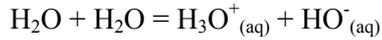


I. Autoprotolyse de l'eau.

1. pH de l'eau pure.

A 25°C pH = 7 alors $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

2. Autoprotolyse de l'eau.



$$[H_3O^+] = [HO^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Question discussion réponse :

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est-elle avancée ?

Pour répondre à cette question vous :

- calculerez x_f
- calculerez la quantité (en mol) d'eau contenue dans 1 L.
- Etablirez un tableau d'évolution du système
- Calculerez x_{max}
- En déduirez la valeur de τ

Conclusion : la réaction d'autoprotolyse de l'eau est

On prendra un volume $V = 1 \text{ L}$ d'eau pure.

Données : Masse molaire de l'eau $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$
 Masse volumique de l'eau $\mu = 1 \text{ g.cm}^{-3}$

Réponse :

Dans un premier temps, déterminons x_f
 $x_f = 10^{-pH} \times V = 1,0 \times 10^{-7} \times 1 = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}$

Dans un second temps déterminons la quantité de matière d'eau (mol) contenue dans un litre.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18} = 55,2 \text{ mol}$$

Dans un troisième temps, on établit le tableau d'évolution :

	2 H ₂ O	H ₃ O ⁺	HO ⁻
Etat initial	n	0	0
Etat intermédiaire	$n - 2x$	x	x
Etat final	$n - 2x_f$	x_f	x_f

Dans un quatrième temps, on calcule x_{\max}

Si la réaction était totale, on aurait : $n - 2x_{\max} = 0$

$$55,2 - 2x_{\max} = 0 \quad x_{\max} = \frac{55,2}{2} = 27,6 \text{ mol.}$$

Dans un cinquième temps, on détermine le taux d'avancement final $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}}$

$$\tau = \frac{1,0 \times 10^{-7}}{27,6} = 3,6 \times 10^{-9}$$

Conclusion : la réaction d'autoprotolyse de l'eau est très peu avancée.

3. Produit ionique de l'eau K_e .

La réaction $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ est un équilibre.

On peut donc écrire que $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \times 1,0 \times 10^{-7} = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C.

K_e est appelé produit ionique de l'eau

Autre notation :

$$\text{p}K_e = -\log K_e$$

$$\text{p}K_e = 14 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

On notera que K_e dépend de la température. (voir page 138, figure 4)

Quand la température augmente, K_e augmente alors le $\text{p}K_e$ diminue.

En effet, une élévation de température favorise la dissociation des molécules d'eau. La quantité d'ions H_3O^+ et HO^- est ainsi plus importante, donc K_e augmente.

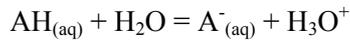
4. Echelle de pH.

0	7	14
		
<p>$\text{pH} < \frac{\text{p}K_e}{2}$ $\text{pH} < 7$</p>  <p>Pour un acide totalement dissocié dans l'eau (acide chlorhydrique), on peut calculer le pH avec l'expression suivante : $\text{pH} = -\log C_A$ C_A étant la concentration de l'acide.</p>	<p>$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$ $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ $-\log K_e = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ $\text{p}K_e = 2 \text{ pH}$ $\text{pH} = \frac{\text{p}K_e}{2} = \frac{14}{2} = 7$</p>	<p>$\text{pH} > \frac{\text{p}K_e}{2}$ $\text{pH} > 7$</p>  <p>Pour une base totalement dissociée dans l'eau (soude), on peut calculer le pH avec l'expression suivante :</p> <p style="text-align: center;">$\text{pH} = 14 + \log C_B$</p> <p>$C_B$ étant la concentration en base.</p>
Acide	Neutre	Basique

II. Constante d'acidité K_A et pK_A .

1. Définition.

La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction **d'un acide avec l'eau**.



