

RAPPELS DE CHIMIE ANALYTIQUE

LA CHIMIE EN SOLUTION AQUEUSE

Dans ce document, on trouvera :

- Un avant – propos indiquant l'objectif de ce module de chimie analytique, dans la formation d'ingénieur agronome
- Un découpage du module par séance (au nombre de 3)
- Un plan de chaque séance
- Le chapitre sur « **les réactions acido-basiques** » traité

Avant propos

L'objectif de ce module de chimie est de fournir les bases nécessaires à la compréhension des réactions en solution aqueuse, en mettant l'accent en particulier sur les réactions acido-basiques et les réactions d'oxydo-réduction. Il s'inscrit dans le domaine de la « chimie analytique », discipline se situant à la base de tout domaine faisant intervenir des analyses qualitatives et/ou quantitatives. Les connaissances et les outils acquis au cours de cet enseignement seront utilisés dans un grand nombre de domaines comme la microbiologie, la biochimie, l'enzymologie, la toxicologie et de la sécurité alimentaire, la biologie et bien entendu la chimie. Ce module doit permettre aux étudiants d'acquérir les connaissances nécessaires à la culture scientifique du futur ingénieur agronome.

SEANCE 1

Dans la séance 1, sont présentées quelques caractéristiques sur les solutions aqueuses (concentration, calcul de dilution,...). Les équilibres chimiques sont abordés, notamment les équilibres acido-basiques. Les forces des acides et des bases sont également étudiées. Il est très important de pouvoir « prédire » le type de réaction qui peut avoir lieu dans un milieu particulier.

Pré requis :

L'ion **hydronium** ou **proton**, noté H_3O^+ n'existe qu'en solution aqueuse. Il correspond à une molécule d'eau qui capte un noyau d'hydrogène dont la charge positive est alors répartie sur les trois atomes d'hydrogène. Dès qu'une possibilité de réaction se présente l'édifice ainsi constitué se détruit, en libérant H^+ et la molécule d'eau. L'espèce réagissante reste l'ion H^+ , il n'y a donc aucun inconvénient à le noter ainsi. Cet ion est échangé au cours des réactions acido-basiques.

Une **mole d'électron** est une particule subatomique portant une **charge** électrique fondamentale négative égale à $-1,6 \times 10^{-19}$ **coulomb**. L'électron fait partie de la famille des **leptons**, particule élémentaire sensible qu'à l'électromagnétisme et à la gravitation. L'électron est de ce fait considéré, en l'état actuel des connaissances, comme étant une particule fondamentale (c'est-à-dire qu'il ne peut pas être brisé en de plus petites particules). Cette particule est échangée au cours des réactions d'oxydo-réduction

Un **monoacide** libère un proton (exemple : HCl) et une **monobase** capte un proton (exemple : OH^-)

Un **diacide** (exemple : H_2SO_4) ou un **triacide** (exemple : H_3PO_4) libère deux ou trois protons.

Une **dibase** (exemple : SO_4^{2-}) ou une **tribase** (exemple : PO_4^{3-}) capte deux ou trois protons.

Une **oxydation** est une perte d'électrons et une **réduction** est un gain d'électron
Une réaction est dite **quantitative** quand 100% des réactifs ont été transformés. Il n'y a pas formation d'un équilibre entre les réactifs et les produits.

Plan Séance 1 :

- I- GENERALITES SUR LES SOLUTIONS
 - I-1 QUELQUES DEFINITIONS
 - I-2 LA CONCENTRATION
 - I-3 NOTIONS DE NORMALITE
 - I-4 RELATION ENTRE NORMALITE ET CONCENTRATION
 - I-5- L'EQUILIBRE CHIMIQUE
 - I-6- LA CONSTANCE D'EQUILIBRE K
 - I-7 PRINCIPE DE LE CHATELIER
- II- LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES
 - II-1- EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES EN MILIEU AQUEUX**
 - II-1-1 Définitions
 - II-1-2 Notion d'ampholyte
 - II-1-3 Force des acides et des bases
 - II-1-4 Prévisions des réactions acido-basiques :
 - II- 1- 5 Acides forts et bases fortes

