

GENERALITES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

I- Activité - Constante d'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE en solution aqueuse

Notion d'activité : toute espèce chimique qui intervient dans un mélange est caractérisée par une grandeur thermodynamique appelée **ACTIVITE** a_i qui traduit son comportement dans le mélange.

Pour le soluté : $a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$ avec C_i = Concentration molaire volumique du soluté B_i ; $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration

de réf. et γ_i le coefficient d'activité du soluté qui traduit l'écart à l'idéalité ($\gamma_i = 1$ pour une solution très diluée).

Pour des **solutés neutres**, les lois des solutions diluées restent applicables jusqu'à environ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Par contre, pour des **solutés ioniques**, les interactions entre ions ne sont négligeables qu'à des concentrations inférieures à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Formule de Debye Hückel : elle permet de calculer les coefficients d'activité des solutés ioniques.

$$\text{Pour } 10^{-2} < I < 10^{-1} \quad \log \gamma_i \approx -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \approx -0,5 \frac{z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{avec } I \text{ la force ionique de la solution } I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Quand $I < 10^{-2}$, on peut utiliser la formule approchée : $\log \gamma_i \approx -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$

Pour le solvant : $a_i = 1$

La constante d'équilibre K° , appelée aussi quotient réactionnel à l'équilibre Q_r éq, relie entre elles les activités des réactifs et des produits de l'équilibre chimique d'équation: $\sum \nu_i B_i = 0$. $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les

réactifs. $K^\circ = \prod a_i^{\nu_i}$ K° fonction de la température T uniquement.

II- La conductivité des ESPECES IONIQUES en solution aqueuse

Le passage du courant électrique dans une solution est dû à la présence d'ions dans la solution.

La conductivité ionique σ_i d'un ion en solution dépend de sa concentration C_i , de sa charge z_i (en valeur absolue), et de sa mobilité u_i .

La charge q d'une mole d'électrons vaut $Ne = F$ appelé le Faraday = $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96\,485 \text{ C}$

$$\sigma_i = C_i z_i F u_i \quad \lambda_i = \frac{\sigma_i}{C_i} \text{ est la conductivité molaire ionique } \Rightarrow \sigma_i = \lambda_i C_i \text{ avec } \lambda_i = z_i F u_i$$

Comme les interactions ioniques ont un effet de freinage, la mobilité u_i et donc la conductivité molaire λ_i dépendent de la concentration C_i . Quand la concentration $C_i \rightarrow 0$, $\lambda_i \rightarrow \lambda_i^\circ$ que l'on appelle conductivité molaire limite. Les tables donnent les λ_i° à 25°C .

Unités SI : σ_i en S.m^{-1} C_i en $\text{mol.m}^{-3} \Rightarrow \lambda_i$ en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Rq.: certaines tables donnent les λ_i° par unité de charge, par exemple : $\lambda_{1/2\text{Pb}^{2+}}^\circ = 70 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et parlent de **conductivité molaire ionique équivalente**, c'est à dire par unité de charge.

$$\text{Additivité des conductivités pour un électrolyte : } \sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i C_i z_i F u_i = \sum_i \lambda_i C_i \approx \sum_i \lambda_i^\circ C_i$$

Questions: les conductivités molaires limites à 25°C de H_3O^+ et de HO^- en u SI sont : $350 \cdot 10^{-4}$ et $200 \cdot 10^{-4}$. (Les autres ions ont des conductivités comprises entre $40 \cdot 10^{-4}$ et $160 \cdot 10^{-4}$ u SI).

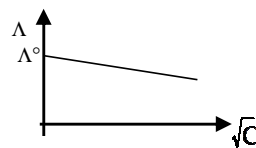
- H_3O^+ et HO^- ont des conductivités très supérieures aux conductivités de tous les autres ions; pourquoi?
- Le pH de l'eau pure est 7 à 25°C . Montrer que la conductivité de l'eau pure à 25°C vaut $5,5 \mu\text{S.m}^{-1}$.

III- LES ELECTROLYTES

1) **Les électrolytes FORTS** : les électrolytes forts dans l'eau sont des solutés entièrement sous forme d'ions

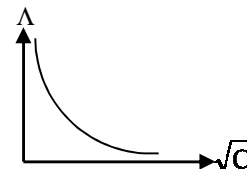
dans l'eau; l'étude expérimentale montre que la conductivité molaire $\Lambda = \frac{\sigma}{C}$

est une fonction affine décroissante de \sqrt{C} : $\Lambda = \Lambda^\circ - \text{cte } \sqrt{C}$ loi dite de Kohlrausch



2) **Les électrolytes FAIBLES** sont partiellement sous forme d'ions dans l'eau.

Loi d'Ostwald : à dilution infinie, un électrolyte faible se comporte comme un électrolyte fort ($\alpha \rightarrow 1$). La conductivité molaire Λ d'un électrolyte faible a une décroissance non linéaire en fonction de \sqrt{C}



COUPLE ACIDE/BASE en SOLUTION AQUEUSE

I- DEFINITIONS

1- Théorie de Brönsted et Lowry (1923)

Un acide est une espèce susceptible de donner un ou plusieurs protons. ACIDE = DONNEUR

Une base est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs protons. BASE = ACCEPTEUR

Les 2 grands types sont : AH/A^- $AH = A^- + H^+$ ex : $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$
 BH^+/B $BH^+ = B + H^+$ ex : NH_4^+/NH_3

Une réaction acide-base est un **échange de proton** entre l'acide donneur de proton et la base accepteur de proton : $HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$

2- L'eau SOLVANT AMPHOTERE : les 2 couples de l'eau : H_3O^+ / H_2O et H_2O / HO^-

II- pH et pOH en solution aqueuse.

1-déf : $pH = -\log a_{H_3O^+} \Rightarrow a_{H_3O^+} = 10^{-pH}$ $pOH = -\log a_{HO^-} \Rightarrow a_{HO^-} = 10^{-pOH}$

2- relation entre pH et pOH : $a_{H_3O^+} a_{HO^-} = K_e \Rightarrow \boxed{pH + pOH = pK_e = 14 \text{ (à } 25^\circ C)}$

Par la suite on va négliger la correction d'activité.

III- FORCE des ACIDES et FORCE des BASES dans l'eau - pK_a et pK_b en solution aqueuse

1- Acides et bases faibles

Un acide et une base sont dits faibles dans l'eau quand leur réaction d'hydrolyse est partielle.