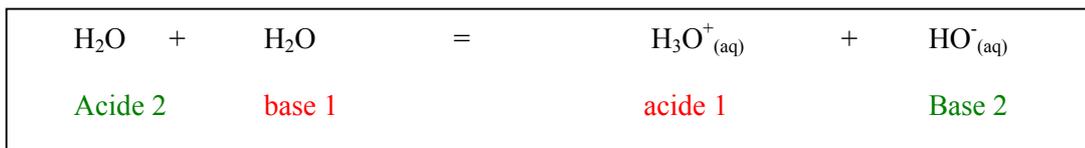
$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

On note $pK_A = -\log K_A$ ou encore $K_A = 10^{-pK_A}$

Exemple :

A 25 °C la constante d'acidité du couple acide benzoïque / ion benzoate est $K_A = 6,5 \times 10^{-7}$
Alors $pK_A = 4,2$

2. Cas particuliers des couples de l'eau.



Couple 1 : $H_3O^+_{(aq)} / H_2O$	Couple 2 : $H_2O / HO^-_{(aq)}$
$H_2O + H_3O^+_{(aq)} = H_3O^+_{(aq)} + H_2O$ $K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} = 1$ <p style="text-align: center;">$pK_A = 0$</p>	$H_2O = HO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$ $2 H_2O = HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ $K_A = [H_3O^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq} = 1,0 \times 10^{-14}$ <p style="text-align: center;">$pK_A = 14$</p>

3. Comparaison du comportement en solution à concentration identique, des acides entre-eux et des bases entre-elles.

3.1. Cas des acides.

Cette partie est étudiée lors des TP.

Question discussion réponse :

- A partir des données fournies dans le tableau suivant, formuler une hypothèse quant au comportement des acides étudiés en solution. Quel est l'acide qui se dissocie le plus dans l'eau ?

Acides $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	pH	τ	pK_A
CH ₃ COOH Acide éthanoïque	3,4	0,04	4,8
HCOOH Acide méthanoïque	2,9	0,13	3,8
H ₃ O ⁺ + Cl ⁻ Acide chlorhydrique	2	1	0

Réponse :

Un acide A₁ se dissocie plus qu'un acide A₂, si à concentration égale, le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grande. $\tau_1 > \tau_2$.

Acidité croissante :

CH₃COOH (Acide éthanoïque) < HCOOH (Acide méthanoïque) < H₃O⁺ + Cl⁻ (Acide chlorhydrique)

L'acide chlorhydrique est l'acide qui se dissocie le plus dans l'eau.

3.2. Cas des bases.

Question discussion réponse :

- A partir des données fournies dans le tableau suivant, formuler une hypothèse quant au comportement des bases étudiées en solution. Quel est la base qui réagit le plus avec l'eau ?

Bases $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	pH	τ	pK_A
NH ₃ Ammoniac	10,6	0,04	9,2
CH ₃ NH ₂ Méthanamine	11,3	0,20	10,7
HO ⁻ Ion hydroxyde NaOH (soude)	12	1	14

Réponse :

Une base B₁ réagit plus avec l'eau qu'une base B₂, si à concentration égales, le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand. $\tau_1 > \tau_2$.

Basicité croissante :

NH₃ (Ammoniac) < CH₃NH₂ (Méthanamine) < HO⁻ (Ion hydroxyde)

La soude est la base qui réagit le plus avec l'eau.

III. Détermination de la constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique.

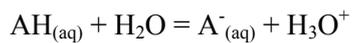
1. Autoprotolyse de l'eau.



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$$
$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$$

$$K = K_e$$

2. Réaction d'un acide avec l'eau.

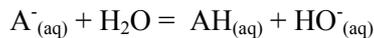


$$K = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

$$K = K_A$$

3. Réaction d'une base avec l'eau.



$$K = \frac{[\text{AH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}$$

Reprenons l'expression de la constante d'acidité associée à la réaction $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$



Astuce : Multiplier par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ le numérateur et le dénominateur de l'expression de K

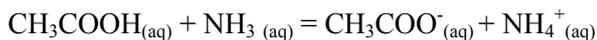
$$K = \frac{[\text{AH}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