SEANCE 2

est important de savoir maîtriser les paramètres expérimentaux (température, pH...) pour une réaction chimique se déroulant dans des conditions particulières. C'est le cas pour les réactions enzymatiques, les réactions de dégradation comme des réactions d'hydrolyse, d'oxydation ou de réduction, étudiées dans des domaines particuliers comme ceux de l'agroalimentaire, de la toxicologie..... Nous allons illustrer ces propos par trois exemples précis, dans lesquels le pH et certains couples rédox interviennent :

- i) Lors de l'étude du métabolisme de xénobiotiques, chez les végétaux comme chez les animaux, des réactions ont lieu comme des réactions d'oxydation, de réduction et/ou d'hydrolyse (dites de phase I) et des réactions de conjugaison (dites de phase II). Ces types de réaction se produisent dans des conditions particulières (par exemple à des valeurs de pH spécifiques).
- ii) Dans le domaine de l'agroalimentaire, les réactions d'oxydo-réduction sont très étudiées, afin d'empêcher l'oxydation de certains aliments à l'aide d'antioxydants (conservateurs), ... ou au contraire afin de suivre l'oxydation éventuelle de molécules présentes dans certaines matrices alimentaires, conduisant à des composés parfois indésirables, d'un point de vue organoleptique, par exemple.
- iii) Un lien peut être facilement établi entre l'aliment et la santé. En effet, il est très courant dans le domaine de la santé, de mesurer la réserve « antioxydante » de certains aliments, comme le soja, ... bien connu pour apporter un bénéfice à la santé des consommateurs afin de lutter par exemple contre le « stress oxydant », auquel l'homme contemporain est soumis dans son quotidien.

Plan Séance 2 :

II- LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

II-2 pH ET ACIDITE DES SOLUTIONS

II-2-2 Les solutions de bases

II-2-3 Les solutions « Tampon »

II-3 RECAPITULATIF DES CALCULS DU pH

III- LES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

III-1 Les équilibres Redox

III-2 Notion de force des oxydants et des réducteurs

III-3 le potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox

III-4 Le potentiel normal apparent

III-5 Les prévisions des réactions d'oxydo-réduction

III- 6 Comparaison entre les réactions d'oxydo-réduction et les réactions acido-basiques

III-7 Equilibrage des réactions d'oxydo-réduction

III-7 Calcul du nombre d'oxydation

III-8 Les titrages Rédox

IV- NOTIONS SUR L'ELECTROLYSE

IV-1 Les électrolytes

IV-2 Mécanisme de l'électrolyse

SEANCE 3

La titrimétrie permet de déterminer les titres de solutions dont la concentration est inconnue. Il est, en effet, tout à fait possible de faire de la « quantification » avec des méthodes qui mesurent un paramètre « physico-chimique » du milieu, comme le pH (pHmétrie) ou encore le potentiel (potentiométrie). Il en existe beaucoup d'autres, mais seuls deux types de dosages titrimétriques seront abordés dans cette séance.

Plan Séance 3 :

IV- LES METHODES D'ANALYSE PAR TITRIMETRIE

IV-1 DEFINITIONS

IV-2 LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

IV-2-2 Indicateur coloré de pH

IV-2-3 Réaction de dissociation d'un acide et avancement d'une réaction

IV-2-3 Dosage d'un acide fort par une base forte

IV-2-4 Les Tampons

IV-2-5 Dosage d'un acide faible par une base forte

IV-2-6 APPLICATION : Dosage d'un diacide par une base forte

IV-3 LES TITRAGES D'OXYDO-REDUCTION

CHAPITRE SUR LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

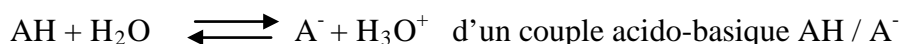
II- LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

II-2 pH ET ACIDITE DES SOLUTIONS

Nous allons dans ce paragraphe établir le lien entre le pH et l'acidité ou la basicité d'une solution

