

CHAPITRE II : Réaction Acide - Base

Réaction de transfert de protons

1. Rappel de notion générale

1.1. Théorie d'Arrhenius :

Théorie d'Arrhenius qui repose sur la dissociation en ions provoquée par l'eau

-Un acide est un corps qui s'ionise en solution aqueuse en libérant un proton H^+

Exemple : HCl, CH_3COOH

-Une base est un corps qui s'ionise en solution aqueuse en libérant OH^-

Exemple : NaOH, NH_4OH

▪ Insuffisance de la théorie :

- cette théorie n'est pas assez générale

- tous les acides ne contiennent pas d'atomes d'hydrogène

- tous les bases ne contiennent pas le groupement OH^-

- cette théorie n'est applicable qu'aux seules solutions aqueuses

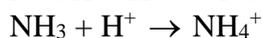
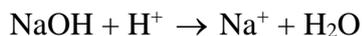
1.2. Théorie de Bronsted :

La réaction d'un acide ou d'une base ne sont pas indépendantes mais résulte d'un même phénomène : un transfert du proton de l'un des deux composés vers l'autre.

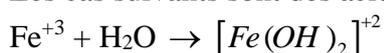
Un acide : c'est une substance qui donne un H^+ à une base.

Une base : c'est une substance qui reçoit un H^+ d'un acide.

Selon cette théorie on voit que le concept d'acide nécessite la présence d'une base et vice versa

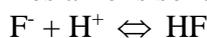


Les cas suivants sont des acides



Remarque :

Les anions sont des bases

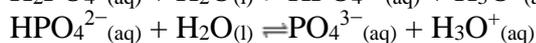
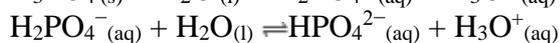
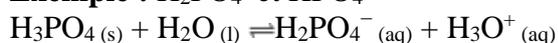


-Les acides organiques les plus forts sont ceux qui contiennent des groupements sulfoniques

SO_3H et puis ceux de $COOH$

- Les bases organiques sont celles porteuses de l'azote
- Un polyacide est un composé capable de céder plusieurs H^+
- Une polybase est un composé capable de fixer plusieurs H^+
- Un amphotère est un corps qui se comporte soit comme un acide, soit comme une base selon l'acidité du milieu :

Exemple : $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}



PO_4^{3-} poly base

▪ **Comparaison entre les deux théories :**

- la théorie de Bronsted s'applique aux milieux non aqueux contrairement ou précédente
- elle explique la basicité de substances ne contenant pas le groupement OH⁻
- les deux théories conduisent aux mêmes expressions
- un défaut subsiste : les acides de Bronsted doivent toujours posséder des atomes d'hydrogène
- c'est cette théorie de Bronsted que nous utiliserons essentiellement par la suite car elle permet d'expliquer simplement la majorité des faites chimiques étudiées ici.

1.3.Théorie de Lewis :

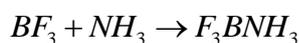
Cette théorie est beaucoup plus générale que la précédente

Elle fondée sur la mise en commun d'un doublet d'électrons

Un acide est une substance capable d'accepter un doublet libre électronique

Une base est une substance capable de céder un doublet électronique

Exemple :



BF₃ : Acide de Lewis

NH₃ : Base de Lewis

-Cette théorie explique en particulier (acidité de substance ne possèdent pas d'atomes d'hydrogène).

- elle généralise la notion d'acide et base

- elle justifié la formation de certains sels sans interaction d'acide et de base au sens Bronsted

- elle explique aussi la formation de certains complexes

- elle s'étend aux solvants polaires aprotés

1.4.Couples acide/base conjugué de Bronsted :

Un acide en perdant un proton va se transformer en une base capable d'accepter a son tour un proton pour redonner l'acide de départ.

Deux substances pouvant ainsi se transformer l'une dans l'autre par gain ou perte d'un proton constituant un couple Acide/Base conjuguée de Bronsted

Acide – H⁺ → Base perte d'un proton

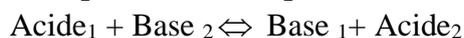
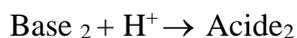
Base + H⁺ → Acide gain d'un proton

Acide = Base + H⁺ (couple acide/base conjuguée)

Exemple:



2. Réaction Acide-Base :



L'acide d'un couple donne sa portion à la base d'un autre couple, l'acide est transformé en sa base conjugué et la base est transformé en son acide conjugué.