On retrouve l'expression de $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$ au numérateur et $\frac{1}{K_A}$

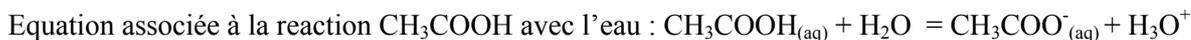
$$K = \frac{K_e}{K_A}$$

4. Réaction d'un acide avec une base.

Soit la réaction suivante :

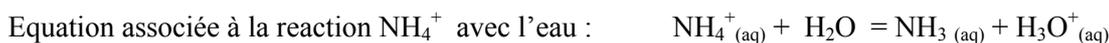


Dans un premier temps on écrit :



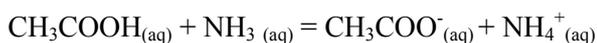
$$\text{Constante d'acidité associée : } K_{A1} = \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_{\text{eq}} \cdot \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_{\text{eq}}}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_{\text{eq}}}$$

Dans un deuxième temps, on écrit :



$$\text{Constante d'acidité associée : } K_{A2} = \frac{\left[\text{NH}_3 \right]_{\text{eq}} \cdot \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_{\text{eq}}}{\left[\text{NH}_4^+ \right]_{\text{eq}}}$$

Dans un troisième temps, on écrit la constante d'équilibre associée à la réaction :



$$K = \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_{\text{eq}} \cdot \left[\text{NH}_4^+ \right]_{\text{eq}}}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_{\text{eq}} \cdot \left[\text{NH}_3 \right]_{\text{eq}}}$$



Astuce : Multiplier par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ le numérateur et le dénominateur de l'expression de K

$$K = \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_{\text{eq}} \cdot \left[\text{NH}_4^+ \right]_{\text{eq}} \cdot \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_{\text{eq}}}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_{\text{eq}} \cdot \left[\text{NH}_3 \right]_{\text{eq}} \cdot \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_{\text{eq}}}$$

On retrouve l'expression de K_{A1} et de $\frac{1}{K_{A2}}$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

IV. Diagrammes de prédominance et de distribution d'espèces chimiques acide et basiques en solution.

1. Définition de la prédominance.

Une espèce est prédominante devant une autre si sa concentration dans la solution est supérieure à celle de cette autre espèce.

2. Relation entre pH et pK_A permettant de définir un domaine de prédominance.

On étudie une espèce chimique acido-basique pouvant exister sous la forme acide AH et la forme basique A^- .

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

$$\log K_A = \log \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

$$\log K_A = \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}} + \log [H_3O^+]_{\text{eq}}$$

$$-\log [H_3O^+]_{\text{eq}} = -\log K_A + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

$$\text{pH} = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

3. Domaine de prédominance d'un indicateur coloré.

Voir le TP correspondant.

Exemple : le rouge de chlorophénol

Le rouge de chlorophénol est un indicateur utilisé lors des titrages acido-basiques.

Sa formule chimique (hors programme) est :

Il existe sous deux formes.

- une forme acide notée HInd de couleur jaune
- une forme basique notée Ind^- de couleur rouge

Le pK_A de ce couple $\text{HInd} / \text{Ind}^-$ est égale à $pK_A = 5,6$

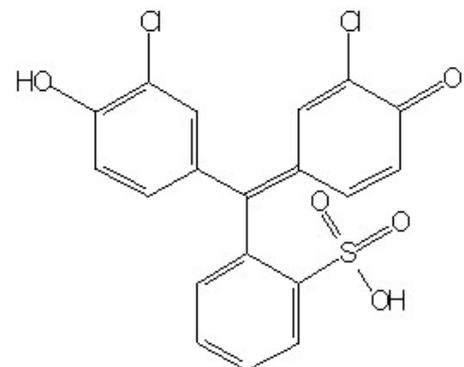
Les domaines de prédominance sont délimités par rapport au pK_a du couple $\text{HInd} / \text{Ind}^-$.