K_a est alors la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse de l'acide A \Rightarrow pour le couple A/B :

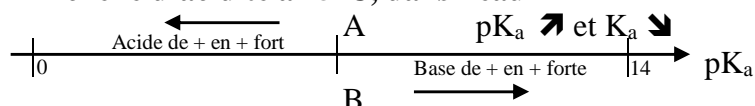
$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ on pose $[H_3O^+] = h \Rightarrow \boxed{K_a = \frac{h[B]}{[A]}}$ $pK_a = -\log K_a \Rightarrow K_a = 10^{-pK_a}$

K_b est alors la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse de la base B \Rightarrow pour le couple A/B :

$B + H_2O \rightleftharpoons A + HO^-$ on pose $[HO^-] = \omega \Rightarrow \boxed{K_b = \frac{\omega[A]}{[B]}}$ $pK_b = -\log K_b \Rightarrow K_b = 10^{-pK_b}$

$\boxed{K_a K_b = K_e}$ D'où pour tous les couples A/B : $\boxed{pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ (à } 25^\circ C)}$

2- Echelle d'acidité à 25°C, dans l'eau



3- Cas des acides forts et des bases fortes en solution aqueuse

Leur réaction avec l'eau est considérée comme quantitative.

Tous les acides forts sont dans l'eau, **nivelés en H_3O^+** , ils ont alors le pK_a de H_3O^+/H_2O : $pK_a = 0$

Toutes les bases fortes sont dans l'eau, **nivelées en HO^-** , elles ont alors le pK_a de H_2O/HO^- : $pK_a = 14$

Pour différencier les acides forts ou les bases fortes, il faut utiliser d'autres solvants que l'eau.

IV- LES DOMAINES de PREDOMINANCE : D.P.

Dans le cas d'un couple Acide / Base : A / B on dit que

A prédomine quand $[A] > [B]$ ce qui correspond à $pH < pK_a$

B prédomine quand $[B] > [A]$ ce qui correspond à $pH > pK_a$

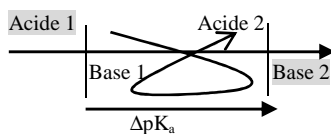
Graphiquement on représente les domaines de prédominance sur une échelle de pH comme suit :



VI - CALCULS DE CONSTANTES D'EQUILIBRES POUR LES REACTIONS ACIDES / BASES

Toute réaction acide-base met en jeu 2 couples. La constante d'équilibre K° de la réaction acide-base

vaut :
$$K^\circ = \frac{K_a \text{ du couple qui apporte l'acide}}{K_a \text{ du couple qui apporte la base}}$$



Quand A_1 et B_2 ont des D.P. **disjoints** ils réagissent ensemble selon une réaction de constante $K^\circ > 1$ (*règle du gamma* : $K^\circ > 1$ quand la réaction a lieu dans le sens du gamma).

Quand ils ont des D.P. **jointes** ils coexistent selon l'équilibre $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$ de constante $K^\circ < 1$.

CALCULS de pH en SOLUTIONS AQUEUSES

I - METHODES de CALCULS des pH

1- Méthode dite Inductive : la méthode de la REACTION PREPONDERANTE (R.P.)

a- Principe de la méthode

Le pH est un paramètre d'état. Il ne dépend pas du chemin suivi pour atteindre l'équilibre. On peut donc envisager un chemin fictif c'est à dire des réactions successives indépendantes conduisant à l'état final. Chaque état intermédiaire est appelé **état équivalent E.E.** (équivalent car conduisant au même état final que l'état initial). L'état final peut être constitué de un ou plusieurs équilibres de $K^\circ \leq 1$ que l'on appellera **réactions prépondérantes R.P.** Ce sont ces R.P. qui imposent le pH de la solution à l'équilibre.

Bien souvent on fera des approximations pour qu'une seule R.P. donne le pH.

b- La méthode

1°- **Faire l'inventaire** des espèces présentes à l'état initial (E.I.), les placer sur une échelle de pK_a .

2°- **Effectuer les R.P.Q. (réactions prépondérantes quantitatives)** $K^\circ > 1$ selon la règle du gamma, pour arriver à un état équivalent E.E. On les suppose totales.

3°- Ecrire les équilibres envisageables de $K^\circ \leq 1$ qui s'établissent entre les espèces de l'E.E. et choisir parmi ces équilibres celui qui a la valeur de K° la plus grande. **On obtient en général la réaction prépondérante principale R.P.P.(*)** qui fixe les concentrations des espèces majoritaires à l'équilibre, et donc le pH de la solution. (Pour le calcul du pH **construire un tableau** d'évolution sous la R.P.P., avec le paramètre d'avancement x ou ξ .)

4°- **Vérifier éventuellement que le premier équilibre négligé, (dit secondaire) réaction prépondérante secondaire R.P.S.** ne modifie pas l'équilibre précédent de la R.P.P. Si ce n'est pas le cas, le calcul du pH doit être repris afin de tenir compte de l'existence de plusieurs R.P.P. (**)

***Rem 1 : Comment savoir, quand dans l'état équivalent E.E., on a plusieurs équilibres de $K^\circ \leq 1$, lesquels imposent le pH et sont donc des R.P. ?** Bien souvent l'équilibre de K° le plus grand conduit à la R.P.P. et permet le calcul du pH. Cependant dans certains cas, les autres équilibres de K° plus petits ne doivent pas être négligés. En effet ces équilibres de K° plus petits peuvent avoir des taux d'avancement non négligeables et contribuer ainsi au pH de la solution. (*Le taux d'avancement d'un équilibre, s'il dépend de K° , dépend aussi des quantités de réactifs.*) L'étape 4 permet de s'assurer qu'une réaction a priori secondaire car de K° plus petit, n'est pas secondaire et ne doit pas être oubliée pour le calcul du pH.

****Rem 2 Quand il faut tenir compte de plusieurs R.P.** le calcul du pH est simplement algébriquement un peu plus lourd à résoudre car il fait intervenir plusieurs paramètres d'avancement.

