



RONÉOS DFGSP2 2020 - 2021

UE PL2.13 : SCIENCES ANALYTIQUES 1-2

Date : 25/09/2020

Plage horaire : 10h30-12h30

Enseignant : GAUDIN Karen

N°ISBN : 978-2-37366-091-3

Ronéistes

LARELLE Pierre - pierre.larelle@laposte.net

JAURETCHE Maia - maia.jauretcche@gmail.com

Chimie des solutions

Plan du cours :

I - Chimie des solutions - Généralités sur les solution

- A - Les solution
- B - Équilibre Chimique
- C - Les principes de dosage volumétrique
- D - Principales réactions utilisées pour des dosages volumétriques
- E - Mesure de dosage = dosage direct
- F - Principe de dosage volumétrique indirect
- G - Conclusion

II - Chimie des solutions - Réactions acide-base

- A - Réaction acide-base
 - 1 - Définitions
 - 2 - Échelle de pH dans l'eau à 25°C
 - 3 - Notion de pH
 - 4 - Force des acides et des bases
 - 5 - Équilibre chimique en solution
 - 6 - Utilisation quantitative de la réaction acide-base
 - 7 - Le point d'équivalence
 - 8 - Mise en évidence du point d'équivalence
- B - Applications qualitatives de la réaction acide-base

C - Applications quantitatives de la réaction acide-base

- 1 - Dosage d'une base forte par un acide fort
- 2 - Dosage d'un diacide fort par une base forte
- 3 - Dosage d'un acide faible par une base forte
- 4- Dosage d'une base faible par un acide fort
- 5- Dosage en retour

Objectifs du cours : Les sciences analytiques sont enseignées au S3 et au S4 mais ne comptent que pour la validation du S4. Le lien zoom ne sera pas envoyé par mail à chaque fois mais disponible sur formatoile !

I. Chimie des solution - Généralités sur les solutions

A. Les solutions

Une solution est un **mélange homogène** (tout doit être solubilisé) d'au moins deux constituants, un ou plusieurs solutés qu'on va mélanger dans un solvant. Les solutés doivent donc être solubles dans le solvant pour que tout soit liquide à la fin. Autre aspect important, le soluté est en quantité faible et le solvant est présent en quantité importante. Dans la pharmacopée Européenne, on parle de solution aqueuse, **le constituant majoritaire est donc l'eau**.

D'un point de vue quantitatif :

- On utilise les solutions à une certaine concentration exprimée en **mol/L**, mais dans un référentiel pharmaceutique, la molarité est très peu utilisée pour exprimer les concentrations de médicaments, on utilise plutôt les grammes ou milligrammes. L'expression de la concentration en **g/L** est donc beaucoup plus utilisée.

- On peut aussi utiliser le pourcentage volume sur volume, noté **%v/v** (quel volume de soluté par rapport au volume de solvant) par exemple le nombre de ml de soluté pour 100 ml de solvant.

- On va aussi exprimer la **teneur massique**, qui correspond au pourcentage masse masse, noté **%m/m**. C'est-à-dire combien de grammes pour 100g de la solution.

- Il y a également les parties par million (**ppm**), qui correspondent à la teneur en mg/kg de la solution ou du mélange, pour définir des concentrations qui sont à l'état de trace.

- Et pour finir la masse volumique en **kg/m³**

Résumé :

- > Teneur volumique : mol/L (molarité)
 %v/v (teneur en mL pour 1000mL)
 g/L (concentration massique)
- > Teneur massique : %m/m (teneur en g pour 1000g)
 ppm (teneur en mg/kg)
- > Masse volumique : kg/m³

Application numérique 1 :

Une solution est préparée en mélangeant 15,0 mL de chlorure de sodium à 0,1 M avec 75,0 mL de sulfate de sodium à 0,1 M. Quelle est la molarité exprimée en sodium de la solution ?

→ En solution 1 mole de NaCl donne 1 mole d'ions Na⁺ et 1 mole d'ions Cl⁻

$$n_1(\text{Na}^+) = C \times V = 0,1 \times 15,0 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

→ En solution 1 mole de Na₂SO₄ donne 1 mole d'ions SO₄²⁻ et 2 moles d'ions Na⁺

$$n_2(\text{Na}^+) = 0,1 \times 75,0 \cdot 10^{-3} \times 2 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{n_1 + n_2}{V_{\text{total}}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} + 15 \cdot 10^{-3}}{(15 + 75) \cdot 10^{-3}} = 0,183 \text{ mol.L}^{-1}$$

Teneur
volumique
mol.L⁻¹

Application numérique 2 :

Quelle est la molarité en ions Na^+ d'une solution obtenue en mélangeant 14,2 mg de sulfate de sodium Na_2SO_4 dans 200,0 mL d'eau distillée ?

$\text{Na} = 23 \text{ g/mol}$

$\text{S} = 32 \text{ g/mol}$

$\text{O} = 16 \text{ g/mol}$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{MM}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \\ &= (2 \times 23) + 32 + (4 \times 16) \\ &= \mathbf{142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

$$n = \frac{m}{\text{MM}} = \frac{14,2 \cdot 10^{-3}}{142} = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{10^{-4}}{200 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ en } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

En solution 1 mole de Na_2SO_4 donne 1 mole d'ions SO_4^{2-} et 2 moles d'ions Na^+ :
 $[\text{Na}^+] = 2 \times 5 \cdot 10^{-4} = \mathbf{10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

Teneur
volumique
 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Application numérique 3 :

Quelle est la teneur en ppm et %m/m de sodium d'une solution à 10^{-5} mol/L en phosphate de sodium ?

$\text{Na} = 23 \text{ g/mol}$

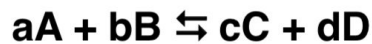
Masse volumique
solution = 1,26 g/mL

- \rightarrow En solution 1 mole de Na_3PO_4 donne 1 mole d'ions PO_4^{3-} et 3 moles d'ions Na^+
- $\rightarrow [\text{Na}^+] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- \rightarrow Soit une concentration massique $3 \cdot 10^{-5} \times 23 = \mathbf{69 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$
- \rightarrow Sachant que 1 L de cette solution a une masse de 1,260 kg
- \rightarrow Teneur en ppm :
 $(69 \cdot 10^{-5} / 1,260)$
 $= 54,8 \cdot 10^{-5} \text{ g/kg}$
 $= 54,8 \cdot 10^{-2} \text{ mg/kg}$
- \rightarrow Donc $\mathbf{0,548 \text{ ppm}}$
- $\rightarrow 54,8 \cdot 10^{-5} \text{ g/1000g}$ d'où $54,8 \cdot 10^{-6} \text{ g/100g} = \mathbf{54,8 \cdot 10^{-6} \%m/m}$

Teneur
massique
ppm

B. Équilibre Chimique

On utilise les réactions pour différents types de manipulation dont les dosages quantitatifs. Les dosages volumétriques utilisent des réactions chimiques qui peuvent se résumer à :