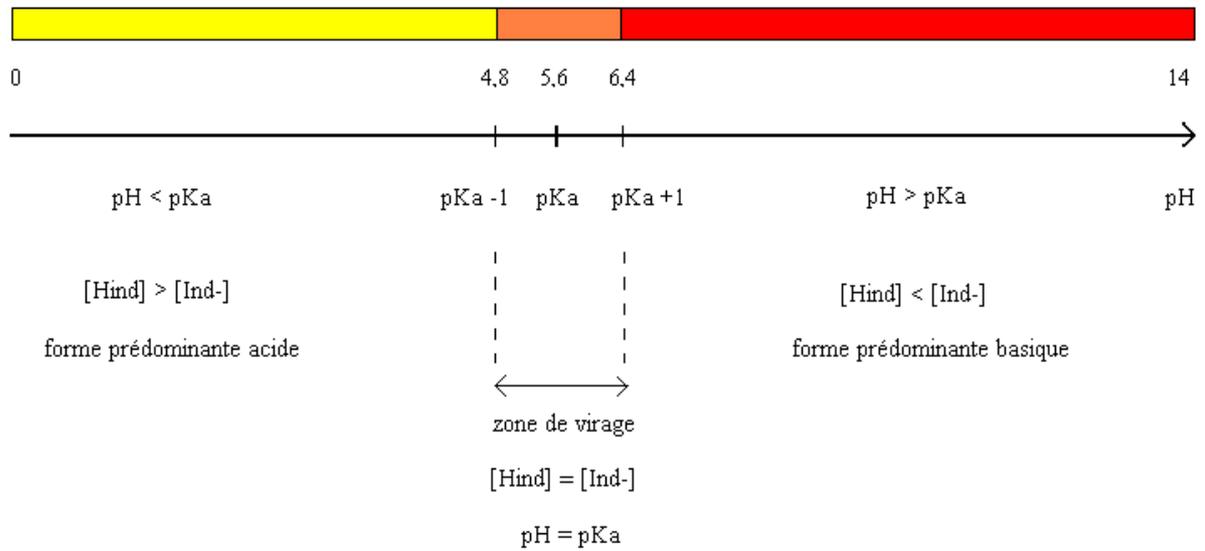
On considère que si l'indicateur coloré se trouve dans une solution dont le $\text{pH} < pK_A - 1$ c'est à dire $\text{pH} < 4,6$, il prend une couleur jaune.

Expérimentalement, il prend la couleur jaune à partir d'une valeur de $\text{pH} < 4,8$.

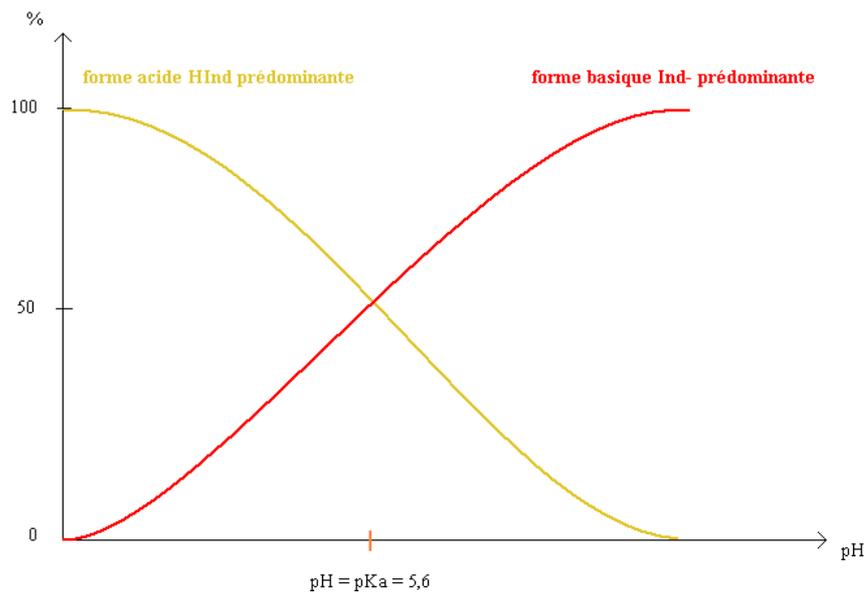
De même, on considère que s'il se trouve dans une solution dont le $\text{pH} > pK_A + 1$ c'est à dire $6,6$, il prend une couleur rouge.