- Une solution aqueuse est dite « **neutre** » si elle contient autant d'ions hydronium H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^- .
- Une solution est dite « **acide** » si elle contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^-
- Une solution est dite « **basique** » si elle contient plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+
- A 25 °C, une solution aqueuse est acide si $\text{pH} < 7$, neutre si $\text{pH} = 7$, basique si $\text{pH} > 7$:

Soit l'équilibre d'hydrolyse :



D'après l'expression de K_a , $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{AH}] / [\text{A}^-]$ sachant que $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

A savoir :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{A}^-] / [\text{AH}] \quad (\text{Equation 1 : Eq.1})$$

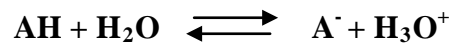
Important :

Pour les raisonnements utilisés dans les réactions acido-basiques, il est important de poser un certain nombre d'équations et de faire des approximations de façon à pouvoir résoudre les exercices. Ces équations portent des noms particuliers. Il s'agit :

- de la loi d'action de masse, correspondant à l'expression de K , constante d'équilibre
- du produit ionique de l'eau ou autoprotolyse de l'eau : K_e
- de l'électroneutralité : dans cette équation, on écrit l'égalité suivante : la somme des concentrations des espèces chargées positivement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement.
- de la conservation de la matière : dans cette équation, on écrit que la concentration initiale d'un composé est égale à la somme des concentrations de ce composé et de son conjugué, formé au cours de la réaction considérée.

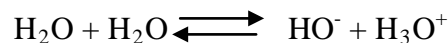
II-2-1 les solutions acides

Soit la réaction acido-basique :



Les deux couples acido-basiques mis en jeu sont AH / A^- et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$. Il s'agit en fait d'une réaction d'hydrolyse.

La réaction acido-basique se produisant en solution aqueuse coexiste à tout instant avec l'équilibre de dissociation de l'eau :



Un inventaire rapide nous indique que 5 espèces sont présentes en solution : A, H_2O , B , OH^- et H_3O^+ . Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par quatre relations :

- La loi d'action de masse : $K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$
- Le produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$
- L'équation d'électroneutralité, appliquée à la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$
- La conservation de la matière : $C_a = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$ avec C_a , la concentration initiale en acide.

On cherche à exprimer la concentration en ion hydronium, H_3O^+ en fonction de paramètres connus tels que K_a , K_e et C_a .

D'après l'expression du produit ionique : $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$

En remplaçant $[\text{OH}^-]$ dans l'expression d'électroneutralité, il vient :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

En remplaçant $[\text{A}^-]$ par son expression dans la relation de conservation de la matière, on a :

$$[\text{AH}] = C_a - [[\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

On a ainsi obtenu une expression pour $[\text{A}^-]$ et $[\text{AH}]$ qu'on utilise dans l'expression de la loi d'action de masse:

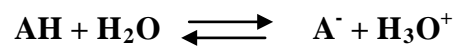
$$\begin{aligned} K_a &= [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}] \\ K_a &= [\text{H}_3\text{O}^+] - (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) \times [\text{H}_3\text{O}^+] / C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \\ K_a &= [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e / [C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_e] / [\text{H}_3\text{O}^+] \\ K_a &= [\text{H}_3\text{O}^+]^3 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] / [C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_e] \\ K_a C_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a K_e &= [\text{H}_3\text{O}^+]^3 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{H}_3\text{O}^+]^3 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a [\text{H}_3\text{O}^+] + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_a K_e &= 0 \\ [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_e + C_a K_a) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a &= 0 \end{aligned}$$

Ainsi le calcul du pH, c'est-à-dire la détermination de la concentration en ion H_3O^+ , consiste donc à résoudre une équation du 3^{ème} degré. Nous pouvons généralement obtenir beaucoup

plus simplement des solutions approchées très satisfaisantes en faisant un certain nombre d'approximations, conduisant à des simplifications qui doivent être justifiées. Ainsi, nous distinguerons plusieurs cas.

▪ **Cas des acides faibles :**

Soit l'équilibre acido-basique suivant :



On peut calculer facilement le pH d'une telle solution, si deux approximations sont faites.

1^{ère} approximation : Les ions hydronium produits par la dissociation de l'eau peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Cette hypothèse est vérifiée si on peut mesurer la valeur du pH de la solution d'acide et que $\text{pH} \leq 6,5$.