Le proton échangé n'apparaît pas dans l'équation.

Protolyse : réaction entre un acide et une base

Substance protogénique c'est un acide

Substance protophilique c'est une base

2.1.Aspect cinétique et thermodynamique de la réaction acide-base :

a. Aspect cinétique :

D'un point de vue cinétique, le transfert de proton (contrairement à l'échange d'électrons en oxydoréduction) est toujours extrêmement rapide, les réactions acide-base seront donc toujours des réactions rapides.

b. Aspect thermodynamique :

Les réactions acido-basiques sont des équilibres chimiques ordinaires et on pourra bien entendu les appliquer les lois habituelles de la thermodynamique chimique et tout particulièrement la loi d'action des masses.

3. Notion de pH :

Le pH mesure la concentration d'une solution aqueuse en protons (H⁺) et le degré d'acidité ou de basicité d'une solution.

Le pH se calcule selon la formule $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$ où [H⁺] est la concentration en ions H⁺ exprimée en moles par litre.

En solution aqueuse à température et pression standard, un pH de 7 indique la neutralité.

Un pH moins élevé (par exemple pH = 3) indique une augmentation de l'acidité, et un pH plus élevé (par exemple pH= 11) indique une augmentation de l'alcalinité, c'est-à-dire de la basicité. Dans le cas de l'eau le pH varie de 0 à 14 mais pour d'autres solutions le pH n'est pas limité à cette échelle.

Lorsque le pH d'une solution est peu sensible aux acides et aux bases, on dit qu'il s'agit d'une solution tampon ; c'est le cas du sang, du lait ou de l'eau de mer, qui renferment des couples acido-basiques susceptibles d'amortir les fluctuations du pH jusqu'à un certain point.

Le pH d'une solution dite physiologique est de 7,4.

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log [H_3O^+] \text{ (valable pour les solutions diluées)}$$

3.1.Définition électrochimique du pH :

Si on plonge une électrode de platine (Pt) dans une solution acide cette solution prend un potentiel

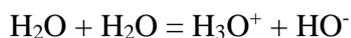
$$E = \frac{-RT}{F} \log [H^+] \Rightarrow E = -0.059 \text{ pH}$$

T : température absolue = 298 K

R = constante des gaz parfait = 8.314 J. K/mol

F = 96500 C

3.2. L'échelle du pH dans une solution aqueuse :



K_c constant d'équilibre

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Comme on se trouve en milieu aqueux et que la dissociation de l'eau est très faible, $[H_2O]$ ne varie pratiquement pas. Donc $K_c \times [H_2O]$ est un produit de termes constants, on peut alors définir une nouvelle constante.

K_e : le produit ionique de l'eau

$$K_e = K_c \times [H_2O]^2 = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \quad \text{Produit ionique de l'eau}$$

On appelle K_e produit ionique ou constante de dissociation de l'eau.

La valeur de K_e a été déterminée expérimentalement. Elle est égale à la température ordinaire à 10^{-14} .

$$K_e = 10^{-14}$$

Le pH en solution aqueuse est compris entre 0 et 14.

Pour que la définition du pH reste valable, les concentrations en H_3O^+ et en OH^- ne doivent pas être trop élevées. Cette condition limitera l'étendue de l'échelle de pH utilisée. A $25^\circ C$, le pH des solutions que nous étudierons sera donc limité à des valeurs comprises entre 1 ($[H_3O^+] = 10^{-1} \text{ mol/l}$) et 13 ($[OH^-] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ donc $[H_3O^+] = 10^{-13} \text{ mol/l}$).