Expérimentalement, il prend la couleur rouge à partir de $\text{pH} > 6,4$.





4. Distribution des espèces acido-basiques du rouge de chlorophénol.



En TP, la distribution des espèces acido-basiques du bleu de bromothymol sera établi.

V. Titrage pH-métrique.

1. Objectif et conditions d'un titrage pH-métrique.

Objectif : titrer une solution c'est déterminer la concentration molaire de cette solution.

Conditions : pour qu'une réaction puisse être une réaction de titrage, il faut que :

- La transformation soit quasi-totale $K > 10^4$
- La transformation soit rapide.

2. Matériels.

- pH mètre et son électrode.
- Burette graduée contenant l'espèce titrante
- Becher contenant l'espèce à titrer
- Agitateur magnétique et son turbulent (barreau aimanté)

3. Protocole.

- On verse à l'aide d'une pipette jaugée un volume déterminé de la solution à titrer dans le bécher.
C'est ce volume qu'on utilisera dans les calculs.
Attention, les pipettes peuvent être à un trait ou deux traits.
- On ajoute de l'eau distillée si nécessaire afin que l'électrode trempe bien dans la solution.
Cet ajout ne change pas le volume à l'équivalence. Seule l'allure de la courbe pH-métrique change.
- On étalonne le pH-mètre à l'aide d'une solution tampon de pH connu.
Selon les pH-mètres, il faut une ou deux solutions tampons de pH différents.
- On essuie délicatement l'électrode et on la trempe dans la solution à titrer.
- On verse à l'aide de la burette la solution titrante mL par mL.
Attention, à l'approche du saut de pH, diminuer la quantité versée de solution titrante.
- On mesure le pH pour chaque volume ajouté.

4. Définition de l'équivalence.

A l'équivalence, les quantités de l'espèce à titrer introduite initialement dans le bécher et de l'espèce titrante sont égales dans les proportions stoechiométriques.

$$n_i \text{ (espèce titrée)} = n \text{ (espèce titrante versée)}$$

5. Quelques exemples de titrages.

Courbes obtenues sur le site : <http://www2.cegep-st-laurent.qc.ca/depar/chimie/solution/cour.htm>

Dans chaque cas, deux courbes sont représentées :

- les valeurs du pH pour chaque volume de solution titrante versée. (en rouge).
- La dérivée $\frac{dpH}{dV}$ (en bleu).

Cette courbe est pratique pour déterminer avec précision de volume à l'équivalence

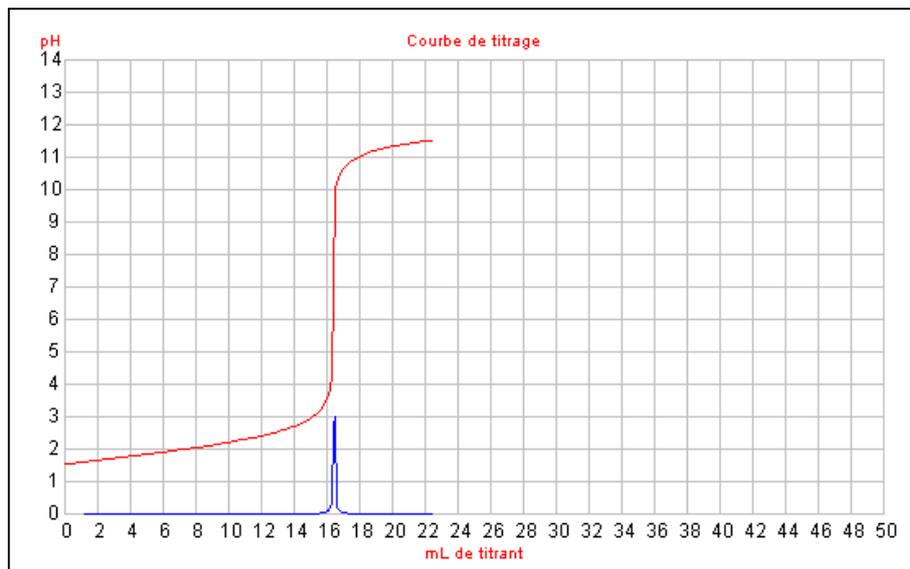
- Le volume de solution à titrer est égale à 10,0 mL.
- La concentration de la solution titrante est $c = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$