Rem 3 : cas des R.P.P. de très faible K°

- Quand la R.P.P. a une très faible constante d'équilibre et ne fait pas intervenir le solvant eau, l'équilibre est très peu avancé. Cela permet généralement d'envisager l'approximation suivante : quasi invariance des concentrations des réactifs introduits dans le milieu.
- Quand elle fait intervenir l'eau solvant (espèce ultra majoritaire), l'équilibre peut être très avancé, (Cf : la loi de dilution d'Ostwald) (l'approximation ci-dessus de quasi invariance des réactifs introduits n'est alors plus envisageable).

2- La méthode dite déductive : Il existe une autre méthode dite déductive qui consiste à établir autant d'équations que d'inconnues : elle consiste à écrire : la conservation de la matière pour les espèces introduites, l'électroneutralité de la solution **et** les expressions de toutes les constantes d'équilibres.

Dans les cas complexes cette méthode plus mathématique a l'inconvénient de ne pas envisager les approximations légitimes, ce qui conduit alors à des systèmes d'équations parfois bien difficiles à résoudre.

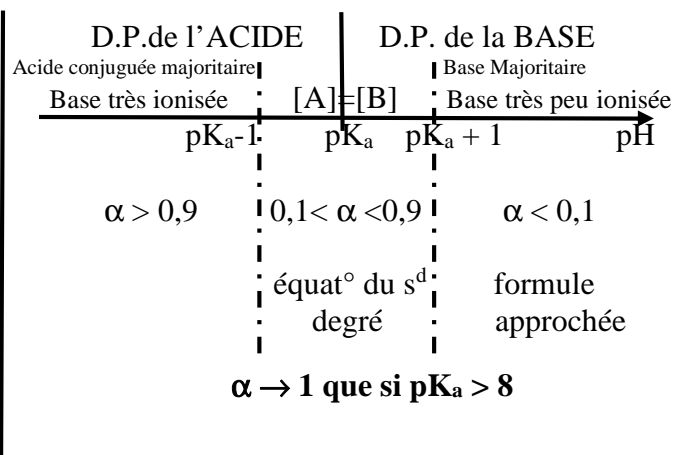
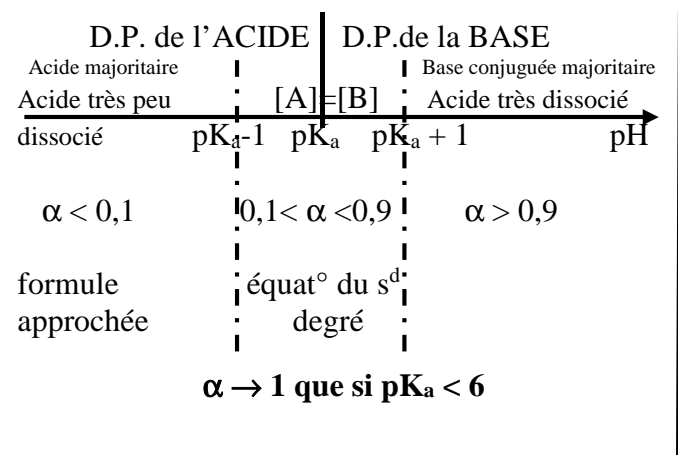
II- pH de SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES FORTS ET DE BASES FORTES

<u>Cas des MONOACIDES FORTS : C_a en mol.L⁻¹</u>	<u>Cas des MONOBASES FORTES : C_b en mol.L⁻¹</u>
$10^{-6,5} < C_a < 10^{-1}$ pH = pC_a	$10^{-6,5} < C_b < 10^{-1}$ pOH = pC_b \Rightarrow pH = 14 - pOH
$10^{-8} < C_a < 10^{-6,5}$ h = [H ₃ O ⁺] _{acide} + [H ₃ O ⁺] _{eau} \Rightarrow <i>équation du 2^d degré</i>	$10^{-8} < C_b < 10^{-6,5}$ ω = [OH ⁻] _{base} + [OH ⁻] _{eau} \Rightarrow <i>équation du 2^d degré</i>
$C_a < 10^{-8}$ pH = 7	$C_b < 10^{-8}$ pH = 7

III- pH de SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDES FAIBLES ET DE BASES FAIBLES.

Les calculs ci-dessous supposent l'autoprotolyse de l'eau négligeable. Pour pouvoir négliger les H_3O^+ ou les HO^- apportés par l'eau devant ceux apportés par l'acide ou la base, le pH calculé ne doit pas se situer entre 6,5 et 7,5.

<u>Cas des MONOACIDES FAIBLES</u>	<u>Cas des MONOBASES FAIBLES</u>
R.P. : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ E.I. C_a 0 ≈ 0 Eq. $\text{C}_a - \alpha \text{C}_a$ αC_a αC_a	R.P. : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{HO}^-$ E.I. C_b 0 ≈ 0 Eq. $\text{C}_b - \alpha \text{C}_b$ αC_b αC_b
Si hydrolyse seule R.P. $\boxed{\text{h} = \alpha \text{C}_a}$	Si hydrolyse seule R.P. $\boxed{\omega = \alpha \text{C}_b}$
$\text{K}_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad \frac{\text{h}^2}{\text{C}_a - \text{h}} = \frac{\alpha^2 \text{C}_a}{1 - \alpha} \quad (1)$	$\text{K}_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]} = \frac{\omega^2}{\text{C}_b - \omega} = \frac{\alpha^2 \text{C}_b}{1 - \alpha} \quad (2)$
$\boxed{\text{Si } \alpha < 0,1}$ $\text{K}_a \approx \frac{\text{h}^2}{\text{C}_a}$ et $\text{K}_a \approx \alpha^2 \text{C}_a$ \Rightarrow $\boxed{\text{pH} \approx \frac{1}{2} [\text{pK}_a + \text{pC}_a]}$	$\boxed{\text{Si } \alpha < 0,1}$ $\text{K}_b \approx \frac{\omega^2}{\text{C}_b}$ et $\text{K}_b \approx \alpha^2 \text{C}_b$ \Rightarrow $\boxed{\text{pOH} \approx \frac{1}{2} [\text{pK}_b + \text{pC}_b]} \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$
$\boxed{\text{Si } 0,1 < \alpha < 0,9}$ il faut calculer h ou α à partir de l'équation du second degré issue de l'équation (1) $\Rightarrow \text{h} \Rightarrow \text{pH}$	$\boxed{\text{Si } 0,1 < \alpha < 0,9}$ il faut calculer ω ou α à partir de l'équation du second degré issue de l'équation (2) $\Rightarrow \text{h}$ $\Rightarrow \text{pH}$
$\boxed{\text{Si } \alpha > 0,9}$ le pH est celui d'un acide fort	$\boxed{\text{Si } \alpha > 0,9}$ le pOH est celui d'une base forte



Le diagramme de FLOOD : $\text{pH} = f(\text{pC})$ donne le pH des monoacides et des monobases en fonction de la concentration de l'acide ou de la base.