2^{ème} approximation : L'acide est suffisamment peu dissocié (suffisamment faible) pour pouvoir négliger $[\text{A}^-]$ devant $[\text{AH}]$. On peut considérer que cette 2^{ème} approximation est vérifiée si

$[\text{AH}] / [\text{A}^-] \geq 10$. Ainsi, en utilisant la loi d'action de masse, il vient :

$$\begin{aligned} K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] &\leq 10^{-1}; \text{ Ce qui correspond à } \log K_a / \log [\text{H}_3\text{O}^+] \leq -1 \\ \text{Il vient alors : } &\log K_a - \log [\text{H}_3\text{O}^+] \leq -1 \\ \text{Donc } -\log [\text{H}_3\text{O}^+] &\leq -\log K_a - 1 \end{aligned}$$

La 2^{ème} approximation est donc vérifiée si $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$

Si ces deux approximations sont vérifiées, en négligeant $[\text{A}^-]$ devant $[\text{AH}]$ (car acide très peu dissocié), l'équation de conservation de la matière devient :

$$C_a = [\text{AH}], \text{ avec } C_a \text{ concentration initiale en acide}$$

En négligeant $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$, l'équation d'électroneutralité devient : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

En remplaçant dans la loi d'action de masse :

$$K_a = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}] \text{ On a } K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{AH}] \text{ D'où } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a [\text{AH}] = K_a C_a$$

On obtient alors :

A savoir :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

$$\text{Si } \text{pH} \leq 6,5 \text{ et } \text{pH} \leq (\text{p}K_a - 1)$$

Cas de figure n°1 : La première approximation n'est plus vérifiée

On ne peut donc plus négliger les ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau. Cependant, l'acide peut toujours être considéré comme très peu dissocié. Nous avons ainsi les équations suivantes :

$$\begin{aligned} C_a &= [AH] \text{ avec } C_a, \text{ concentration initiale en acide} \\ [H_3O^+] &= [A^-] + [OH^-] \\ K_a &= [A^-] [H_3O^+] / [AH] \\ K_e &= [OH^-] + [H_3O^+] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nous avons ainsi : } K_a &= ([H_3O^+] - [OH^-]) [H_3O^+] / C_a \\ K_a &= ([H_3O^+]^2 - [OH^-][H_3O^+]) / C_a = ([H_3O^+]^2 - K_e) / C_a \end{aligned}$$

On obtient donc l'équation suivante : $[H_3O^+]^2 = C_a K_a + K_e$

Cas de figure n°2 : La deuxième approximation n'est plus vérifiée

La concentration en ions hydronium H_3O^+ venant de la dissociation de l'eau est négligeable devant celle venant de la dissociation de l'acide. Par contre, l'acide est suffisamment dissocié dans ce cas et sa base conjuguée doit être considérée dans la relation de conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes :

$$\begin{aligned} C_a &= [AH] + [A^-] \text{ avec } C_a : \text{ concentration initiale en acide} \\ \text{L'électroneutralité: } [H_3O^+] &= [A^-] \\ K_a &= [A^-] [H_3O^+] / [AH] \\ K_e &= [OH^-] + [H_3O^+] \end{aligned}$$

En remplaçant $[AH]$ et $[A^-]$ dans l'expression de la constante d'acidité K_a , il vient

$$\begin{aligned} C_a - [A^-] &= [AH] \text{ donc } [AH] = C_a - [H_3O^+] \\ \text{Nous avons ainsi } K_a &= ([H_3O^+][H_3O^+]) / (C_a - [H_3O^+]) \end{aligned}$$

On obtient ainsi une équation du second degré :

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

Application :

Soit une solution centimolaire de chlorure d'ammonium ($NH_4^+ Cl^-$). Comme les ions chlorures Cl^- sont neutres, du point de vue acido-basique, seuls interviennent les ions NH_4^+ dans la détermination du pH. Le pH est celui d'un acide faible :

$pK = 9,2$, introduit à la concentration de 0,01 M, alors $pH = 9,2 / 2 - \frac{1}{2} \log 10^{-2} = 5,6$

▪ Acides forts

Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau. Si sa concentration initiale est très supérieure à 10^{-7} M, alors les ions hydronium H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau, peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Par voie de conséquence, on néglige les ions hydroxyde OH^- venant de l'eau devant la base conjuguée.

