre.

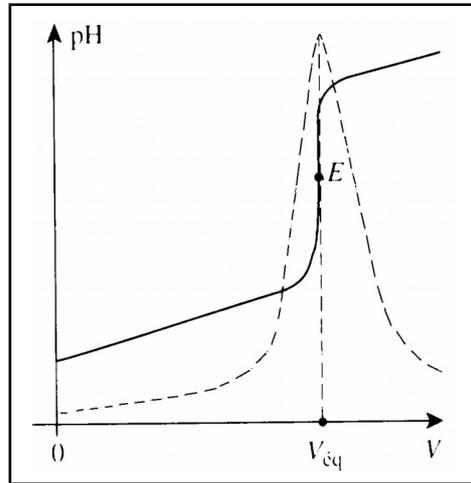
### Les courbes de titrages $\text{pH} = f(V)$

- 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**

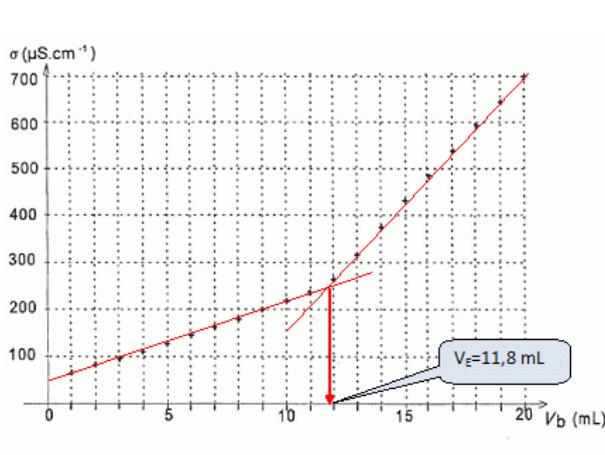
- Mais le tracé de  $\left(\frac{dpH}{dV}\right) = g(V)$  qui est moins utilisée est tout aussi intéressant, car la fonction présente un maximum au point équivalent. En effet, l'existence d'un point d'inflexion pour  $pH = f(v)$  implique  $\left(\frac{d^2 pH}{(dV)^2}\right) = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{d}{dV}\left(\frac{dpH}{dV}\right)\right)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



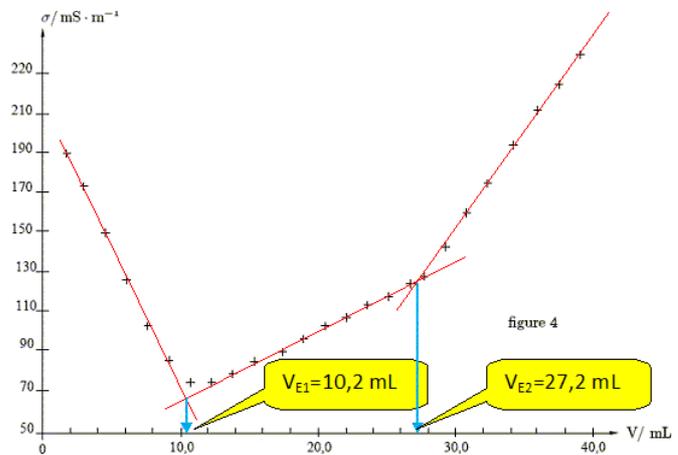
Tracé de  $\left(\frac{dpH}{dV}\right) = g(V)$

### Dosage conductimétrique

- On suit le dosage en mesurant la conductivité  $\sigma$  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  $\sigma$  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