IV- pH des POLYACIDES, des POLYBASES, des MELANGES d'ACIDES ou de BASES

Bien souvent quand ΔpK_a est environ > 4 et pour des concentrations voisines dans le cas de mélanges :

- pour les polyacides et les mélanges d'acides, le pH est donné *par l'acidité* la plus forte
- et pour les polybases et les mélanges de bases, le pOH est donné *par la basicité* la plus forte

(**Attention** la basicité la plus forte correspond à l'acidité la plus faible pour le couple A/B)

Sinon il faut calculer le pH par la méthode de la R.P. c'est à dire tenir compte d'au moins 2 R.P.

V - pH des AMPHOLYTES

Les ampholytes sont des espèces qui sont acides dans un couple et bases dans un autre couple.

Quand la réaction de l'ampholyte sur lui-même peut être considérée comme **unique R.P.** c'est à dire quand sa concentration n'est pas trop faible pour que l'on puisse négliger les réactions d'hydrolyse, montrer que

l'on trouve :

$$pH = \frac{1}{2} [pK_{a_1} + pK_{a_2}]$$

On constate alors que le pH **ne dépend pas** de la concentration de l'ampholyte.

Sinon il faut calculer le pH en tenant compte de plusieurs R.P.

- l'action de l'ampholyte avec lui même
- les réactions de l'ampholyte comme acide (et ou) base sur l'eau .

On constate alors que le pH dépend de la concentration de l'ampholyte.

VI - pH des MELANGES MONOACIDE FAIBLE + MONOBASE FAIBLE NON CONJUGUES

Quand l'unique R.P. est la réaction de l'acide faible sur la base faible (c'est à dire quand les concentrations des 2 espèces ne sont pas trop faibles pour pouvoir négliger les hydrolyses) **et** quand le mélange est **équimolaire** montrer que l'on trouve :

$$pH = \frac{1}{2} [pK_{a_1} + pK_{a_2}] \quad \text{Là encore le pH ne dépend pas de la concentration des 2 espèces.}$$

Sinon il faut calculer le pH par la méthode de la R.P.

VII - pH des SOLUTIONS TAMPONS

Une solution est TAMPON en pH quand elle est capable d'amortir les variations de pH quand on lui ajoute :

- **une quantité modérée d'acide fort (Ions H_3O^+)**
- **une quantité modérée de base forte (Ions HO^-)**
- **une certaine quantité d'eau.**

Quand la solution ne remplit qu'un seul critère et non les 3 , on dit qu'elle est PSEUDO TAMPON.

Une solution TAMPON est un MELANGE d'ACIDE FAIBLE A et de BASE FAIBLE B **CONJUGUEE** à des concentrations égales ou assez proches t.q. : $0,1 < \frac{C_B}{C_A} < 10$.

Pour être efficace les concentrations de l'acide et de la base ne doivent pas être trop faibles. Les concentrations n'étant pas trop faibles, on peut en général négliger les réactions d'hydrolyse (Ostwald). La seule R.P. est alors la réaction de l'acide sur sa base conjuguée de constante d'équilibre $K^\circ = 1$.

On trouve alors :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_B}{C_A}$$

avec C_A et C_B les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée dans le mélange tampon.

On définit le pouvoir tampon β par l'expression suivante :

$$\beta = - \frac{d[H_3O^+]_{ajouté}}{dpH} = \frac{d[HO^-]_{ajouté}}{dpH}$$

Si on pose $C = [A] + [B]$ et $[B] = x.C$, on montre (voir Annexe 2) que si on néglige l'effet de dilution

$$\beta = 2,3 \cdot C \cdot x \cdot (1-x) \quad \text{ou} \quad \beta = 2,3 \frac{K_a C \cdot h}{(K_a + h)^2} \quad \text{ou} \quad \beta = 2,3 \frac{[A][B]}{[A] + [B]}$$

Le pouvoir tampon dépend bien de la concentration en acide et base conjuguée. Il est maximum quand $C_A = C_B$ c'est à dire quand $x = \frac{1}{2}$.

DOSAGES pHmétriques et conductimétriques ACIDO-BASIQUES

I- GENERALITES

On dose une solution acide (ou basique) pour déterminer la quantité de matière d'acide (ou de base) présente dans la solution, c'est à dire la quantité de proton que l'acide peut libérer (ou que la base peut capter) par litre de solution. Un dosage n'est possible que si la réaction est

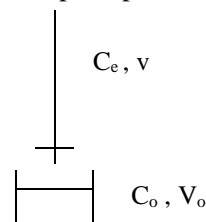
UNIQUE, **TOTALE** ($K^\circ > 10^4$) et **RAPIDE**.

Au cours du dosage les concentrations des différentes espèces chimiques évoluent du fait de l'addition d'un volume v (de base ou d'acide) sur un volume V_o (d'acide ou de base). Pour ne pas oublier ce phénomène de dilution, il est conseillé d'établir sous l'équation du dosage un tableau d'évolution en quantité de matière.

Pour suivre un dosage on utilise souvent la variable x , appelée taux ou degré d'avancement du dosage.

$$x = \frac{\text{qtité de réactif étalon ajouté}}{\text{qtité de réactif à titrer}} = \frac{C_e v}{C_o V_o} = \frac{C_e v}{C_e v_{\text{éq}}} = \frac{v}{v_{\text{éq}}} \Rightarrow \boxed{C_e v = x \cdot C_o V_o}$$

Dans le cas d'un monoacide et d'une monobase, on est à l'équivalence quand $x = 1$



II- DOSAGE d'un ACIDE FORT par une BASE FORTE

Titrons par exemple, à 25°C, un volume V_o d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration initiale C_o par de la soude étalon de concentration C_e .

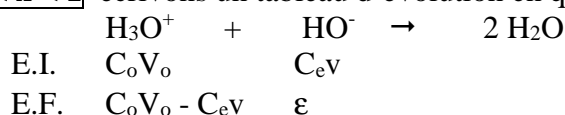
A- DOSAGE avec suivi pHmétrique

1- équation du dosage : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ $K = 10^{14}$: réaction **TOTALE**

Na^+ et Cl^- étant des ions spectateurs, il est *inutile* de les faire apparaître dans l'équation du dosage.