L'équation d'électroneutralité devient ainsi : $[H_3O^+] = [A^-]$

Comme l'acide est entièrement dissocié, nous avons : $[A^-] \gg [AH]$

Et par l'équation de conservation de la matière, on a : $[H_3O^+] = C_a$

Ainsi :

$$\mathbf{pH = - \log C_a}$$

Puisqu'au cours de la dissociation de l'eau, la production des ions hydronium H_3O^+ est la même que celle des ions hydroxyde OH^- , on peut considérer que les ions hydronium venant de la dissociation de l'eau sont négligeables devant ceux venant de la dissociation de l'acide, si et seulement si :

$$[H_3O^+] / [OH^-] \geq 10 \text{ soit encore en multipliant le rapport par } [H_3O^+], \text{ il vient}$$
$$[H_3O^+]^2 / [H_3O^+] [OH^-] \geq 10 \text{ donc } [H_3O^+]^2 / K_e \geq 10$$

$$\text{C'est-à-dire } pH \leq 6,5 \text{ car } K_e = 10^{-14} \text{ et } pH = - \log [H_3O^+]$$

Autre raisonnement :

Les acides forts sont totalement dissociés dans l'eau, le seul couple acido-basique existant est en fait H_3O^+ / H_2O avec $pK_a = -1,75$. C_a est la concentration initiale de la solution d'acide.

D'après l'équation $pH = pK_a + \log [A^-] / [AH]$, on a $[AH] = [H_3O^+] = C_a$ et $[A^-] = [H_2O]$
 $[H_2O]$ correspond pratiquement au nombre de molécules d'eau par litre de solution diluée, soit $1000 / 18 = 55,5$ (masse d'un litre d'eau / masse molaire d'une molécule d'eau = nombre de mole.L⁻¹)

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

$$pH = -1,75 + \log [H_2O] - \log C_a = -1,75 + \log (1000/18) - \log C_a = -1,75 + 1,75 - \log C_a$$

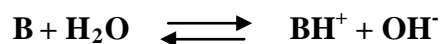
Dès lors, on retrouve : $\mathbf{pH = - \log C_a}$

▪ Polyacides, mélanges d'acides

Un polyacide (diacide, triacide, ..) participe successivement à plusieurs couples acido-basiques de pK différents, en libérant ses protons. Il se comporte ainsi comme un mélange d'acides, pour lequel l'acide le plus fort impose la concentration en ion hydronium et donc le pH du milieu.

II-2-2 Les solutions de bases

Soit la réaction acido-basique suivante :



Les couples acido-basiques mis en jeu sont BH^+/B et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

Un inventaire des espèces en solution nous donne les espèces suivantes : B , H_2O , BH^+ et OH^- .

Ecrivons tout d'abord les différentes équations, appliquées à une solution basique. En appliquant les lois d'action de masse (constante d'acidité) (1), de l'autoprotolyse de l'eau (2), de l'électroneutralité (3) et celle de la conservation de la matière (4), nous avons les équations suivantes :

$$K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+] \quad (1)$$

$$K_e = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2)$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] \quad (3)$$

$$C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+], \text{ avec } C_b \text{ concentration initiale en base} \quad (4)$$

$$\text{Si d'après (3) } [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] \text{ alors } [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Et d'après (2) } [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Alors } [\text{BH}^+] = (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

$$\text{De plus, si d'après (4) } C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \text{ alors } [\text{B}] = C_b - [\text{BH}^+]$$

$$\text{Et d'après (5) } [\text{B}] = C_b - [(K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) - [\text{H}_3\text{O}^+]] \quad (6)$$

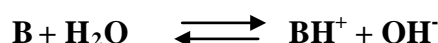
Ainsi : En remplaçant $[\text{B}]$ (6) et $[\text{BH}^+]$ (5) dans (1) $K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$

$$\text{On obtient: } [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (K_a + C_b) [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$$

Nous avons une équation du 3^{ème} degré. Les mêmes approximations que celles faites précédemment (page 18) permettent de simplifier l'obtention d'une solution approchée.