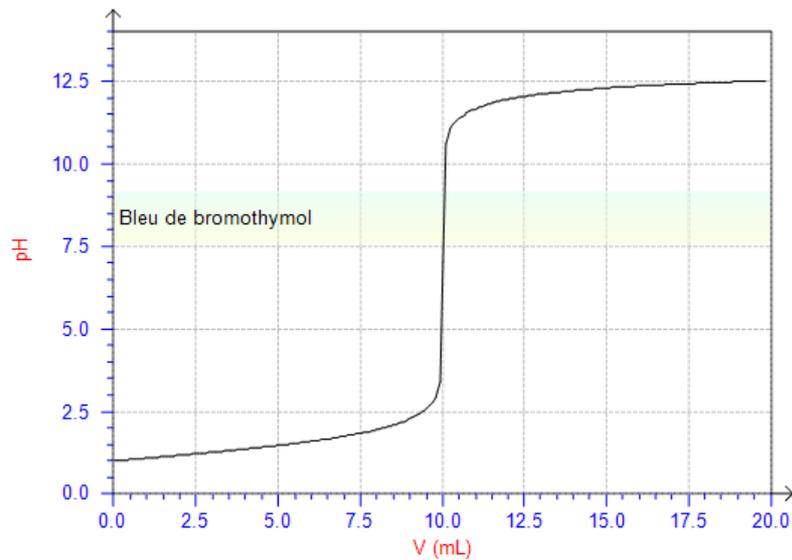
**Espèce dosée :** solution d'acide chlorhydrique :  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

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

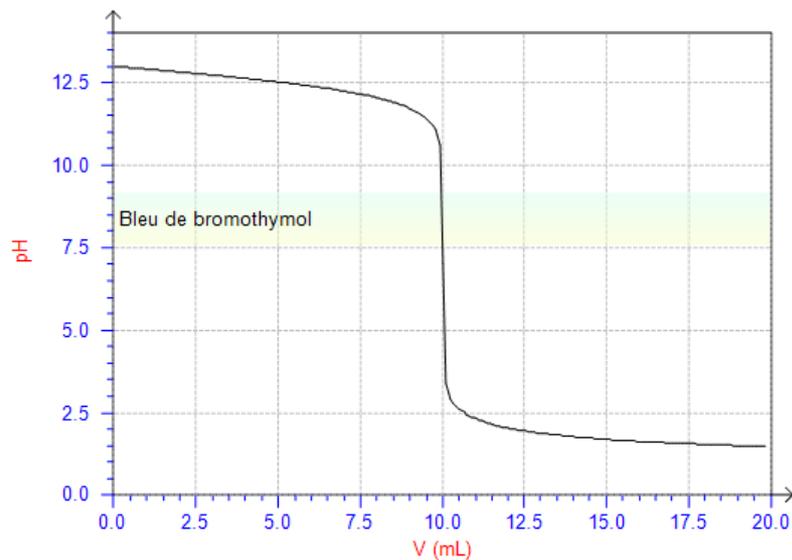
**Réaction de dosage :**  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}$   $K^\circ = 1/K_e = 10^{14} > 10^3$

**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  $HA_{(aq)}$

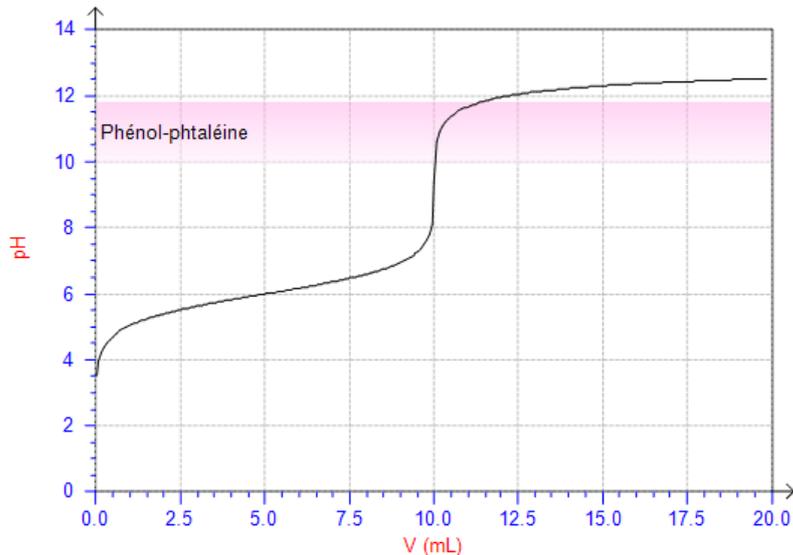
**Espèce dosante :** solution de soude :  $NaOH \rightarrow HO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$