Question discussion réponse :

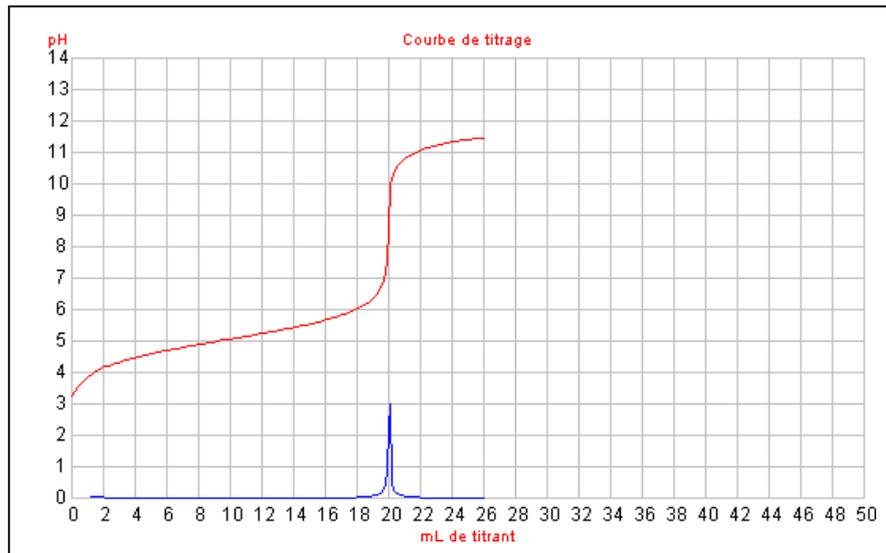
Dans chaque cas :

- déterminer le volume et le pH à l'équivalence.
- En déduire la concentration c_0 de la solution titrée.

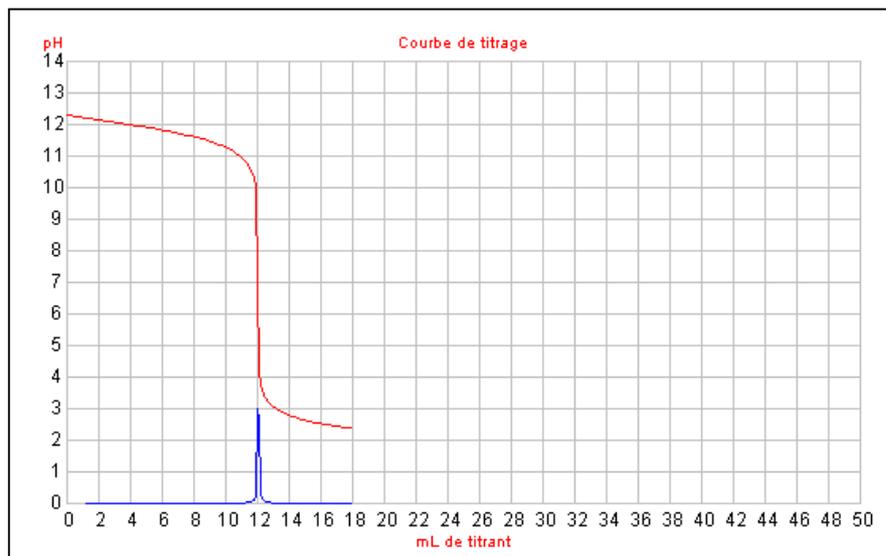
Cas n° 1 : Titrage de l'acide chlorhydrique (dissociation totale dans l'eau) par la soude (dissociation totale dans l'eau).