2- Tracé du graphe $\text{pH} = f(x)$

- $x = 0$ le pH est donné par l'acide fort $\Rightarrow \text{pH} = \text{p}C_o$
- $x = 1$ on est à l'équivalence, le dosage est terminé, on est en présence d'eau salée $\Rightarrow \text{pH} = 7$
- $0 < x < 1$ écrivons un tableau d'évolution en quantité de matière sous l'équation du dosage

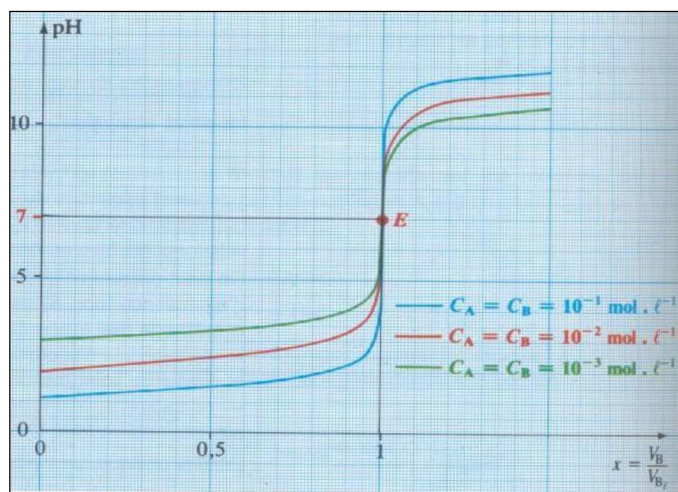


car réaction totale

On trouve alors : $\text{pH} = -\log \frac{C_o V_o}{V_o + v} (1 - x)$

- $x > 1$ la réaction étant terminée, on se contente de rajouter de la soude dans l'eau formée. Le pH est donné par cet ajout de soude en excès.

On trouve alors : $\text{pOH} = -\log \frac{C_o V_o}{V_o + v} (x - 1)$



Rem : quand $v \ll V_o$ t.q. $V_o + v \approx V_o$, le point équivalent P.E. : E est centre de symétrie.

B- DOSAGE avec suivi CONDUCTIMETRIQUE



Cette fois-ci, ne pas oublier d'inscrire dans l'équation bilan **les ions spectateurs**, car ils participent à la conduction de la solution.

2- tracé de la courbe $\sigma = f(x)$ ou $G = f(x)$

➤ $0 < x < 1$ le milieu est très acide, HO^- négligeable d'où $\sigma \approx \sigma_{\text{Na}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-} + \sigma_{\text{H}_3\text{O}^+}$

On trouve alors : $\sigma \approx \frac{C_0 V_0}{V_0 + v} [\lambda_{\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + (\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0) x]$

On voit que si $v \ll V_0$ c'est à dire dilution négligeable:

$$\sigma \approx C_0 [\lambda_{\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0] + [\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0] \cdot x$$

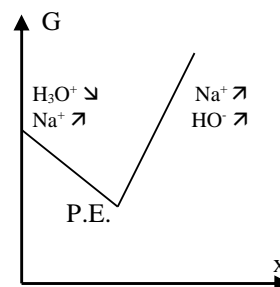
σ est alors une fonction affine décroissante de x .

➤ $x > 1$ On trouve alors : $\sigma \approx \frac{C_0 V_0}{V_0 + v} [\lambda_{\text{Cl}^-}^0 - \lambda_{\text{HO}^-}^0 + (\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{HO}^-}^0) x]$

On voit que si $v \ll V_0$ c'est à dire dilution négligeable :

$$\sigma \approx C_0 [\lambda_{\text{Cl}^-}^0 - \lambda_{\text{HO}^-}^0] + [\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{HO}^-}^0] \cdot x$$

σ est alors une fonction affine croissante de x .



Rem : expérimentalement on dilue de façon importante l'espèce que l'on dose par conductimétrie, Pourquoi ? On veut obtenir des courbes qui soient quasi des droites. On obtient des droites quand :

- solution assez diluée $\lambda \approx \lambda^0 = \text{Cte}$ à température donnée
- $v \ll V_0$ d'où effet de dilution négligeable

Pour que l'effet de dilution ne soit pas gênant on peut aussi construire **la conductance corrigée G_{corr}** ou **la conductivité corrigée σ_{corr}** en fonction de l'avancement x .

$$G_{\text{corr}} = G \frac{V_0 + v}{V_0} \quad \sigma_{\text{corr}} = \sigma \frac{V_0 + v}{V_0}$$

III- DOSAGE d'un ACIDE FAIBLE par une BASE FORTE

1- DOSAGE d'un ACIDE FAIBLE initialement très peu dissocié ($\alpha < 0,1$).

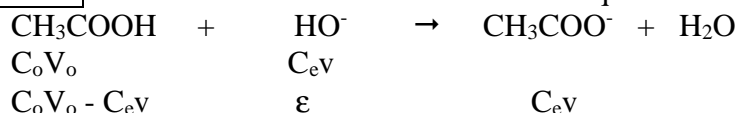
Ex.: dosage de CH_3COOH de concentration C_0 et de $\text{pK}_a = 4,75$ par de la soude.

a- Equation du dosage : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $K = 10^{9,25}$: réaction **TOTALE**

b- Dosage pHmétrique. Courbe $\text{pH} = f(x)$

• $x = 0$ comme $\alpha < 0,1$ $\text{pH} \approx \frac{1}{2} [\text{pK}_a + \text{pC}_0]$

• $0 < x < 1$ construisons un tableau d'évolution en quantité de matière :



On obtient : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{x}{1-x}$

La courbe est indépendante de C_0 .

Ce domaine de pH s'appelle **DOMAINE d'HENDERSON**.

On constate donc que pour toute valeur de C_o (néanmoins pas trop faible à cause de la loi d'Ostwald) les courbes pour des valeurs de C_o différentes, se **superposent** dans le domaine d'Henderson.