▪ Bases faibles

Soit la réaction acido-basique suivante :



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations sont vérifiées :

1^{ère} approximation : La solution est suffisamment basique. Alors, les ions hydronium H_3O^+ peuvent être négligés devant les ions hydroxyde OH^- . Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le $\text{pH} \geq 7$.

2^{ème} approximation : La base est suffisamment faible. Alors, La concentration $[BH^+]$ est négligeable devant celle de $[B]$. Cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[B] / [BH^+] \geq 10$. En utilisant la loi d'action de masse : $K_a / [H_3O^+] \leq 10$.

La 2^{ème} loi est valable si $pH \geq (pK_a + 1)$ (voir calculs de la page 19)

Si les deux approximations sont vérifiées alors :

- l'équation d'électroneutralité (1) $[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$ devient : $[OH^-] = [BH^+]$
- L'équation de conservation de la matière (2) $C_b = [B] + [BH^+]$ devient $C_b = [B]$
- La loi d'action de masse (3) $K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+]$ devient $K_a = C_b [H_3O^+] / [BH^+]$

$$K_a = C_b [H_3O^+] / [OH^-] = C_b [H_3O^+]^2 / K_e$$

$$\text{Et } [H_3O^+]^2 = K_a K_e / C_b$$

$$pH = -\log [H_3O^+], \text{ il vient } [H_3O^+] = \sqrt{K_a K_e / C_b}$$

$$pH = -\log (K_a K_e / C_b)^{1/2} = -1/2 \log (K_a K_e / C_b) = -1/2 \log K_a - 1/2 \log K_e + 1/2 \log C_b$$

$$pH = 1/2 (pK_a + 14 + \log C_b) \text{ avec } K_e = 10^{-14}$$

Nous avons donc :

$$pH = 1/2 (14 + pK_a + \log C_b)$$

$$\text{Si } pH \geq 7 \text{ et } pH \geq (pK_a + 1)$$

Cas de figure n°1 : La première approximation n'est plus vérifiée

La concentration des ions hydronium H_3O^+ ne peut plus être négligée devant celle des ions hydroxyde OH^- . Cependant, on peut considérer la base comme suffisamment peu dissociée.

Repartons des équations:

$$\text{Equation d'électroneutralité (1) } [OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$$

$$\text{L'équation de conservation de la matière (2) devient } C_b = [B] + [BH^+]$$

$$\text{La loi d'action de masse (3) } K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+]$$

$$\text{L'autoprotolyse de l'eau (4) } K_e = [OH^-] [H_3O^+] = 10^{-14}$$

Nous obtenons alors :

$$K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+] \text{ avec } [B] = C_b - [BH^+], \text{ il vient :}$$

$$K_a = C_b [H_3O^+] / [BH^+] \text{ avec } [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+], \text{ on obtient}$$

$$K_a = C_b [H_3O^+] / ([OH^-] - [H_3O^+]) \text{ avec } [OH^-] = K_e / [H_3O^+], \text{ Alors}$$

$$K_a = C_b [H_3O^+] / [(K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+]]$$

Nous avons donc l'expression suivante :

$$[H_3O^+]^2 = K_a K_e / (C_b + K_a)$$

Cette expression nous permettra de calculer la valeur du pH, puisque $pH = -\log [H_3O^+]$

Cas de figure n°2 : La deuxième approximation n'est plus vérifiée

Même si la solution est suffisamment basique, on peut toujours négliger les ions hydronium H_3O^+ devant les ions hydroxyde OH^- , mais la base est suffisamment dissociée dans ce cas et son acide conjugué doit être considéré dans l'expression de la conservation de la matière.