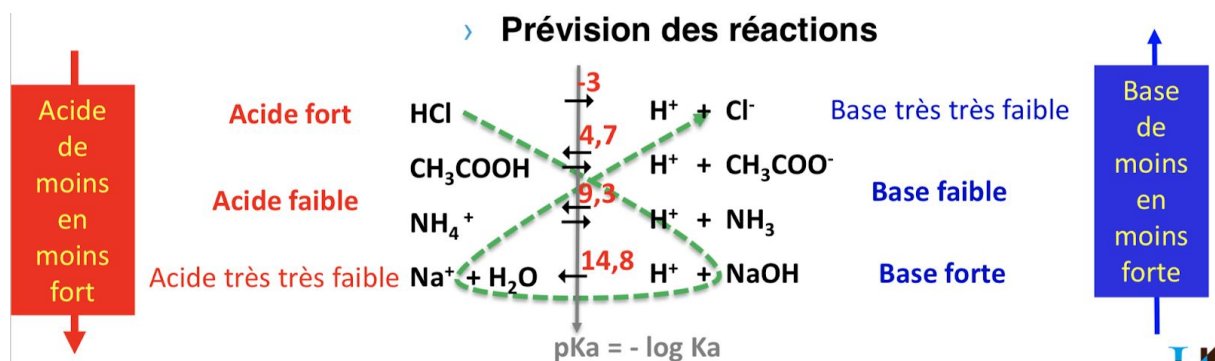
Les réactions peuvent être complètes ou non, c'est la constante de réaction K qui décrit cet aspect :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Ces constantes vont être importantes pour prédire des réactions, pour connaître éventuellement la force des acides et des bases. Il ne faut pas oublier que ces constantes sont des constantes thermodynamiques, et sont donc valables à une température donnée.

Par exemple, le produit ionique de l'eau noté K_e , qui représente l'équilibre entre les ions hydroxyde OH^- et les ions hydronium H_3O^+ , vaut 10^{-14} uniquement à $25^\circ C$. Cette constante est représentative de l'échelle de pH comprise entre 0 et 14 qui elle aussi n'est valable que dans l'eau et à $25^\circ C$.

Lié au pH, le pK_a qui représente la constante d'équilibre acide-base permet de prévoir des réactions grâce à la règle du gamma.



C. Les principes de dosage volumétrique

On va utiliser une réaction chimique, qui, la plupart du temps, va faire appel à un échange de particules. Dans le cas d'un couple acide-base par exemple, il y a échange de protons. Pour une réaction rédox, c'est un échange d'électrons.

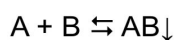
Pour effectuer un dosage, il faut que la réaction soit complète, sinon on ne peut pas faire d'analyses quantitatives. Mais il faut aussi qu'elle soit rapide.

On admet en pratique que la réaction est totale si K est supérieur à 100.

D. Principales réactions utilisées pour des dosages volumétriques

Il existe plusieurs réactions qui permettent de faire des dosages:

- Les réactions acide-base, particule = **PROTON**
- Les réactions d'oxydo-réduction, particule = **ÉLECTRON**
- Les réactions de complexation, particule = **ION** ou **MOLÉCULE**
- Les réactions de précipitation :



E. Mesure de dosage = dosage direct

On considère A comme le réactif titrant dans la burette dont on connaît la concentration et B le réactif à doser.

La réaction étant complète, la totalité de B s'est transformée en B' au moment où il y a autant de A que de B, c'est ce qu'on appelle le point d'équivalence. Comme on connaît avec précision le volume de A versé, on peut facilement en déduire la quantité de B.

les dosages sont dits volumétriques car ils utilisent des volumes pour déterminer une quantité.

Bien faire attention à la stoechiométrie de la réaction pour calculer la quantité de B

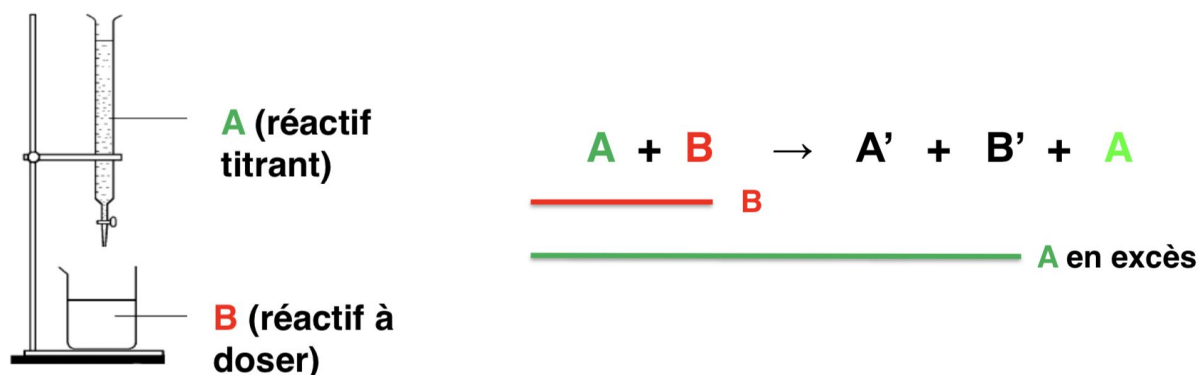
F. Principe de dosage volumétrique indirect

D'autres dosages sont très utilisés en pharmacie, les dosages indirects, en retour et par déplacement.

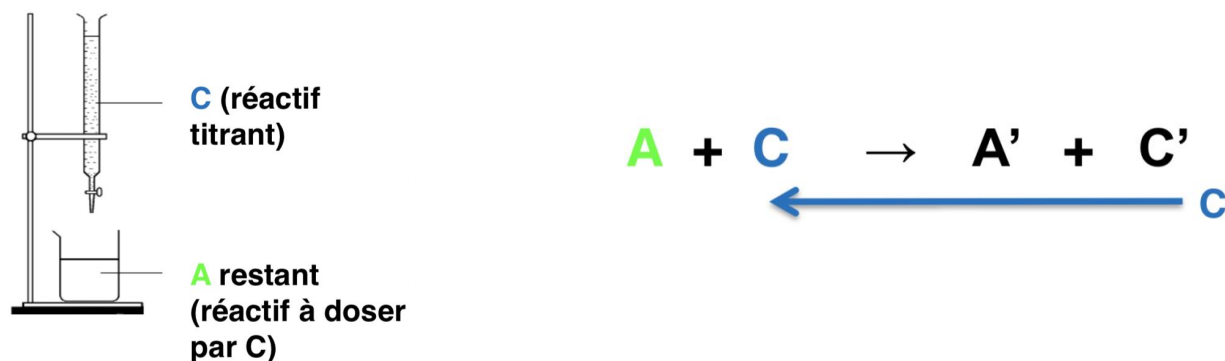
Les dosages en retour:

Ils consistent en deux étapes,

Premièrement, on procède comme un dosage classique sauf qu'on met A (le réactif titrant) en excès pour faire réagir la totalité de B



Mais une partie de A n'aura pas réagi, il faudra donc une deuxième étape pour calculer combien de A n'a pas réagi. On va donc utiliser un deuxième réactif titrant C pour doser la quantité de A en excès.