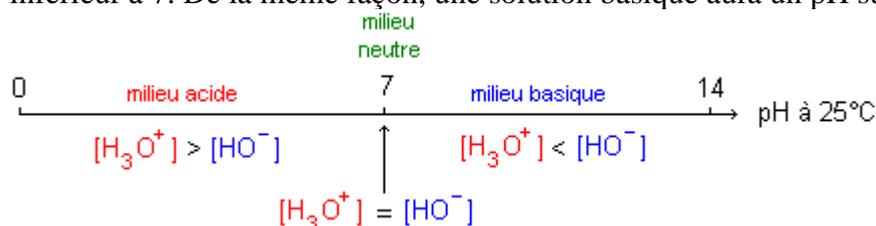
3.3. pH d'une solution neutre :

Une solution neutre est caractérisée par $[H_3O^+] = [OH^-]$. Or le produit de ces deux concentrations est égal à $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$. On en déduit que $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ et donc $pH = 7$.

En solution aqueuse neutre, à $25^\circ C$, $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$, $pH = 7$

3.4. pH d'une solution acide ou basique :

Une solution acide est caractérisée par $[H_3O^+] > [OH^-]$. Cela revient à dire que le pH est inférieur à 7. De la même façon, une solution basique aura un pH supérieur à 7.



On peut définir aussi le pOH par : $pOH = -\log [OH^-]$, sachant que $[H_3O^+]$. $[OH^-] = 10^{-14}$

On peut écrire : $-\log [H_3O^+] -\log [OH^-] = -\log 10^{-14}$

Donc : **pH + pOH = 14**

3.5.Mesure du pH :

Il existe deux méthodes permettant de mesurer le pH d'une solution :

a. Le papier pH :

Pour mesurer le pH, il suffit de déposer une goutte de solution sur la languette de papier pH et de comparer la couleur obtenue avec le panel de couleur fourni avec le papier. Attention ! Un papier pH est composé d'un mélange de différentes substances qui changent de couleurs selon les concentrations en H_3O^+ que contient la solution.

b. Le pH-MÈTRE :

Il s'agit d'un appareil constitué de deux parties : une électrode que l'on plonge dans la solution et un voltmètre électronique dont l'échelle est graduée directement en unités de pH.

4. Forces des acides et des bases :

- Un acide est plus fort, plus il se dissocie et cède facilement des protons

- Une base est plus forte, plus elle se dissocie et cède facilement des OH^- ou capte facilement des H^+

Chaque couple acide - base est caractérisé par sa constante de dissociation

$$K_a = \frac{[Base][H_3O^+]}{[Acide]}$$

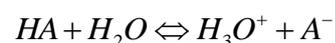
Et puisque $[H^+]$ est élevé K_a et pK_a

pK_a est important \Rightarrow Acide est faible

pK_a est important \Rightarrow base est forte

Plus l'acide est fort plus la base conjuguée est faible

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



Pour un acide fort $[AH] \rightarrow 0$ et $K_a \rightarrow \infty$ et $pK_a \rightarrow -\infty$

Remarque : acide fort ou une base forte correspond à un ion neutre

Exemple :

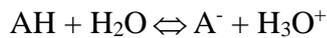


5. Calcul de pH :

5.1. Expression du pH des solutions aqueuses :

Le calcul du pH des solutions aqueuses repose sur deux systèmes d'équations :

▪ **Loi d'action de masse**



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

▪ **Conservation de matières et de charges**

Bilan de masse

Bilan de charges $\sum Z_i C_i (\text{cations}) = \sum Z_i C_i (\text{anions})$

▪ **Acide fort : HCl**

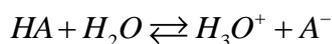
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a$$

Où C_a est la concentration en acide en mole/l

▪ **Acide faible :**

Exemple : CH₃COOH

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$$



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

On ne prend pas en compte l'ionisation de l'eau :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}]}$$

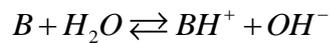
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \frac{pK_a}{2} - \log \frac{[\text{HA}]}{2}$$

Où le pK_a est celui de l'acide.

▪ **Base faible : NH₃**

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_b)$$



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

On peut négliger l'ionisation de l'eau, ainsi :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[B]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [B]}$$

On sait que : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[OH^-]} = -\log \frac{K_e}{\sqrt{K_b \cdot [B]}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_b)$$

Où le PK_a est celui de l'acide.