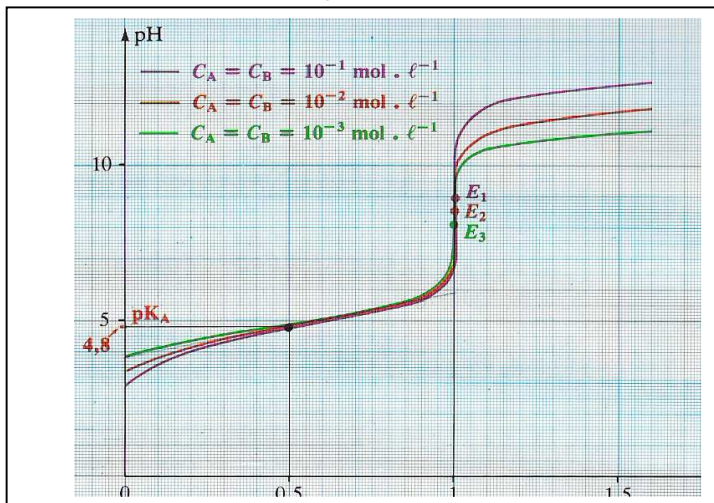
Quand $x = 0,5$ c'est à dire à la demi-équivalence, on trouve $pH = pK_a$ la courbe présente un point d'inflexion.

Rem - Conditions pour qu'il existe un domaine d'HENDERSON :

acide pas trop dilué, acide ni trop faible et ni trop fort : $4 < pK_a < 10$

- $x = 1$ l'acide CH_3COOH est entièrement transformé en base conjuguée CH_3COO^- , le pH est donné par cette base faible dont la concentration a pour valeur : $C_b = [CH_3COO^-] = C_o \frac{V_o}{V_o + v_{eq}}$
- $x > 1$ l'excès de HO^- que l'on verse sur la base faible formée, impose le pH à la solution.

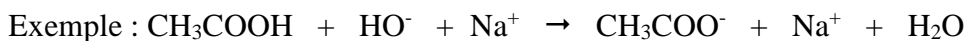
On obtient : $pOH = -\log \frac{C_o V_o}{V_o + v} (x - 1)$



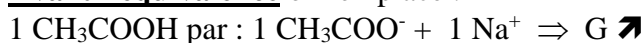
Commentaires : par comparaison avec la courbe de dosage acide fort-base forte, on constate que :

- la courbe présente 2 points d'inflexion en $x = 0,5$ et en $x = 1$,
- le P.E. n'est plus centre de symétrie,
- le saut de pH est plus faible à l'équivalence,
- pour différentes valeurs de C_o les courbes se superposent autour de $x = 0,5$, ce qui n'est pas du tout observé dans le cas des dosages des acides et bases fortes.

c- Dosage conductimétrique. Graphe : $G = f(x)$



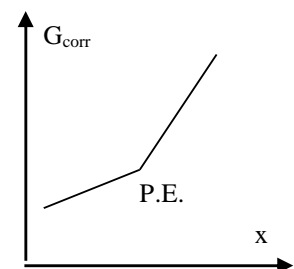
Avant l'équivalence on remplace :



Après l'équivalence on ajoute 1 Na^+ et 1 HO^- sur le sel formé

$\Rightarrow G \nearrow$ mais plus vite car $\lambda_{HO^-} > \lambda_{CH_3COO^-}$.

On observe donc une rupture de pente à l'équivalence.



Savoir établir les équations des courbes avant et après l'équivalence.

2- DOSAGE d'un acide MOYEN ou presque fort, de dissociation initiale non négligeable, c'est à dire ($\alpha > 0,1$)

- Quand $x = 0,5$ $pH \neq pK_a$. Le pH initial peut être supérieur au pK_a .
- On n'observe pas de point d'inflexion à la demi-équivalence.
- La courbe $pH = f(x)$ ressemble à celle du dosage acide fort base forte.

IV- DOSAGES de POLYACIDES ou de MELANGES d'ACIDES

Soit par exemple un diacide H_2A .

On admet que les acidités sont titrées totalement et séparément si quand $x = 1$ c'est à dire à la 1^{ère} équivalence H_2A est dosé à plus de 99% et HA^- à moins de 1%. Dans ces conditions on observe 2 sauts de pH.

Savoir montrer que dans ces conditions : $\Delta pK_a \geq 4$

Quand $2 < \Delta pK_a < 4$ on observe encore 2 sauts de pH mais en $x = 1$ on n'a pas dosé totalement H_2A et on a déjà commencé le dosage de HA^- .

Quand $\Delta pK_a \leq 2$ les dosages des 2 acidités ne sont pas du tout séparés, on observe un seul saut de pH.

V- DIAGRAMMES de DISTRIBUTION des ESPECES en fonction du pH

Ces diagrammes de distribution des espèces permettent de connaître la proportion de chacune des espèces présente dans le milieu ; l'expression des coefficients (ou degrés) de distribution α_i des espèces

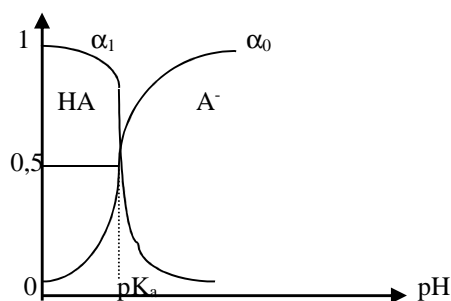
d'un polyacides H_nA est : $\alpha_i = \frac{[H_iA^{(n-i)-}]}{C_o}$

$$\sum \alpha_i = 1$$

$$C_o = \sum [H_iA^{(n-i)-}]$$

Ex : dans le cas d'un monoacide de type HA :

$$\alpha_1 = \frac{[HA]}{C_o} = \frac{h}{K_a + h} \quad \alpha_0 = \frac{[A^-]}{C_o} = \frac{K_a}{K_a + h}$$



Ex : dans le cas d'un diacide H_2A :

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A]}{C_o} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}} \quad \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_o} = \frac{1}{\frac{h}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{h}} \quad \alpha_0 = \frac{[A^{2-}]}{C_o} = \frac{1}{\frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{h}{K_{a2}} + 1}$$

VI- Les INDICATEURS COLORES

Un indicateur coloré est un couple acide-base dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes.

On le caractérise par son pK_a que l'on nommera pK_i . La teinte sensible de l'indicateur que l'on appelle sa zone de virage, correspond à la superposition des 2 couleurs.

Cette zone de virage est comprise entre $pK_i - 1$ et $pK_i + 1$.