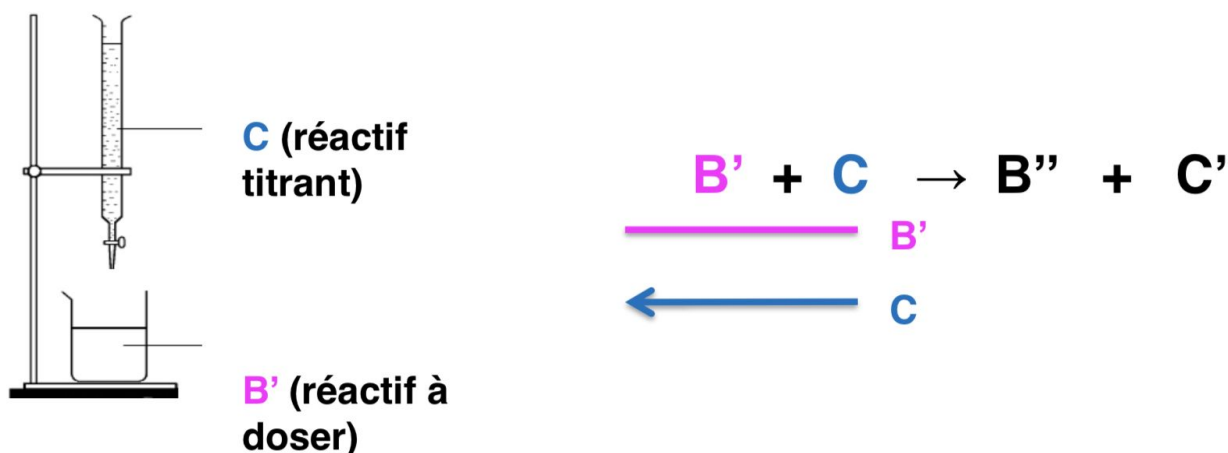


Il faudra donc effectuer une soustraction pour connaître la quantité B entre la quantité de A qu'on a mis au début et la quantité de C utilisée pour doser l'excès de A.

Mettre A en excès permet de déplacer l'équilibre vers la droite, ce qui est utile lorsqu'une réaction est **partielle** ou **lente**.

Les dosages par déplacement :

La première étape est la même, mais après, on ne va pas calculer l'excès de A mais la quantité de B' formée grâce à un autre réactif titrant C. Le calcul est donc plus direct car la quantité de B' est la même que celle de B et elle se déduit par la quantité de C utilisée pour le deuxième dosage.



Ici aussi l'excès de A est utilisé pour déplacer l'équilibre vers la droite.

G. Conclusion

- Savoir calculer et exprimer une teneur
- Savoir écrire une équation d'équilibre en solution et la constante qui en découle
- Connaître les différentes réactions de dosage
- Connaître le principe des différents modes de dosage

II. Chimie des solutions - Réactions acides-base

A. Réaction acide-base

1 - Définitions

Les protolytes forts (acide ou base) se dissocient complètement en solution.
Petit rappel : un acide libère un proton, une base le capte.

Les protolytes faibles sont caractérisées par une constante d'acidité K_a ou de basicité K_b , ce qui les distingue des espèces fortes car elles ne se dissocient pas complètement en solution, il y a un équilibre.

Attention, un K_a ou un pK_a représente deux espèces, donc un pK_a ne nous dit pas si c'est un acide ou une base conjuguée puisque c'est les deux (acide et base conjuguée)

2 - Échelle de pH dans l'eau à 25°C

Le pH ou potentiel hydrogène rend compte de la concentration en H^+ ou H_3O^+
On a donc

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

Dans l'eau pure, on a $[H_3O^+] = [OH^-]$
 $[H_3O^+] = 10^{-7}$
 $pH = 7$

La dissolution d'un acide dans l'eau augmente la concentration H_3O^+ et donc fait diminuer le pH

Inversement, la dissolution d'une base dans l'eau diminue la concentration en H_3O^+ et donc fait augmenter le pH

Par convention le pH est compris entre 0 et 14 **dans l'eau à 25°C**

3 - Notion de pH

Les formules de pH ci-dessous ne sont que des approximations et donc pas utilisables tout le temps.

- › Solution d'un monoacide fort **$pH = - \log C$**
- › Solution d'une monobase forte **$pH = 14 + \log C$**
- › Solution d'un monoacide faible AH ou BH^+ **$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C$**
- › Solution d'une monobase faible A^- ou B **$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$**
- › Solution contenant un ampholyte acido-basique **$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} + \frac{1}{2} pK_{a2}$**
- › Solution contenant un acide AH et sa base A^- *conjuguée*

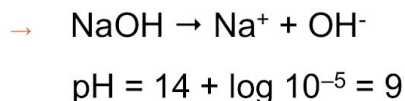
$$pH = pK_a + \log [A^-]/[AH]$$

Un ampholyte peut à la fois jouer le rôle d'un acide et d'une base et possède donc deux pK_a .

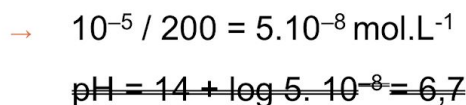
Une solution contenant un acide et sa base conjuguée est appelée solution tampon.

Application numérique 1 : (Les ions Na^+ jouent le rôle d'ions spectateurs)

→ Quel est le pH d'une solution NaOH à 10^{-5} mol.L⁻¹ ?



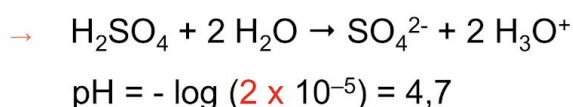
→ Cette solution est diluée au $1/200^{\text{ème}}$ que devient la valeur du pH ?



$[\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est plus négligeable devant $[\text{OH}^-]$,

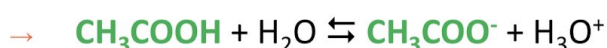
pH = 14 + log C n'est plus valable, en dessous
de $C < 2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

→ Quel est le pH d'une solution de H_2SO_4 à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$?



Application numérique 2 :

→ Quel est le pH d'une solution de CH_3COOH 0,01 M ($\text{pK}_a = 4,75$) ?

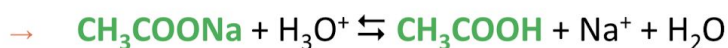


→ $\text{pH} = \frac{1}{2} (4,75) - \frac{1}{2} \log (0,01) = 3,38$

→ à condition que

- › $[\text{OH}^-]$ soit négligeable
- › $[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$

→ Quel est le pH d'une solution de CH_3COONa 0,02 M ($\text{pK}_a = 4,75$) ?



$$\rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (4,75) + \frac{1}{2} \log (0,02) = 8,53$$

→ à condition que

- › $[\text{H}_3\text{O}^+]$ soit négligeable
- › $[\text{AH}] \ll [\text{A}^-]$

Application numérique 3 :

- Quel est le pH d'une solution de CH_3COOH 0,01 M de volume V mélangée avec une solution de CH_3COONa 0,02 M de même volume V?
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- **$[\text{A}^-]$ n'est pas négligeable devant $[\text{AH}]$ = mélange d'un acide et de sa base conjuguée = solution tampon**
- $\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{A}^-]/[\text{AH}]$
- $\text{pH} = (4,75) + \log (0,02/0,01) = 5,05$
- $\text{pKa} = 4,75$

Application numérique 4 :

- Quel est le pH d'une solution de NaHCO_3 0,01M ?
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$
- $\text{pKa}_1 (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$
- HCO_3^- peut être considéré comme le mélange en quantité équivalente
 - › de l'acide H_2CO_3
 - › de la base non conjuguée CO_3^{2-}
- $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa}_1 + \frac{1}{2} \text{pKa}_2$
 $= \frac{1}{2} (6,4) + \frac{1}{2} (10,3)$
 $= 8,4$

Exemple :

Pourquoi le pH mesuré de l'eau distillée est inférieur à 7 ?