▪ **Base forte : NaOH**

$$pH = 14 + \log C_b$$

▪ **Sel d'acide fort et base forte : NaCl**



Na⁺, Cl⁻ sont des espèces neutres

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = 7$$

$$pH = 7$$

▪ **Sel d'acide fort et base faible : NH₄Cl**



NH₄⁺ acide faible et Cl⁻ espèce neutre

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$$

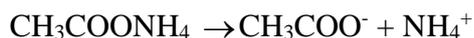
- **Sel d'acide faible et base forte : CH₃COONa**



CH₃COO⁻ base faible et Na⁺ espèce neutre

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

- **Sel d'acide faible et base faible : CH₃COONH₄**



CH₃COO⁻ (base faible) + NH₄⁺ (acide faible)

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

- **Solution tampon:**

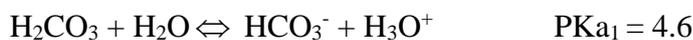
Une solution tampon est une solution d'acide faible et sa base conjuguée

Exemple : CH₃COO⁻/ CH₃COOH

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]} = pK_a + \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Avec A, acide faible et B, Base faible sous forme de sel

- **Diacide : H₂CO₃**

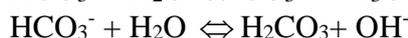
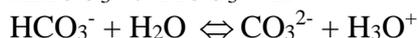
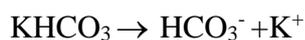


$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \log C)$$

- **Sel de diacide: Na₂CO₃**

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{a1} + \log C)$$

- **Ampholyte: NaHCO₃ et KHCO₃**



$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

5.2. Polyacides et les polybases:

Les diacides courants (hors l'acide sulfurique H₂SO₄) sont des acides faibles, dont les valeurs de Pk_a sont supérieures à la valeur de 2.

Les polyacides peuvent avoir une première acidité leur conférant un caractère fort

C'est le cas de H_3PO_4 ($Pk_{a1} = 2.1$, $Pk_{a2} = 7.2$, $Pk_{a3} = 12.4$)

Les diacides et les poly bases ont une première basicité plus ou moins forte ; les autres

Basicités sont beaucoup plus faibles.

5.3. Équations de pH des solutions de mélanges

➤ Mélange de protolytes de même nature

- Mélange de deux acides forts ou de deux bases fortes
- Mélange d'acide fort et d'acide faible ou de base forte et d'acide faible
- Mélange de deux acides faibles ou de deux bases faibles

➤ Mélange de protolytes de natures différentes (solutions de sels)

- Mélange d'acide fort et de base forte
- Mélange d'acide faible et de base forte ou de base forte et d'acide faible
- Mélange d'acide faible et de base faible

Dans un mélange, il est important de considérer :

- ✓ La dilution des diverses espèces dans la solution du mélange (variation des concentrations par dilution)

Dans un mélange de protolytes de même nature, il est important de considérer :

- ✓ L'addition d'ions communs à l'origine du déplacement des équilibres acido-basiques dans le sens de leur consommation et la diminution des coefficients de dissociation

Dans un mélange de protolytes de natures différentes, il est important de considérer :

- ✓ La consommation de l'espèce

➤ pH d'un mélange de protolytes de même nature

a. Cas d'un mélange de deux acides forts $[A_1H] = C_1$ et $[A_2H] = C_2$



$$pH = -\log(C_1 + C_2)$$

Remarques :

Si $C_1 \gg C_2$ (pH d'une solution simple d'un monoacide fort) $\Rightarrow pH = -\log C_1$

Si $C_2 \gg C_1$ (pH d'une solution simple d'un monoacide fort) $\Rightarrow pH = -\log C_2$

Si $C_1 = C_2$ (pH d'une solution simple d'un diacide fort) $\Rightarrow pH = -\log 2C$

b. Cas d'un mélange de deux bases fortes [B₁] = C₁ et [B₂] = C₂



$$pH = 14 + \log(C_1 + C_2)$$

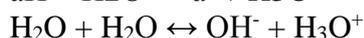
Remarques :

Si $C_1 \gg C_2$ (pH d'une solution simple d'une monobase forte) $\Rightarrow pH = 14 + \log C_1$

Si $C_2 \gg C_1$ (pH d'une solution simple d'une monobase forte) $\Rightarrow pH = 14 + \log C_2$