EXEMPLES d'INDICATEURS USUELS :

	pK_i	VIRAGE
Hélianthine	3,7	[3,1 - 4,4] Rouge → Jaune
Rouge de méthyle	5,1	[4,4 - 6,2] Rouge → Jaune
Bleu de bromothymol : B.B.T.	7,0	[6,0 - 7,6] Jaune → Bleu
Bleu de thymol	8,9	[8,0 - 9,6] Jaune → Bleu

Pour réaliser un dosage on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage se situe dans la zone du saut de pH, ce qui implique un pK_i proche du pH_{eq} .

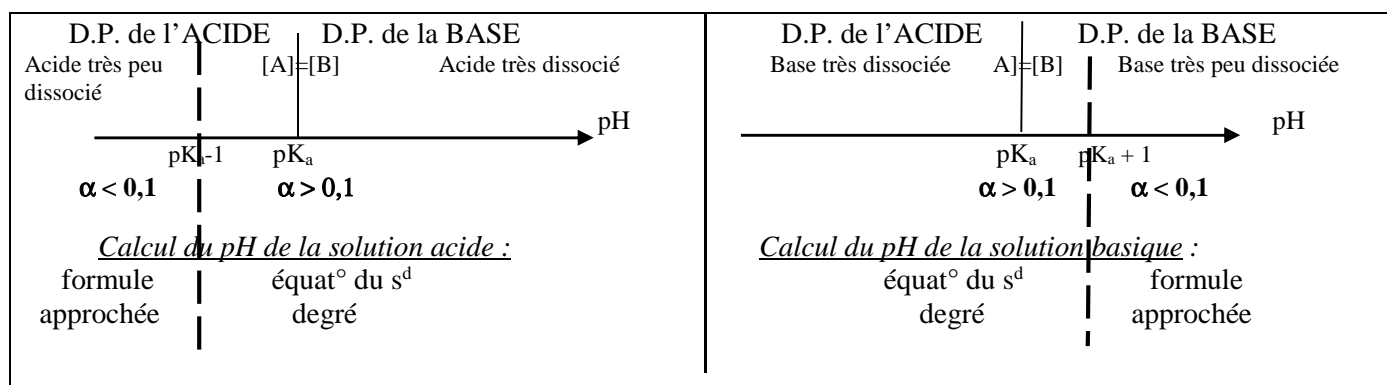
Calculs sans corrections d'activité

V- <u>Cas des MONOACIDES FORTS de concentration C_a en mol.L⁻¹</u>	Cas des MONOBASES FORTES de concentration C_b en mol.L ⁻¹
$10^{-6,5} < C_a < 10^{-1}$ pH = pC_a	$10^{-6,5} < C_b < 10^{-1}$ pOH = pC_b \Rightarrow pH
$10^{-8} < C_a < 10^{-6,5}$ $h = [H_3O^+]_{acide} + [H_3O^+]_{eau}$ d'où équation du 2^d degré	$10^{-8} < C_b < 10^{-6,5}$ $\omega = [OH^-]_{base} + [OH^-]_{eau}$ d'où équation du 2^d degré
$C_a < 10^{-8}$ pH = 7	$C_b < 10^{-8}$ pH = 7

Dans les cas ci-dessous on va négliger systématiquement les H_3O^+ ou les HO^- apportés par l'eau. Pour pouvoir les négliger devant ceux apportés par l'acide ou la base, le pH calculé ne doit pas se situer entre 6,5 et 7,5. Cela revient à négliger l'équation de l'autoprotolyse de l'eau.



<u>Cas des MONOACIDES FAIBLES</u>	<u>Cas des MONOBASES FAIBLES</u>
R.P. : $AH + H_2O = A^- + H_3O^+ \quad (1)$ E.I. C_a 0 ε Eq. $C_a - \alpha C_a$ αC_a $\alpha C_a + \varepsilon$	R.P. : $B + H_2O = BH^+ + HO^- \quad (1')$ E.I. C_b 0 ε Eq. $C_b - \alpha C_b$ αC_b $\alpha C_b + \varepsilon$
Si (1) seule R.P. $h = \alpha C_a$ avec $\varepsilon \approx 0$	Si (1') seule R.P. $\omega = \alpha C_b$ avec $\varepsilon \approx 0$
$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{h^2}{C_a - h} = \frac{\alpha^2 C_a}{1 - \alpha} \quad (2)$	$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{\omega^2}{C_b - \omega} = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha} \quad (2')$
Si $\alpha < 0,1$ soit $h \ll C_a$ $K_a \approx \frac{h^2}{C_a}$ et $K_a \approx \alpha^2 C_a$ \Rightarrow $pH \approx \frac{1}{2}[pK_a + pC_a]$	Si $\alpha < 0,1$ soit $\omega \ll C_b$ $K_b \approx \frac{\omega^2}{C_b}$ et $K_b \approx \alpha^2 C_b$ \Rightarrow $pOH \approx \frac{1}{2}[pK_b + pC_b] \Rightarrow pH = 14 - pOH$
Si $\alpha > 0,1$ il faut calculer h ou α à partir de l'équation du second degré (2)	Si $\alpha > 0,1$ il faut calculer ω ou α à partir de l'équation du second degré (2') $\Rightarrow h$



III- POLYACIDES et POLYBASES - MELANGES d'ACIDES et MELANGES de BASES

Quand $\Delta pK_a > 4$ (environ) et quand les concentrations sont voisines dans le cas de mélanges :

- pour les polyacides et les mélanges d'acides, le pH est donné **par une seule acidité** : la plus forte
- et pour les polybases et les mélanges de bases, le pOH est donné **par une seule basicité** la plus forte.

(**Attention !** pour les polybases, la basicité la plus forte correspond à l'acidité la plus faible)

Si les conditions particulières ne sont pas remplies (pK_a proches, concentrations très différentes pour les mélanges) il faut calculer le pH en tenant compte de plusieurs réactions qui toutes contribuent au pH.

IV- pH des AMPHOLYTES

Un ampholyte est une espèce qui est acide dans un couple et base dans un autre couple.

Quand la réaction de l'ampholyte sur lui même peut être considérée comme **unique R.P.** c'est à dire quand sa concentration C n'est pas trop faible pour que l'on puisse négliger les réactions d'hydrolyse, on trouve :

$$pH = \frac{1}{2} [pK_{a_1} + pK_{a_2}]$$
 Dans ces conditions on constate que le pH ne dépend pas de la concentration C de l'ampholyte.