Parce l'eau distillée est une réaction entre l'eau et le CO_2 , or le CO_2 au contact de l'eau va former du H_2CO_3 qui est un diacide qui va libérer des protons et donc acidifier de plus en plus l'eau et abaisser le pH en dessous de 7.

Pour une mesure exacte de pH et une détermination du pKa il faut donc chasser le CO_2 de l'eau distillée avant son utilisation.

Quand on mesure le pKa d'un couple, il faut faire attention à la qualité de l'eau dans laquelle on va faire la mesure.

Exemple pharmaceutique: (issu de la pharmacopée européenne)

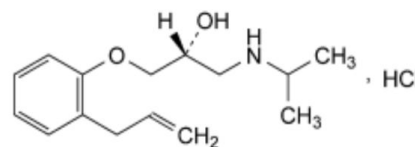
→ ALPRÉNOLOL (CHLORHYDRATE D')

→ MM 301,8 g.mol⁻¹

→ pKa = 9,5

→ Dissolvez 2,0 g de chlorhydrate d'alprénolol dans de l'**eau exempte de dioxyde de carbone** et complétez à 20 mL avec le même solvant.

→ pH : 4,5 à 6,0



$$[BH^+] = \frac{2}{301,8 \times 20 \cdot 10^{-3}} = 0,33M$$

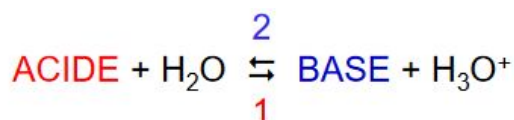
$$\rightarrow pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log [BH^+] = \frac{1}{2} 9,5 - \frac{1}{2} \log [0,33] = 4,99$$

La mesure du pH est effectuée pour vérifier la pureté du produit. Un des contrôles qu'on fait lorsqu'on veut tester les matières premières c'est qu'on dissout cette molécule dans l'eau et on mesure son pH. Il doit se trouver entre 2 valeurs (ici entre 4,5 et 6,0). Dans notre cas on retrouve des H⁺ en solution donc on a affaire à une solution d'acide faible, il faut alors utiliser la formule adéquate.

4- Force des acides et des bases

Les réactions acido/basique se caractérisent donc par leur pH soit la quantité de H⁺ présents en solution. On utilise aussi la quantification avec les pKa qui permettent de savoir si la réaction va avoir lieu et si elle va être totale ou partielle.

Désormais nous allons voir que les Ka sont représentatifs de la force des acides et des bases.



Le Ka représente donc la constante d'acidité, il s'agit de l'équilibre dans le sens 1. Il est simple de passer du Ka au pKa par la formule suivante :

$$K_a = \frac{[\text{BASE}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ACIDE}]} \quad pK_a = -\log K_a$$

L'eau étant le solvant, elle est présente en excès et n'intervient donc pas dans cette relation.

- Pour un acide :

La force d'un acide faible augmente si l'équilibre de la réaction se déplace vers la droite (sens 1). Donc **plus le Ka est important, plus l'acide est fort** (et le pKa est faible).

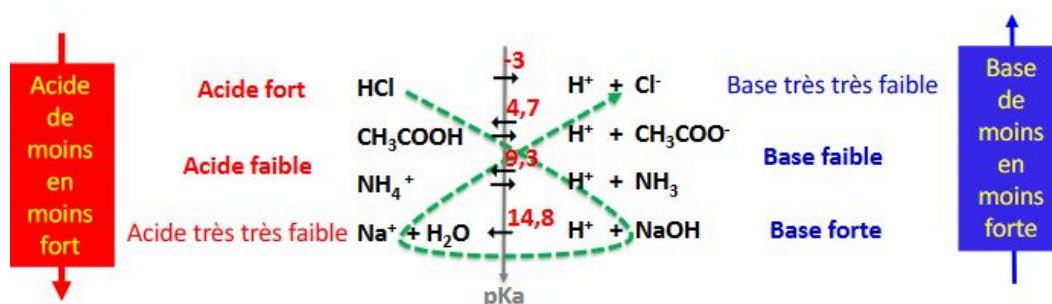
- Pour une base :

La force d'une base augmente si l'équilibre de la réaction se déplace vers la gauche (sens 2). Donc **une base est d'autant plus forte que le Ka diminue** et à l'inverse que le pKa augmente.

Remarques: Les acides forts totalement dissociés peuvent être considérés comme des acides dont le $pK_a \approx 0$. Les bases fortes se protonent de façon irréversible et peuvent être considérées comme des bases dont le $pK_a \approx 14$.

5- Equilibre chimique en solution

Ces constantes servent à classer les acides et les bases pour savoir lesquels sont les plus forts et au contraire lesquels sont les plus faibles.



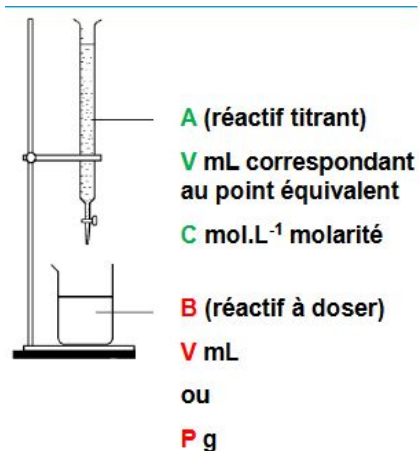
Nous pouvons ainsi voir quelles réactions peuvent avoir lieu. On fait réagir l'acide qui a le pKa le plus faible avec la base qui a le pKa le plus fort. Du moins il faut que le pKa de la base soit plus important que celui de l'acide pour que la réaction puisse se faire.

Pour pouvoir réaliser un dosage nous allons utiliser des réactions totales. Pour cela il faut que la différence de pKa soit supérieur à 2 ($DpK_a > 2$).

6- Utilisation quantitative de la réaction acide/base

La première chose à faire est donc de vérifier si la réaction est totale, si c'est le cas on peut appliquer un dosage. Pour faire cette analyse quantitative, on va déduire, la quantité ajoutée de réactif dans le milieu réactionnel, celle qu'il y avait donc dans ce milieu au départ.

En effet, généralement on connaît ce qu'on met dans la burette mais pas ce qui se trouve dans le bécher en dessous. On se sert de la réaction chimique pour atteindre l'équivalence.



Lors de l'équivalence, la quantité versée de réactif sera égale à celle présente dans le bécher. S'il s'agit d'une réaction acide/base, un échange de protons a lieu.

Le calcul de la quantité de B se fait obligatoirement en mole parce que nous devons tenir compte de la stoechiométrie de la réaction. Par la suite le résultat obtenu pourra être exprimé de différentes manières (ex: concentration massique, pourcentage masse/masse).

→ Raisonnement en mole mais traduction du résultat en masse car plus simple à exploiter en laboratoire.