Si $C_2 = C_1$ (pH d'une solution simple d'une dibase forte) $\Rightarrow pH = 14 + \log 2C$

c. Cas d'un mélange d'acide fort [AH] = C₁ et d'acide faible [aH] = $\alpha_2 C_2$



On peut aussi considérer que les protons dans le mélange proviennent de la dissociation totale de l'acide fort (C₁) et de la dissociation partielle de l'acide faible ($\alpha_2 C_2$).

$$[H_3O^+] = C_1 + \alpha_2 C_2 \Rightarrow pH = -\log(C_1 + \alpha_2 C_2)$$

2-Cas où l'on ne considère que l'une des deux acidités

Si $C_1 \gg \alpha_2 C_2$ (pH imposé par l'acide fort) $\Rightarrow pH = -\log C_1$

Si $C_1 \ll \alpha_2 C_2$ (pH imposé par l'acide faible) $\Rightarrow pH = -\log \alpha_2 C_2$

d. Cas d'un mélange de base forte [B] = C₁ et de base faible [b] = $\alpha_2 C_2$



1-Cas général où l'on considère les deux basicités ($C_1 \approx \alpha_2 C_2$)

$$pH = 14 + \log(C_1 + \alpha_2 C_2)$$

2-Cas où l'on ne considère que l'une des deux basicités

Si $C_1 \gg \alpha_2 C_2$ (pH imposé par la base forte) $\Rightarrow pH = 14 + \log C_1$

Si $C_1 \ll \alpha_2 C_2$ (pH imposé par la base faible) $\Rightarrow pH = 14 + \log \alpha_2 C_2$

d. Cas d'un mélange de deux acides faibles [a₁H] = $\alpha_1 C_1$ et [a₂H] = $\alpha_2 C_2$





1- Cas où les deux acides sont faiblement dissociés ($\alpha_1 \text{ et } \alpha_2 < 0,05$)

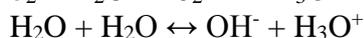
$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(Ka_1 C_1 + Ka_2 C_2)$$

2- Cas général

Les protons dans le mélange proviennent des dissociations partielles des deux acides

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 \Rightarrow \text{pH} = -\log(\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2)$$

e. Cas d'un mélange de deux bases faibles $[\text{b}_1] = \alpha_1 C_1$ et $[\text{b}_2] = \alpha_2 C_2$



1-Cas où les deux acides sont faiblement dissociés ($\alpha_1 \text{ et } \alpha_2 < 0,05$)

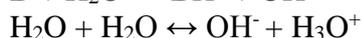
$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log(\text{Kb}_1 C_1 + \text{Kb}_2 C_2)$$

2- Cas général

$$\text{pH} = 14 + \log(\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2)$$

➤ **pH d'un mélange protolytes de nature différente**

a. Mélange d'acide fort $[\text{AH}] = C_a$ et de base forte $[\text{B}] = C_b$



1-Cas où l'acide est en excès ($C_a > C_b$)

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a - C_b$$

pH de la solution imposé par l'acide fort en excès.

$$\text{pH} = -\log(C_a - C_b)$$

2-Cas où la base est en excès ($C_b > C_a$)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = C_b - C_a$$

pH de la solution imposé par la base forte en excès.

$$\text{pH} = 14 + \log(C_b - C_a)$$

b. Mélange d'acide faible $[\text{aH}] = C_a$ et de base forte $[\text{B}] = C_b$





1- Cas où l'acide est en excès ($C_a > C_b$)

Coexistence de l'acide faible et de sa base conjuguée (pH d'une solution tampon)

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

2-Cas où la base est en excès ($C_b > C_a$)

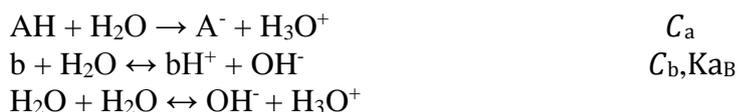
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = C_b - C_a$$

Le pH est imposé par le mélange : excès de la base forte ($C_b - C_a$) + base conjuguée de l'acide faible (C_a).