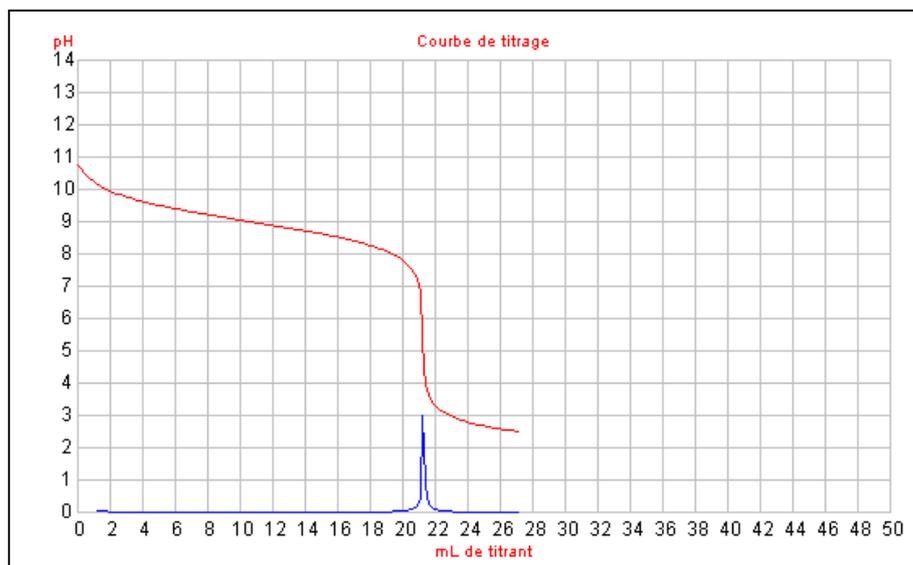
Cas n° 2 : Titrage d'un acide (dissociation partielle dans l'eau) par la soude (dissociation totale dans l'eau).



Cas n° 3 : Titrage de la soude (dissociation totale dans l'eau) par l'acide chlorhydrique (dissociation totale dans l'eau).



Cas n° 4 : Titrage d'une base (dissociation partielle dans l'eau) par l'acide chlorhydrique (dissociation totale dans l'eau).



Réponses :

Cas n° 1 : $V_E = 16,5 \text{ mL}$ $\text{pH}_E = 7$

Cas n° 2 : $V_E = 20,0 \text{ mL}$ $\text{pH}_E = 8,4$

Cas n° 3 : $V_E = 12,1 \text{ mL}$ $\text{pH}_E = 7$

Cas n° 4 : $V_E = 21,0 \text{ mL}$ $\text{pH}_E = 6,0$

A l'équivalence, on a : $n_i \text{ (espèce titrée)} = n \text{ (espèce titrante versée)}$

$$c V = c_0 V_E \quad \text{Alors} \quad c_0 = \frac{cV}{V_E}$$

Cas n° 1 : $c_0 = \frac{0,020 \times 16,5}{10,0} = 3,30 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Cas n° 2 : $c_0 = \frac{0,020 \times 20,0}{10,0} = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Cas n° 3 : $c_0 = \frac{0,020 \times 12,1}{10,0} = 2,42 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Cas n° 4 : $c_0 = \frac{0,020 \times 21,0}{10,0} = 4,20 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

6. Choix de l'indicateur coloré dans le cas d'un titrage colorimétrique.

On choisit l'indicateur coloré de telle manière à ce que la zone de virage de l'indicateur encadre la valeur du pH_E .

(On notera que si le saut de pH est dans le domaine de la zone de virage, l'indicateur conviendra).

Question discussion réponse :

En vous aidant du tableau de données de quelques indicateurs colorés ci-dessous, proposer le ou les indicateurs colorés pouvant être utilisés pour les quatre titrages vus précédemment.