**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  $A^-_{(aq)}$

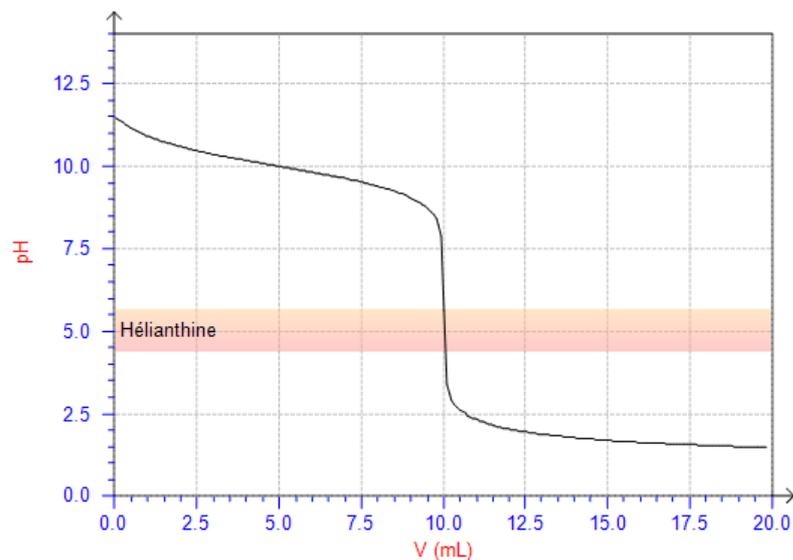
**Espèce dosante :** solution d'acide chlorhydrique :  $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

**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**.

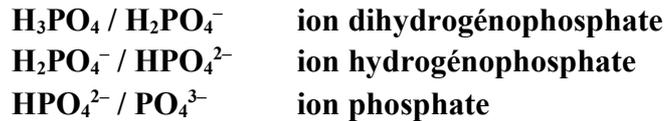
À  $V_e/2$ , dans la plupart des cas, il y a autant d'acide faible  $HA$  que de base faible  $A^- \Rightarrow pH = pK_a$ .



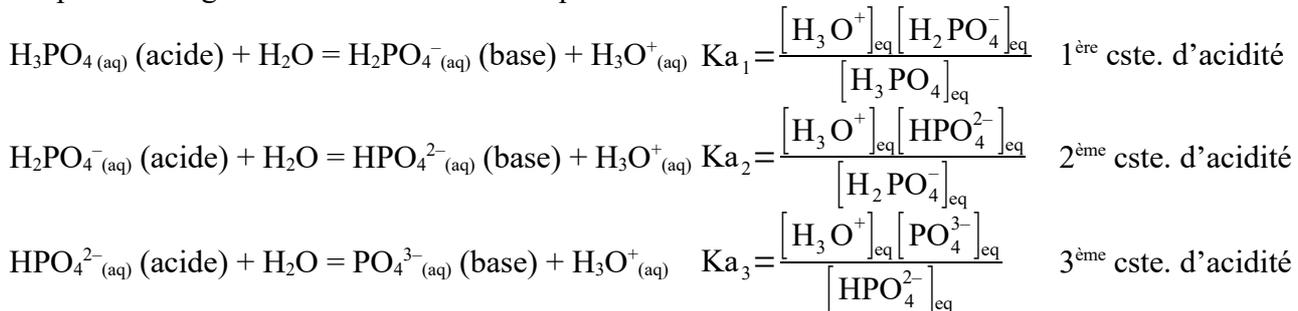
## Cours S2 A.7 : Les polyacides

### Constantes d'acidité successives d'un polyacide

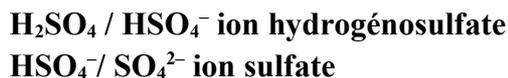
- Dans le cas des polyacides et des polybases, on est amené à définir des réactions successives avec l'eau et dans le cas des acidités faible des constantes successives d'acidité  $K_{a_i}$ .
- Par exemple, pour  $H_3PO_4$  (acide phosphorique) qui est un triacide faible, on définit trois couples successifs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



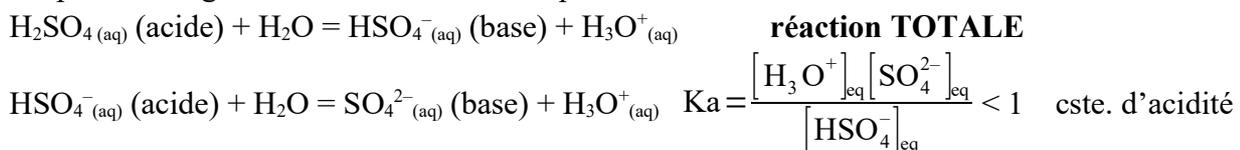
On peut envisager les réactions acido-basiques suivantes avec l'eau :