Attention ! Quand la concentration de l'ampholyte est faible, il faut calculer le pH en tenant compte de plusieurs réactions : la réaction de l'ampholyte avec lui même et les réactions de l'ampholyte sur l'eau. On constate alors que le pH dépend de la concentration C de l'ampholyte.

V- pH des MELANGES : MONOACIDE FAIBLE + MONOBASE FAIBLE

Quand la R.P. est la réaction de l'acide faible sur la base faible (c'est à dire quand les concentrations des 2 espèces ne sont pas trop faibles pour pouvoir négliger les hydrolyses) et quand le mélange est **équimolaire** soit $C_a = C_b$, on

trouve :
$$pH = \frac{1}{2} [pK_{a_1} + pK_{a_2}]$$

Là encore le pH ne dépend pas de la concentration des 2 espèces.

Attention ! Quand les conditions particulières citées ci-dessus, ne sont pas remplies : mélange non équimolaire et, ou concentrations trop faibles, le pH dépend alors de C_a et C_b .

VI - pH des SOLUTIONS TAMPONS

Une solution est TAMPON si elle amortit les variations de pH quand on lui ajoute :

- **une quantité modérée d'acide fort**
- **une quantité modérée de base forte**
- **une certaine quantité d'eau.**

Quand la solution ne remplit qu'un seul critère et non les 3 , on dit qu'elle est PSEUDO TAMPON.

Une solution TAMPON est un MELANGE d'ACIDE FAIBLE de concentration C_a et de BASE FAIBLE

CONJUGUEE de concentration C_b tel que : $0,1 < \frac{[C_b]}{[C_a]} < 10$.

Le tampon est efficace quand les concentrations de l'acide et de la base ne sont pas trop faibles, la seule RP est alors la réaction de l'acide sur sa base conjuguée de constante d'équilibre $K = 1$, car on peut négliger les réactions d'hydrolyse quand les concentrations ne sont pas trop faibles (loi d'Ostwald).

On trouve alors :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

ANNEXE 2

Les différentes expressions du pouvoir tampon

Un tampon est un mélange d'acide faible **A** et de base faible **B** conjuguée.

Définition du pouvoir tampon β :

$$\beta = \frac{d[\text{HO}^-]_{\text{ajouté}}}{dpH} = - \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ajouté}}}{dpH}$$

Soit C_a la concentration de l'acide faible **A** dans le tampon.

Soit C_b la concentration de la base faible conjuguée **B** dans le tampon.

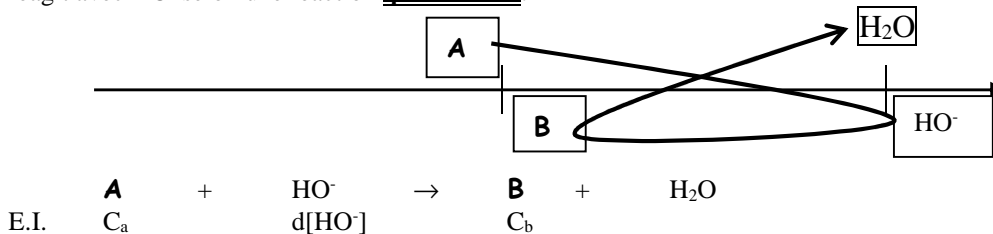
On pose $C = C_a + C_b$ Cette concentration C peut être appelée : concentration du tampon.

On pose $x = \frac{C_b}{C}$ la fraction de base conjuguée dans le tampon par rapport à C .

$$\Rightarrow C_b = x C \quad \text{et} \quad C_a = (1-x) C$$

Calcul de β :

Ajoutons par exemple une petite quantité de base forte $d[\text{HO}^-]$ dans le tampon. Immédiatement l'acide faible **A** du tampon réagit avec HO^- selon une réaction quantitative.



Comme la réaction est totale la base faible **B** augmente de la quantité $dC_b = d[\text{HO}^-]_{\text{ajouté}}$ et l'acide faible **A** conjugué du tampon diminue de la quantité $dC_a = -d[\text{HO}^-]_{\text{ajouté}}$

(Remarque : la quantité de matière $n_A + n_B$ du tampon reste constante.)

$$\Rightarrow d[\text{HO}^-] = dC_b = d[x C] \approx C dx$$

$C \approx \text{Constant}$ car $n_A + n_B$ constant et on peut négliger l'effet de dilution sur C .

On a de même $d[\text{HO}^-] = -dC_a = -d[(1-x) C] \approx C dx$

$$\Rightarrow \beta = \frac{d[\text{HO}^-]}{dpH} \approx \frac{C dx}{dpH}$$

Le pH d'un tampon est donné par : $pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$

Ce qui donne : $pH = pK_a + \log \frac{x}{1-x} = pK_a + \frac{1}{2,3} \ln \frac{x}{1-x}$

On dérive dpH par rapport à x soit : $\frac{dpH}{dx} = \frac{1}{2,3} \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right] = \frac{1}{2,3x(1-x)}$

On reporte dans l'expression du β ce qui donne $\boxed{\beta \approx 2,3 C x.(1-x)}$

Conséquence : le pouvoir tampon \nearrow quand la concentration C du tampon \nearrow

Autres expressions : $\beta = \frac{2,3 K_a C_h}{(K_a + h)^2} = 2,3 \frac{[A][B]}{[A] + [B]}$

ANNEXE 3

pK_a de quelques COUPLES ACIDE / BASE DANS L'EAU à 25°C

Acide	Base conjuguée	pK _a
HSCN	SCN ⁻	0,80
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,80
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,90
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	2,10
HF	F ⁻	3,20
HCO ₂ H	HCO ₂ ⁻	3,80
C ₆ H ₅ CO ₂ H	C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	4,20
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₅ NH ₂	4,66
CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	4,75
Rouge de méthyle (HR)	R ⁻	5,10
CO ₂ .H ₂ O (H ₂ CO ₃)	HCO ₃ ⁻	6,40
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	7,20
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7,20
H ₂ S	HS ⁻	7,00
NH ₄ ⁺	NH ₃	9,24
HCN	CN ⁻	9,31
Phénolphtaléine (HP)	P ⁻	9,70
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10,30
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	(CH ₃) ₂ NH	10,80
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	12,30
HS ⁻	S ²⁻	12,90