7- Le point d'équivalence

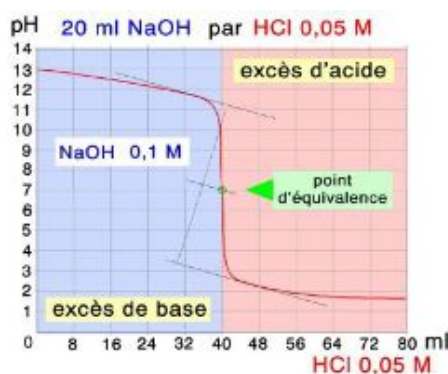
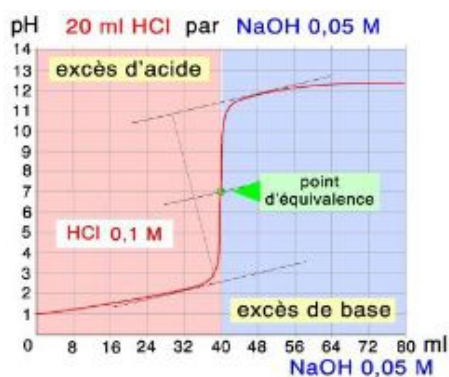
Il existe 4 cas de figure possibles :

- **Dosage d'une espèce forte par une espèce forte :**

Si on dose un acide fort avec une base forte, le pH va progresser jusqu'à l'équivalence où on aura un saut de pH. On se retrouvera avec un pH basique.

Si on dose une base forte avec un acide fort, on part d'un pH basique et à l'équivalence il y aura une chute de pH pour finalement arriver à une solution acide.

Dans ces cas particuliers on emploie le terme de neutralisation. Neutraliser une espèce par une autre signifie qu'on fait réagir deux espèces fortes entre elles. Car il n'y a que dans ces cas que nous nous trouvons à la neutralité à l'équivalence, $\text{pH}=7$ (tous les H^+ ont réagi avec tous les OH^- et il y a formation d'eau).



⇒ Neutralisation

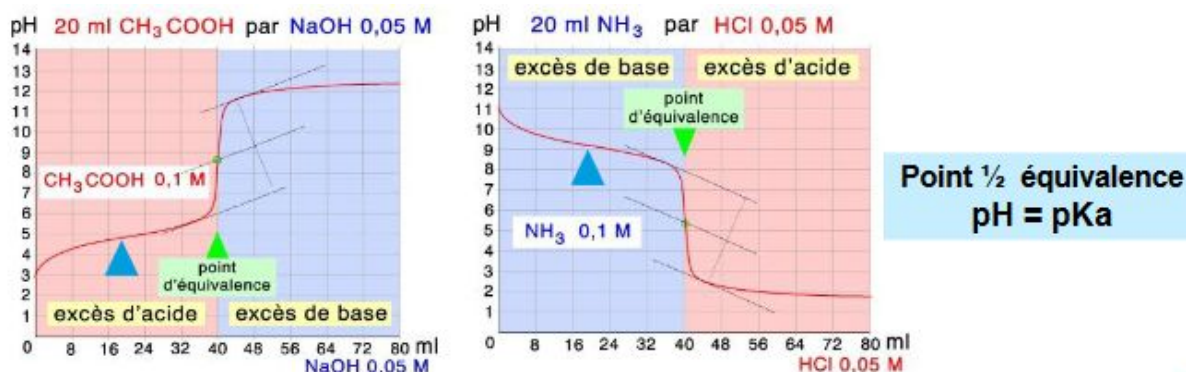
- **Dosage d'une espèce faible avec une espèce forte :**

C'est ce qui est souvent fait. En effet, si on veut doser une molécule pharmaceutique qui a des propriétés acido/basique, on utilise cette méthode car bien souvent les molécules présentes dans des médicaments sont des espèces faibles.

Une des particularités de ces courbes mettant en jeu des espèces faibles est que le départ de la réaction est assez caractéristique. Le début n'est pas une montée ou une descente linéaire du pH mais on remarque un léger saut de pH (soit en montée de valeur, soit en baisse de valeur).

Dans le cas des espèces faibles il y a un autre point intéressant en plus de celui de l'équivalence, il s'agit du point de demi-équivalence (point correspondant à la moitié du volume équivalent). En ce point, $\text{pH} = \text{pKa}$, en solution on a donc autant d'acide faible que de base conjuguée (la moitié de mon réactif de départ a réagi).

→ on est dans le cas d'une solution tampon.



→ Sur ces courbes on est censé pouvoir calculer le pH en tout point de la courbe. Il faut savoir ce qu'on a fait réagir et en quelle quantité et ainsi trouver dans quel type de solution on se trouve.

8- Mise en évidence du point d'équivalence

Il y a plusieurs moyens de mettre en évidence le point d'équivalence comme l'utilisation d'un **pH-mètre** (mesure du $\text{pH} = f(v)$ → brutale variation de pH) ou bien encore l'utilisation d'un **indicateur coloré** (substance chimique qui va changer de couleur au pH de l'équivalence).

Pour choisir l'indicateur coloré il faut prédire le pH auquel a lieu l'équivalence. On veut que le virage de l'indicateur ait lieu au moment de l'équivalence, sachant qu'en fonction de l'indicateur choisi, la zone de virage ne sera pas la même. Par exemple si on prend la phénolphthaléine le changement sera vers $\text{pH} = 9$, alors que pour le rouge de méthyl ce sera vers $\text{pH} = 5/6$ ou encore pour le bleu de thymol on sera vers un $\text{pH} = 2$.

Les indicateurs colorés sont des espèces qui ont des propriétés acido/basique généralement faibles et donc conjuguées, donc des molécules qui ont un pKa . L'acide faible n'a donc pas la même couleur que la base faible. Le virage de l'indicateur aura lieu dans un pH qui est proche du pKa .

→ Donc pour choisir l'indicateur, il faut connaître le pKa du couple, mais aussi le pH du virage à l'équivalence. Il suffira ensuite de comparer sur des tables le pKa des indicateurs colorés avec la valeur du pH à l'équivalence.

→ Un indicateur coloré de pH est un **système acide base** dont les formes acide et basique **n'ont pas la même couleur**



Il y a une certaine marge de manœuvre, en effet il faut que le pH soit proche du pKa à plus ou moins 1. Si on s'écarte de cette zone, une des deux couleurs va prédominer.

→ Point d'équivalence dans le domaine du virage → $\text{pH} \approx \text{pKa}$
 → $\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$

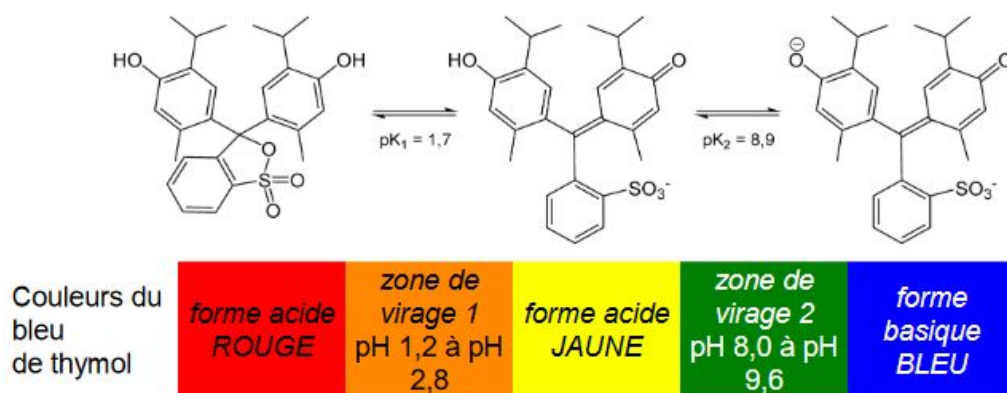
→ Pour que la couleur de l'une des formes prédomine:

- > $\text{pH} < \text{pKa} - 1 \Rightarrow [\text{IH}] > 10 [\text{I}^-] \rightarrow \text{couleur de IH}$
- > $\text{pH} > \text{pKa} + 1 \Rightarrow [\text{I}^-] > 10 [\text{IH}] \rightarrow \text{couleur de I}^-$

Exemple d'un indicateur coloré :

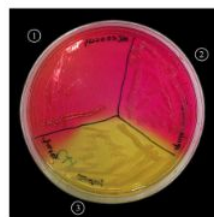
Le bleu de thymol a 2 pKa : une première fonction acide qui a un pKa à 2,8 et la deuxième fonction alcool qui a un pKa de 9.