3-Cas où l'acide et la base sont en quantités égales ($C_b = C_a$)

Dissociation totale de l'acide \Rightarrow pH imposé par la base conjuguée $[\text{a}^-]$ formée de l'acide faible (C_a).

c. Mélange d'acide fort $[\text{AH}] = C_a$ et de base faible $[\text{b}] = C_b$

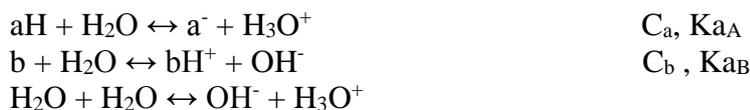


1-Cas où la base est en excès ($C_b > C_a$)

Coexistence de la base faible et de son acide conjugué (pH d'une solution tampon)

$$pH = pK_{aB} + \log \frac{C_b - C_a}{C_a}$$

d. Mélange d'acide faible $[\text{aH}] = C_a$ et de base faible $[\text{b}] = C_b$



1-Cas où l'acide est en excès ($C_a > C_b$)

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

2-Cas où la base est en excès ($C_b > C_a$)

$$pH = pK_{aB} + \log \frac{C_b - C_a}{C_a}$$

3-Cas où l'acide et la base sont en quantités égales ($C_a = C_b$)

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_A} + pK_{a_B})$$

5.3. Echelle des PK_a

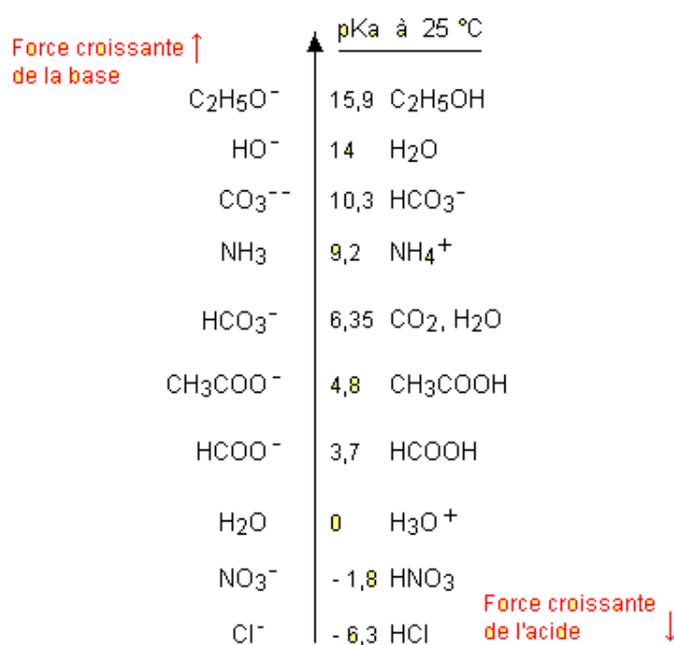
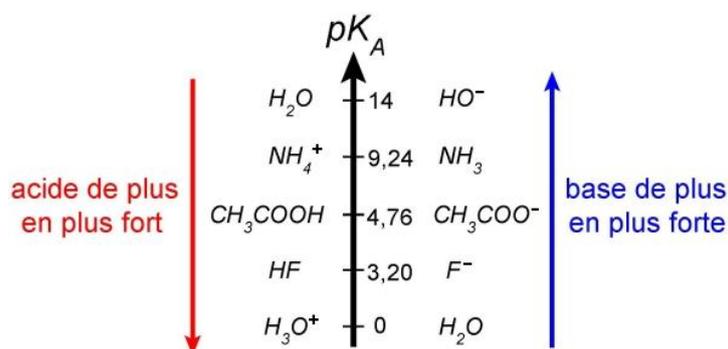
On peut classer les couples acide-base selon les valeurs de leurs PK_a par rapport a celles des couples H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻ de l'eau.

On définit pK_a = -log K_a donc K_a = 10^{-pK_a}

Les valeurs de pK_a sont comprises dans l'intervalle $0 \leq pK_A \leq 14$

Plus la valeur de pK_a est petite, plus l'acide du couple AH/A⁻ est fort.