- 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 :



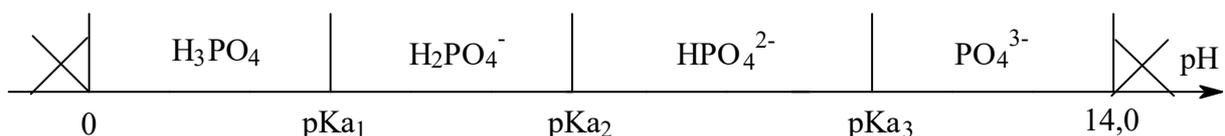
On peut envisager les réactions acido-basiques suivantes avec l'eau :



### Diagramme de prédominance

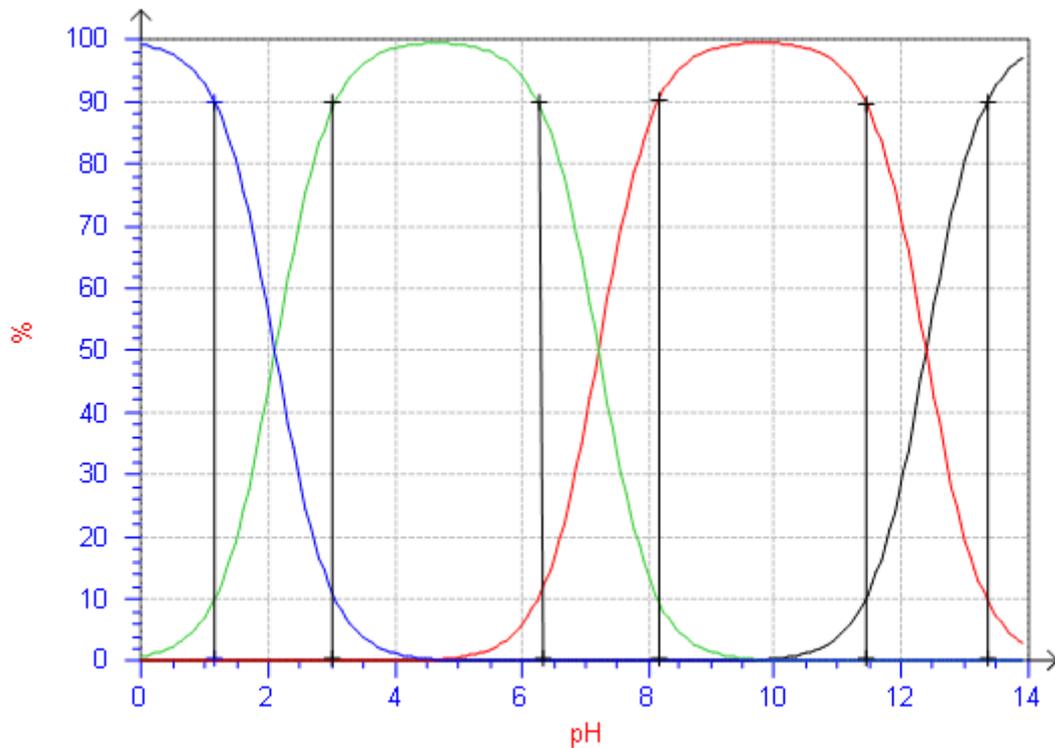
Dans le cas d'un polyacide faible  $H_nA$ , son DP se situe toujours le plus à gauche ( $0 < pH < pK_{a_1}$ ), celui de la polybase  $A^{n-}$  se situe le plus à droite ( $pK_{a_n} < pH < 14,0$ ) et ceux du ou des ampholytes entre deux  $pK_{a_i}$  successifs (par exemple pour  $H_{n-1}A^-$  il joue 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  $H_3PO_4$  ( $pK_{a_1} = 2,1$  ;  $pK_{a_2} = 7,2$  ;  $pK_{a_3} = 12,4$ ) :**