Remarque : généralement les alcools n'ont pas de pKa mais il existe un cas où ils peuvent perdre un proton c'est quand ils sont sur un cycle aromatique.



Exemple microbiologique de l'utilisation d'un indicateur coloré :

On peut retrouver cette utilisation dans les cultures cellulaires et les boîtes de Petri. La gélose de Chapman permet d'identifier et de différencier les souches conduisant à la fermentation du mannitol. S'il y a fermentation, il y a aussi changement de pH dans le milieu de culture, on va avoir un pH plus acide. Donc si dans la gélose on met un indicateur qui change de couleur avec le pH, cela peut permettre d'identifier une souche. Dans notre cas ci-dessous, si le milieu s'acidifie il deviendra plutôt jaune au lieu de rouge. C'est le cas de la 3ème souche : le *Staphylococcus aureus* → manière d'identifier le Staphylocoque doré.



Gélose Chapman avec des colonies

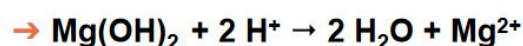
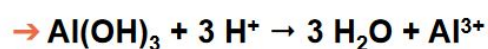
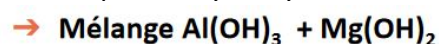
- (1) *Micrococcus* sp.
- (2) *Staphylococcus epidermis*
- (3) *Staphylococcus aureus*

Critère de différenciation : fermentation du mannitol
révélée grâce au virage de l'indicateur coloré de pH.
Jaune : orientation vers *Staphylococcus aureus*

B. Applications qualitatives de la réaction acide-base

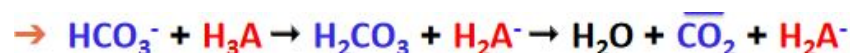
Exemple pharmaceutique : Les médicaments anti-acide

Traitement symptomatique des brûlures d'estomac et des reflux gastro-oesophagien dus à une hyper acidité gastrique. Le médicament va rendre le milieu gastrique plus basique, ses substances actives sont des bases qui vont réagir avec l'acidité de l'estomac pour essayer de neutraliser le milieu (formation d'eau et d'ions aluminium ou magnésium). On fait une neutralisation directe des H^+ par les hydroxydes.



Exemple galénique : Comprimés effervescents

On utilise au minimum 2 excipients, un acide et une base (ex: de l'acide citrique, fumarique et du bicarbonate). Si on met le comprimé dans l'eau il va se produire une réaction acide/base entre le bicarbonate et l'acide. Le bicarbonate va devenir H_2CO_3 et l'acide va se transformer en une molécule d'eau et de l'acide carbonique. La production d'acide carbonique va entraîner la désintégration, la dispersion rapide du comprimé dans l'eau.



C. Applications quantitative de la réaction acide-base

Méthodologie pour le dosage :

- Savoir équilibrer une réaction acide/base.
- Établir l'équivalence en H^+ .
- Écrire un tableau d'avancement (*permet de savoir ce qu'il reste dans la solution et ainsi de voir à quel pH on est, de choisir un indicateur coloré...*).
- Choix de la formule de pH à utiliser.

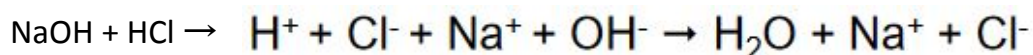
1. Dosage d'une base forte par un acide fort

Courbe de neutralisation → pH à l'équivalence égale à 7 car autant d'acide fort que de base forte réagissent donc tout se neutralise, il y a formation d'eau et la réaction est totale.

Quand on met une base forte dans l'eau, elle se dissocie entièrement et il y a libération des OH^- et dans ce cas ici des Na^+ . Na^+ n'a pas de propriété acido/basique, il s'agit d'un ion spectateur (idem pour les ions chlorure et les sulfates).

→ Dès qu'on a un ion dans une espèce forte, l'ion associé au H^+ ou au OH^- n'a pas de propriété acido/basique.

On doit savoir calculer le pH tout au long d'une courbe et donc savoir ce qu'il reste dans ma solution, en déduire quel type de solution c'est et donc utiliser la bonne formule de pH.



→ Quel est le pH de la solution de NaOH initiale ?

Solution de NaOH avant d'ajouter l'acide, on applique la formule pour une base forte:

$$pH = 14 + \log C = 14 + \log 0,1 = 14 - 1 = 13$$

→ Quel est le pH lorsqu'un volume de **20mL** d'HCl est versé ?

$n(\text{HCl}) = C \times V$ or $C = 0,05\text{M}$ et $V = 20 \times 10^{-3}$ donc $n = 0,05 \times 20 \times 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{NaOH}) = 0,1 \times 20 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

| | HCl | NaOH | Cl ⁻ | Na ⁺ |
|---------|--|---|-------------------------|-------------------------|
| initial | $0,05 \times 0,02 = 1.10^{-3} \text{ mol}$ | $0,1 \times 0,02 = 2.10^{-3} \text{ mol}$ | | |
| 20mL | 0 | $2.10^{-3} - 1.10^{-3} = 1.10^{-3} \text{ mol}$ | 1.10^{-3} mol | 2.10^{-3} mol |

On voit qu'on a fait réagir que la moitié de NaOH. NaOH est toujours en quantité supérieure face à HCl. Donc après cet ajout de 20 mL on est toujours dans une solution de base forte. On garde la même formule mais on observera une diminution du pH petit à petit. Attention le volume a changé, + 20mL donc volume total = 40mL !!

Solution d'une monobase forte

$$\text{pH} = 14 + \log (1.10^{-3} / (20.10^{-3} + 20.10^{-3})) = 12,4$$

→ Quel est le pH lorsqu'un volume de **40 mL** d'HCl est versé ?

| | HCl | NaOH | Cl ⁻ | Na ⁺ |
|---------|--|---|-------------------------|-------------------------|
| initial | $0,05 \times 0,04 = 2.10^{-3} \text{ mol}$ | $0,1 \times 0,02 = 2.10^{-3} \text{ mol}$ | | |
| 40mL | 0 | $2.10^{-3} - 2.10^{-3} = 0 \text{ mol}$ | 2.10^{-3} mol | 2.10^{-3} mol |

On remarque qu'on a autant d'HCl que de NaOH donc on se trouve à l'équivalence. Or ici on est avec 2 espèces fortes, donc on est à la neutralité → pH = 7 (pas besoin de calculer).