Nous avons ainsi les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{D'après (2)} \quad C_b &= [B] + [BH^+] \\ \text{D'après (1)} \quad [BH^+] &= [OH^-] \\ \text{D'après (3)} \quad K_a &= [B] [H_3O^+] / [BH^+] \\ \text{D'après (4)} \quad K_e &= [OH^-] [H_3O^+] \end{aligned}$$

Nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned} \text{D'après (3)} \quad K_a &= (C_b - [BH^+]) \times [H_3O^+] / [BH^+] \text{ avec (1) } [BH^+] = [OH^-], \text{ il vient} \\ K_a &= (C_b - [OH^-]) \times [H_3O^+] / [OH^-] \text{ avec (4) } [OH^-] = K_e / [H_3O^+] \\ K_a &= (C_b - K_e / [H_3O^+]) [H_3O^+] / K_e / [H_3O^+] \end{aligned}$$

Nous avons ainsi une équation du second degré :

$$C_b [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_a K_e = 0$$

La résolution de cette équation du second degré permettra d'obtenir tout d'abord la valeur de $[H_3O^+]$ et ensuite celle du pH puisque $pH = -\log [H_3O^+]$

Autre raisonnement pour le calcul du pH:

La base faible est très peu dissociée dans l'eau et le nombre d'ions hydronium H_3O^+ captés est très faible.

Ainsi : $[BH^+] = \varepsilon$ (négligeable), comme il existe des quantités équivalentes d'ion hydroxyde OH^- et d'acide conjugué : alors $[BH^+] = [OH^-]$ (car la fraction hydrolysée de B est faible)

$$\text{La conservation de la matière : } [B] + [BH^+] = C_b$$

$$[B] = C_b \text{ car } [BH^+] = \varepsilon \text{ (} C_b \text{ est la concentration initiale de la solution de base)}$$

$$\text{Comme } pH = pK_a + \log [B] / [BH^+] \text{ (page 17)}$$

$pH = pK_a + \log C_b / [OH^-]$ et comme $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$, $[OH^-] = 10^{-14} / [H_3O^+]$ soit $\log [OH^-] = pH - 14$,

$$pH = pK_a + \log (C_b / [OH^-]) = pK_a + \log C_b - \log [OH^-] = pK_a + \log C_b - pH - 14$$

A savoir :

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log C_b)$$

▪ **Bases fortes**

La réaction $A + H_2O \longrightarrow B + H_3O^+$ est quantitative et le seul couple qui intervient est H_2O / OH^- de $pK = 15,75$.

$$pH = pK_a + \log [B] / [A] \text{ avec ce couple acido-basique, l'expression devient}$$
$$pH = 15,75 + \log [OH^-] / [H_2O]$$

$pH = 15,75 - 1,75 + \log C_b$ avec $\log [H_2O] = 1,75$ (page 11) et C_b : concentration initiale de base forte

A savoir :

$$pH = 14 + \log C_b$$

Si la concentration totale de $[OH^-]$ est C_b , alors

$$pOH = -\log C_b$$

A savoir :

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log C_b$$

Remarque : En présence d'un mélange de bases, c'est la base la plus forte qui impose la concentration en OH^- et donc son pH.

II-2-3 Les solutions « Tampon »

Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Ce mélange résiste aux variations imposées à la solution. Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée.

Le pH d'une solution tampon «acido-basique» est peu sensible à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce type de solution est obtenu en mélangeant un acide avec sa base conjuguée.

Le pH est donné par :

$$pH = pK_a + \log [B] / [A] \quad (1)$$

Le pH d'une solution est déterminé par le pK_a de l'acide présent ainsi que par le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée. Il est indépendant de la dilution. Le rapport des concentrations est le seul à déterminer le pH.

D'après l'équation (1), il est très facile de suivre l'évolution du pH d'une solution tampon en fonction du rapport $[B] / [A]$.

Le pH varie peu avec les fluctuations du rapport $[B] / [A]$ comme le montre l'exemple du mélange tampon phosphate monosodique - phosphate disodique :



Si à un tel mélange équimolaire de $\text{pH} = 7,2$, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration de 0,1 M, le pH devient :

$$\text{pH} = 7,2 + \log \left[\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right] = 7,2 + \log \left(\frac{1 - 0,1}{1 + 0,1} \right) = 7,1$$

Si on dissout 0,1 mole d'acide fort (acide HCl) dans un litre d'eau pure, alors le pH passe de 7 à 1. En réalisant la même opération non plus dans un litre d'eau, mais dans un litre de solution aqueuse d'acide acétique (CH_3COOH) à 1 mole. L^{-1} et d'acétate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$) à 1 mole. L^{-1} , le pH passe de 4,75 à 4,66. La dilution de cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée dans un litre d'eau pure, n'entraîne pas de variation de pH .