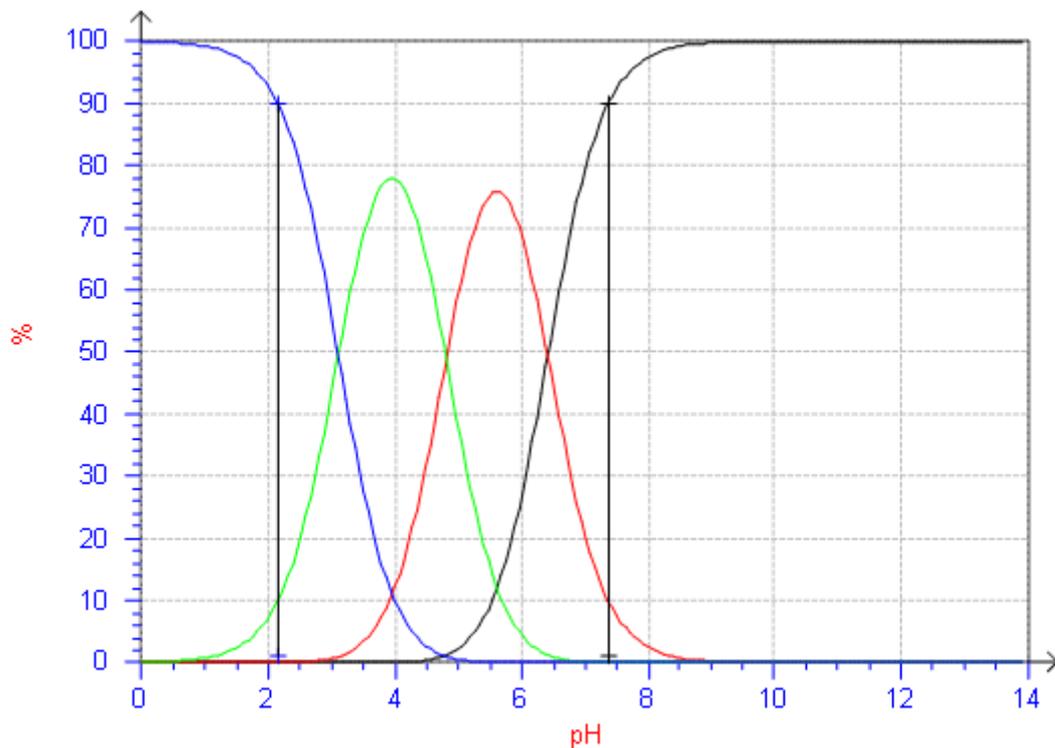
## Diagramme de distribution

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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ;  $[3,1 ; 6,2]$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ;  
 $[8,2 ; 11,4]$  pour  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $[13,4 ; 14,0]$  pour  $\text{PO}_4^{3-}$ .

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  $\text{H}_3\text{A}$  et  $[7,4 ; 14,0]$  pour  $\text{A}^{3-}$ .

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  $\text{H}_2\text{A}^-$  et  $[4,8 ; 6,4]$  pour  $\text{HA}^{2-}$ .