Indicateur	pK_A	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle	3,7	 rouge	3,2 – 4,4	 jaune
Vert de bromocrésol	4,7	 jaune	3,8 – 5,4	 bleu
Rouge de méthyle	5,1	 jaune	4,8 – 6,0	 rouge
Bleu de bromothymol	7,0	 jaune	6,0 – 7,6	 bleu
Rouge de phénol	7,9	 jaune	6,8 – 8,4	 rouge
Phénolphtaléine	9,4	 incoloré	8,2 – 10,0	 violet

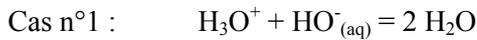
Réponse :

- Cas n° 1 : Bleu de bromothymol $6,0 < pH_E = 7,0 < 7,6$
Rouge de phénol $6,8 < pH_E = 7,0 < 7,6$
- Cas n° 2 : Phénolphtaléine $8,2 < pH_E = 8,4 < 10,0$
Rouge de crésol $6,8 < pH_E = 8,4 < 8,4$
- Cas n° 3 : Bleu de bromothymol $6,0 < pH_E = 7,0 < 7,6$
Rouge de phénol $6,8 < pH_E = 7,0 < 7,6$
- Cas n° 4 : Rouge de méthyle $4,8 < pH_E = 6,0 < 6,0$
Bleu de bromothymol $6,0 < pH_E = 6,0 < 7,6$

7. Qu'en est-il des transformations totales ?

L'une des conditions pour qu'une réaction soit utilisable en tant que réaction de titrage est qu'elle doit être quasi-totale.

Est-ce cas pour les réactions de titrages que nous avons étudiés ?



A l'équivalence :

- $\text{pH}_E = 7,0$
- Le volume totale de la solution est $V_{\text{total}} = 10,0 + 21,0 = 31,1 \text{ mL}$
- La quantité de base HO^- introduite est $n_{\text{HO}^-} = cV = 0,020 \times 21,1 \times 10^{-3} = 4,22 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- La quantité d'ions HO^- restant dans le milieu est :

$$n'_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-] \times V_{\text{total}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \times V_{\text{total}} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \times V_{\text{total}}$$

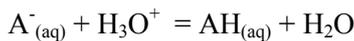
$$n'_{\text{HO}^-} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{10^{-7,0}} \times 26,5 \times 10^{-3} = 2,65 \times 10^{-9} \text{ mol.}$$

- Le taux d'avancement final est donc égale à $\frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{HO}^-} - n'_{\text{HO}^-}}{n_{\text{HO}^-}} = \frac{3,30 \times 10^{-4} - 2,65 \times 10^{-9}}{3,30 \times 10^{-4}} \approx 1$
- La réaction de titrage est donc quasi totale.

Question discussion réponse :

Montrer que la réaction de titrage du cas n° 4 est également quasi-totale.

Réponse :



A l'équivalence :

- $\text{pH}_E = 6,0$
- Le volume totale de la solution est $V_{\text{total}} = 10,0 + 21,0 = 31,0 \text{ mL}$
- La quantité d'acide H_3O^+ introduite est $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = cV = 0,020 \times 21,0 \times 10^{-3} = 4,22 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- La quantité d'ions H_3O^+ restant dans le milieu est :

$$n'_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_{\text{total}} = 10^{-\text{pH}} \times V_{\text{total}} = 10^{-6,0} \times 31,0 \times 10^{-3} = 3,1 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

- Le taux d'avancement final est donc égale à $\frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+} - n'_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{4,22 \times 10^{-4} - 3,1 \times 10^{-8}}{4,22 \times 10^{-4}} \approx 1$
- La réaction de titrage est donc quasi totale.

Les mêmes calculs pour les cas n°2 et n°3 aboutiront au même résultat.

Conclusion : les réactions de titrages faisant intervenir les ions H_3O^+ et/ou HO^- sont quasi-totales.