Cette limitation des variations de pH s'appelle « l'effet Tampon ». La loi de Le Châtelier (vue au paragraphe I-4) explique un tel phénomène. L'ajout d'un acide fort perturbe l'équilibre acido-basique de l'acide faible et de sa base conjuguée. Il y a donc évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, s'opposant à la perturbation. Dans le cas présent, la base conjuguée de l'acide faible va consommer les ions hydronium H_3O^+ , qui ont été ajoutés. Ainsi, l'ajout d'ions hydronium est minimisé.

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acido-basique de pK voisin du pH recherché.

Le mélange acide-base : acide acétique - acétate, convient par exemple dans le cas d'un milieu tamponné à $\text{pH} = 5$. A $\text{pH} = 9$, on utilise plutôt le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

Applications :

- Calculons le pH d'une solution contenant 0,4 M d'acide formique HCO_2H et 0,1 M de sa base conjuguée HCO_2Na avec $\text{pK}_a = 3,75$.

Réponse: $\text{pH} = \text{pK} + \log \left[\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \right] = 3,75 + \log \left(\frac{0,1}{0,4} \right) = 3,14$

- Déterminons le pH :
 - a) d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M
 - b) d'un mélange d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,01 M à une solution d'acide acétique $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1 \text{ M}$. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponses :

- a) $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ M}$ alors $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2$
- b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{pH} = 4,8 + \log \left[\frac{(0,1 - 0,01)}{(0,1 + 0,01)} \right] = 4,71$

- Déterminons le pH :
 - a) d'une solution de NaOH à 0,01 M
 - b) d'un mélange d'une solution de NaOH à 0,01 M à une solution d'acide acétique $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1 \text{ M}$. ($\text{pK}_a = 4,8$)

Réponses :

- a) solution de soude dans l'eau (H_2O), $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$ comme $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2$ et $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$ (page 8)
- b) pour $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{pH} = 4,8 + \log \left[\frac{(0,1 + 0,01)}{(0,1 - 0,01)} \right] = 4,88$

- Comment préparer une solution tampon de 1 L avec un pH = 4,50 à l'aide d'acide acétique pur et une solution de soude NaOH à 1 M?

Données : densité de la solution d'acide acétique pur $d = 1,049 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et masse molaire de l'acide acétique = $60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réponse :

Par définition: $\text{pH} = 4,50 = 4,8 + \log ([\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}])$

$$\begin{aligned} \text{Alors } \log [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] &= 4,5 - 4,8 = -0,30 \\ \text{et donc } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}]/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] &= 10^{-0,30} = 0,50 \end{aligned}$$

Prenons un mélange d'une mole d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de 0,50 mole de sa base conjuguée $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, de façon à avoir le rapport égal à 0,50. Il faudra au total 1,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1 + 0,50). Pour obtenir le $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ à partir de la solution d'acide pur, il faudra neutraliser l'acide acétique avec la soude NaOH à 1 M.

Calculons le volume de solution d'acide acétique pur correspondant à 1,63 mole :

$$1,50 \text{ mol} \times 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} / 1,049 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 85,86 \text{ mL}$$

Pour obtenir 0,50 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, il faut autant de mole de NaOH:
0,50 mole de NaOH, soit 500 ml de la solution NaOH 1 M.

Ainsi, il faudra ajouter 500 mL de la solution de NaOH à 1M à 85,86 mL de solution d'acide acétique pur. Cette solution sera ensuite diluée à 1 L avec de l'eau.

II-3 RECAPITULATIF DES CALCULS DU pH

A savoir

Espèce chimique prédominante	Expression du pH
Acide fort	$\text{pH} = -\log C_a$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$

Tableau 2 : Les expressions du pH en fonction de l'espèce chimique
Avec C_a : concentration en acide et C_b : concentration en base