## 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 :

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

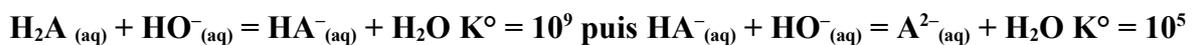
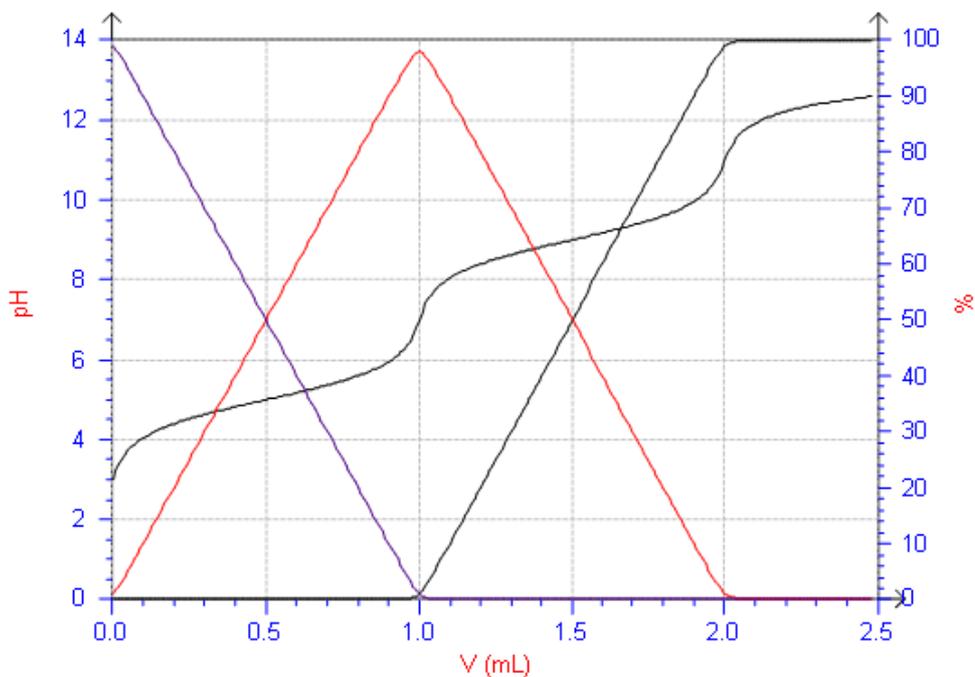
$$- 2^{\text{ème}} \text{ demi-équivalence, } (V_{e/2})_2 = \frac{(Ve)_1 + (Ve)_2}{2}$$

### 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 :

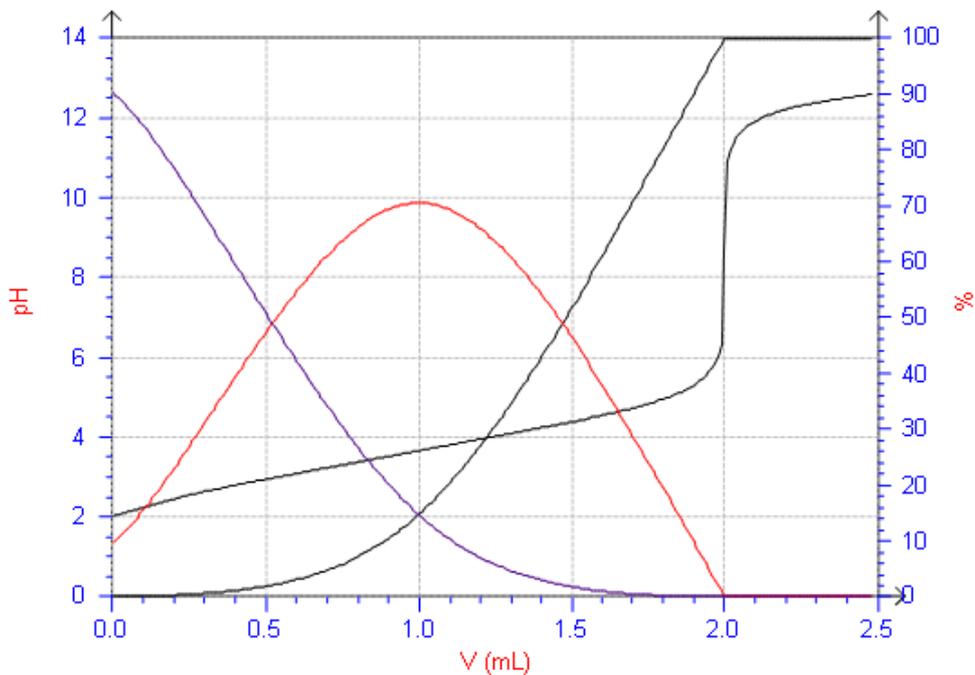
$$C_0 V_0 = C_1 (Ve)_1 \text{ et } C_0 V_0 = C_1 \{(Ve)_2 - (Ve)_1\}$$

## Dosages successifs simultanés des deux acidités

Dans le cas où :

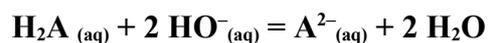
$$(\text{pKa})_2 - (\text{pKa})_1 = \Delta(\text{pKa}) < 4$$

Dosage de 10,0 mL de H<sub>2</sub>A (pK<sub>a</sub><sub>i</sub> = 3,0 et 4,4) à 0,10 mol.L<sup>-1</sup> par NaOH à 1,0 mol.L<sup>-1</sup>



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 :

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