→ Quel est le pH lorsqu'un volume de **60 mL** d'HCl est versé ?

| 60mL | HCl | NaOH | Cl ⁻ | Na ⁺ |
|---------|---|---|-------------------------|-------------------------|
| initial | $0,05 \times 0,06 = 3.10^{-3} \text{ mol}$ | $0,1 \times 0,02 = 2.10^{-3} \text{ mol}$ | | |
| 60mL | $3.10^{-3} - 2.10^{-3} = 1.10^{-3} \text{ mol}$ | 0 mol | 3.10^{-3} mol | 2.10^{-3} mol |

Ici il y a plus d'acide que de base, on est dans une solution d'acide fort (HCl). On applique donc la formule de pH correspondante aux acides forts.

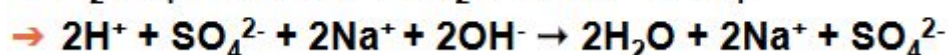
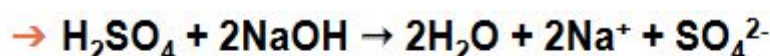
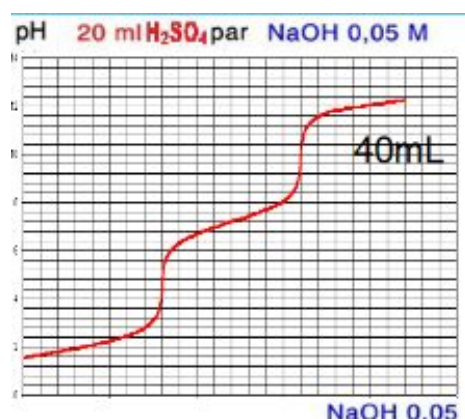
Solution d'un monoacide fort **pH = - log C**

$$\text{pH} = - \log (1.10^{-3} / (20.10^{-3} + 60.10^{-3})) = 1,9$$

→ On remarque bien la grosse chute de pH qui correspond à l'équivalence.

2. Dosage d'un diacide fort par une base forte.

Quand la stoechiométrie est à 1/1 (=mole à mole), la courbe aura 2 sauts de pH. Un 1er correspondant à la réaction de NaOH avec la première acidité et un 2ème correspondant à la réaction de NaOH avec la deuxième acidité.



Attention les deux espèces ne réagissent plus mole à mole : H_2SO_4 libère 2 moles de H^+ tandis que NaOH fixe seulement 1 H^+ . Il faudra donc 2 fois plus de mole de NaOH pour faire réagir une mole de H_2SO_4 .

On cherche la quantité de H_2SO_4 à l'équivalence sachant qu'on a mis 40 mL de NaOH pour atteindre cette équivalence (il y a neutralité, les 2 H^+ sont neutralisés).

| | H_2SO_4 | NaOH | SO_4^{2-} | Na^+ |
|---------|---|--|-------------------------------|-------------------------------|
| Initial | $([\text{H}_2\text{SO}_4] \times 0,02)$ | $0,05 \times 0,04 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | |
| Final | 0 | 0 | $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ |

Nous cherchons cette quantité de 2 méthodes :

- Logique, compréhension : On a fait réagir des OH^- avec des H^+ et donc la quantité en H^+ équivalente au OH^- c'est bien 2×10^{-3} mais la quantité de H_2SO_4 c'est 2×10^{-3} divisé par 2. En effet 1 mole de H_2SO_4 donne 2 moles de H^+ donc à l'équivalence si j'ai $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de H^+ j'ai bien $2 \times 10^{-3}/2$ donc 10^{-3} mol de H_2SO_4 .
- Raisonnement en termes d'égalité : Quantité de NaOH = quantité de $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2$ (car 2 protons libérés, donc on multiplie par 2 pour avoir l'équivalence en H^+). A partir de là on peut en déduire la concentration du diacide fort.

A l'équivalence en trouve des ions sulfates et

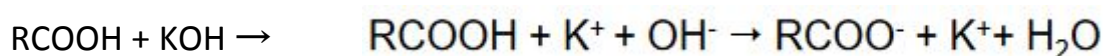
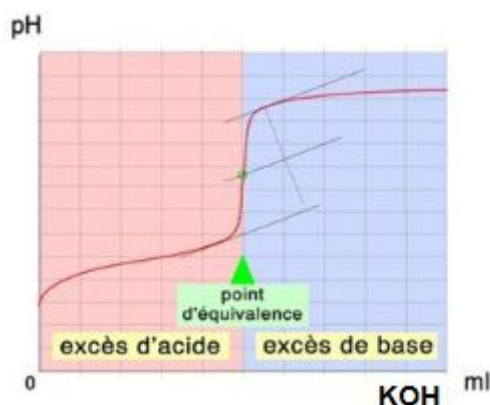
$$\begin{aligned}
 &\triangleright [\text{H}_2\text{SO}_4]? \\
 &\triangleright C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 2 = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \quad \text{solution on} \\
 &\triangleright ([\text{H}_2\text{SO}_4] \times 0,02) \times 2 = 0,05 \times 0,04 \quad \text{des ions} \\
 &\triangleright [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}
 \end{aligned}$$

sodiums qui sont des ions spectateurs (neutres en solution).

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

Dans ce cas la stoechiométrie est de 1/1. On mélange 6g de KOH dans 1L d'eau (MM KOH = 56,1 g/mol) et 0,150g de phtalate de potassium (acide faible, RCOOH) dans 50mL d'eau (MM RCOOH = 204,2 g/mol). La réaction entre cette espèce faible et cette espèce forte sera totale.

/!\ Ici on nous parle de g mais pour faire la démarche il va falloir tout convertir en mole!



→ Sachant que le volume à l'équivalence est de **7mL**, quel est le titre exact de la solution de KOH ?

Titre exact
 $7,4 \cdot 10^{-4} / 7 \cdot 10^{-3}$
= 0,106 M

| 60mL | RCOOH | KOH | RCOO ⁻ | K ⁺ |
|---------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| initial | $(0,15/204,2)=7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ | $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dans } 7\text{mL}$ | | |
| final | 0 | 0 | $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ | $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ |

Titre exact = nombre de moles provenant de la préparation par rapport au volume de 7mL (car la préparation est de 1L mais à l'équivalence on a que 7mL). Nombre de mole de KOH contenues dans 7mL. On détermine donc directement quelle est la concentration de KOH.

On a le nombre de mole de KOH, on peut donc en déduire le nombre de mole d'acide faible qui a réagit quand on est à l'équivalence.

Pour vérifier la concentration du KOH, on utilise par exemple des molécules, appelées étalons. Généralement se sont des solides qui sont extrêmement purs et stables et qui ne captent pas l'eau. Leur pesée est assez fiable et donc assez représentative de la quantité de l'espèce qui va se retrouver dans la masse.

→ *Quel indicateur coloré peut-on utiliser ici ?*

Pour pouvoir choisir le bon indicateur il faut savoir à l'équivalence ce qu'on a en solution et ainsi déterminer à quel pH on va être.

On a un acide faible et une base forte qui réagissent, à l'équivalence on aura donc formé la base conjuguée de l'acide faible et donc on aura une solution de base faible. On applique donc la formule adéquate.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log C$$
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 5,4 + \frac{1}{2} \log 7,4 \cdot 10^{-4} / (57 \cdot 10^{-3}) = 8,76$$

Attention le volume totale à l'équivalence est de 57 mL (50mL pour RCOOH et 7mL pour KOH).

On va donc choisir ici le phénolphtaléine qui vire de l'incolore au rose dans cette zone de pH (aux alentours de 8,76).

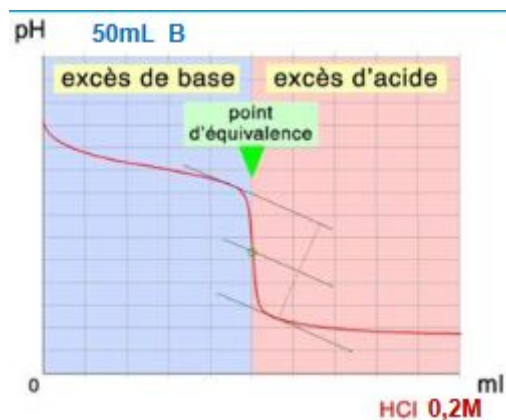
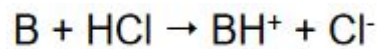
Phénolphtaléine

| forme acide | zone de virage | forme basique |
|-------------|------------------|---------------|
| INCOLORE | pH 8,2 à pH 10,0 | ROSE |

Remarque: Il faut être capable de comprendre et donc savoir quel changement de couleur il va se produire (ici de l'incolore au rose et non pas du rose à l'incolore).

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

La stoechiométrie est encore une fois de mole à mole. Une mole de base faible, notée B, capte 1 H⁺ et une mole de HCl libère 1 H⁺.



→ Quelle concentration de la solution initiale C_B sachant que le volume à l'équivalence est de 6mL ?

| | B | HCl | BH ⁺ | Cl ⁻ |
|---------|-------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| initial | $C_B \times 50 \cdot 10^{-3}$ | $(0,2 \times 6 \cdot 10^{-3}) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | |
| final | 0 | 0 | $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ |

$$C_B \times V_B = C_{HCl} \times V_{HCl}$$

$$C_B \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,2 \times 6 \cdot 10^{-3}$$

$$C_B = 24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

32

→ Quel est le pH de la solution de B initiale ?

La solution initiale est une solution de base faible, on applique alors simplement la formule puisque juste avant nous venons de calculer la concentration initiale de B.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} 8,85 + \frac{1}{2} \log 0,024 = 10,62$$

→ Quel est le pKa de cette base faible sachant que le pH = 9 lorsque 3,5 mL d'HCl ont été versés?

A savoir, quand on nous parle de pKa, la zone qui va nous permettre d'avoir des informations dessus est la zone de demi-équivalence. Mais attention si on nous demande de calculer le pKa à pH = 9 cela ne veut pas forcément dire qu'on se trouve au moment où pH = pKa !!

Il faut regarder où on se trouve sur notre courbe lorsqu'on a ajouté 3,5 mL d'HCl. On calcule la quantité d'HCl, et comme on se trouve avant l'équivalence, la base faible n'a pas totalement réagi. On détermine donc ce qu'il nous reste à ce stade là de la réaction (ici : $0,5 \times 10^{-3}$ mol).

| | B | HCl | BH ⁺ | Cl ⁻ |
|---------|---|--|-------------------------|-------------------------|
| initial | $0,024 \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mol | $(0,2 \times 3,5 \cdot 10^{-3}) = 0,7 \cdot 10^{-3}$ mol | | |
| final | $1,2 \cdot 10^{-3} - 0,7 \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol | 0 | $0,7 \cdot 10^{-3}$ mol | $0,7 \cdot 10^{-3}$ mol |

Solution tampon
 $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{B}(\text{H}^+)]}$
 $\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{B}(\text{H}^+)]}$
 $\text{pKa} = 9 - \log (0,5 \cdot 10^{-3} / 0,7 \cdot 10^{-3}) = 9,14$

25 septembre 2020 /

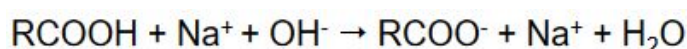
On se trouve typiquement dans le cas d'une solution tampon, on a de la base faible ainsi que de l'acide faible dans des quantités relativement proches. Cependant on est pas à pH = pKa mais peu importe, comme les quantités sont proches on peut tout de même utiliser la formule correspondante aux solutions tampons.

5. Dosage en retour

Le dosage en retour est un dosage qui s'effectue en 2 étapes, on dit aussi qu'il est indirect. On fait ce genre de dosage quand la réaction n'est pas assez rapide.

Ici, on souhaite doser l'acide lactique, qui est un acide faible, par une base forte (généralement NaOH) pour être sûr d'avoir une réaction totale. On dilue 1,0 g d'acide dans l'eau (MM acide lactique = 90,1 g/mol) et ensuite on le fait réagir avec 20 mL d'une base forte (NaOH) de concentration 1 M.

On voit que NaOH est en excès. On cherche à savoir si cette matière première est pure ou pas.



On laisse reposer 20 min pour laisser se faire la réaction qui est plutôt lente lors de dosage en retour. Cette réaction est totale, mole à mole soit 1 mole de H^+ échangée entre l'acide et la base.

| | RCOOH | NaOH | Na ⁺ | RCOO ⁻ |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------|
| initial | $n_{RCOOH} = m_{RCOOH} / MM_{RCOOH}$ | $(0,02 \times 1) = 0,02 \text{ mol}$ | | |
| final | 0 | $0,02 \text{ mol} - n_{RCOOH}$ | 0,02 mol | n_{RCOOH} |

La deuxième étape consiste à doser l'excès de NaOH avec l'acide fort (HCl). Pour atteindre la neutralisation (à l'équivalence) on ajoute 11 mL d'HCl de concentration 1M. La nouvelle réaction est aussi mole à mole, totale et 1 mole de H^+ est échangée.



| | OH ⁻ | H ⁺ | Cl ⁻ | Na ⁺ |
|---------|--------------------------------|--|-----------------|-----------------|
| initial | $0,02 \text{ mol} - n_{RCOOH}$ | $(0,011 \times 1) = 0,011 \text{ mol}$ | 0,011 mol | 0,02 mol |
| final | 0 | 0 | 0,011 mol | 0,02 mol |

Ici la quantité de NaOH qu'on avait a totalement réagi avec HCl.

1 mL de NaOH à 1 M correspond à 90,1 mg de RCOOH

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0,02 \text{ mol} - n_{RCOOH} &= 0,011 \text{ mol} \\ n_{RCOOH} &= 0,02 - 0,011 = \mathbf{0,009 \text{ mol}} \\ 0,009 \text{ mol} \times 90,1 \text{ g.mol}^{-1} &= \mathbf{0,8 \text{ g}} \end{aligned}$$

Teneur en acide lactique
 $0,8 / 1,0 \times 100 = 80\% \text{ m/m}$

On a donc calculé notre quantité de base faible (0,009 mol). Cela nous permet de vérifier si notre teneur en acide lactique était bonne. On passe des moles aux grammes (0,8g). Or nous avons pesé 1g de poudre d'acide lactique. Donc quand on calcule la teneur en acide lactique au départ on constate qu'il y a 20% d'impureté (80% des 1g correspond à de l'acide lactique).

→ Cette valeur pour un produit pharmaceutique n'est pas acceptable, le composé est trop impure.

Conclusion :

- Savoir ce qu'est un acide et une base.
- Savoir calculer le pH d'une solution.
- Savoir utiliser une réaction acide/base pour faire un dosage direct ou indirect.
- Savoir quel est le principe de l'étalonnage d'une solution titrante.

- Savoir ce qu'est un indicateur coloré.