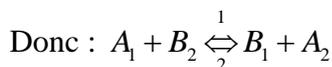
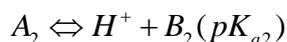
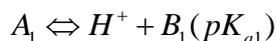
On construit alors une échelle de :



Exemple : l'acide NH₄⁺ est plus faible que l'acide méthanoïque HCOOH car son pK_a est plus important. Sa base conjuguée NH₃ est plus forte que HCOO⁻ (base conjuguée de l'acide méthanoïque).

6. Aspect quantitatif d'une réaction acide- base A/B :

Soient deux couples- acides bases A_1/B_1 (pK_{a1}) et A_2/B_2 (pK_{a2})



$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[B_2][A_1]}$$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{PK_{a2} - PK_{a1}} = 10^{PK_{(Base)} - PK_{(Acide)}}$$

Conséquence :

Si $pK_{a2} > pK_{a1} \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ la réaction est favorisé dans le sens (1)

Si $pK_{a2} < pK_{a1} \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ la réaction est favorisé dans le sens (2)

Remarque :

Si on a une réaction entre plusieurs couples A/B alors la réaction favorisée est celle entre l'acide le plus fort (pK_a le plus petit) et la base la plus forte (pK_a le plus grand)

6.1. Prévisions des Réactions (Règle du Gamma)

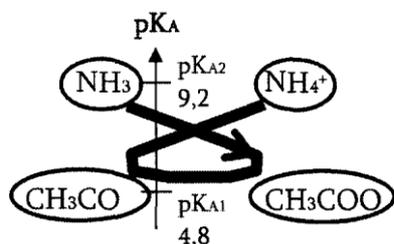
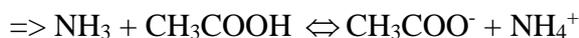
Règle du Gamma : l'Acide la plus fort réagit avec la Base la plus forte

Méthode :

- Tracer l'échelle de pK_a avec tous les couples acido-basiques
- Entourer les espèces non négligeables

Exemple:

- Acide éthanoïque: CH_3COOH / CH_3COO^- $pK_a = 4.8$
- Ammoniaque: $3 NH_4^+ / NH_3$ $pK_a = 9.2$



$$K = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[NH_3][CH_3COOH]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-pK_{a1} + pK_{a2}} = 10^{\Delta pK_a} = 10^{4.4}$$

Dans le sens du Gamma :

$$K = 10^{\Delta pK_a}$$

Dans le sens inverse du Gamma : $K = 10^{-\Delta pK_a}$

6.2. Diagramme de prédominance

Le diagramme de distribution d'un couple acide-base montre la répartition des deux formes acide et basique d'un couple acide-base en fonction du pH. C'est la représentation de la distribution des espèces acide et basique conjuguées en solution aqueuse. Pour un acide faible mis en solution :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

Cette équation se nomme : « **Loi d'Henderson-Hasselbalch** ».

Le pK_a étant une constante pour une espèce donnée, on remarque que lorsque le pH varie, le rapport des concentrations d'acide et de base varie

À partir de l'expression du K_a, on établit la relation :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

Démonstration :

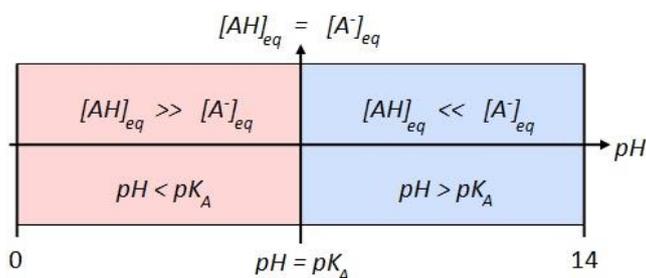
On applique un logarithme décimal à l'expression : $K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$

$$\text{Ce qui donne : } \log K_a = \log \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

Puisque on a $pH = -\log [H_3O^+]_{eq}$ et $pK_a = -\log K_a$

$$\log K_a = \log [H_3O^+]_{eq} + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right) \Rightarrow -\log [H_3O^+]_{eq} = -\log K_a + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$$

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$$



En raisonnant par rapport à cette formule, on établit que :

Si $pH < pK_a$, alors $\log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right) < 0$, ou $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 1$, donc $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$

Si $\text{pH} = \text{pK}_a$, alors $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) = 0$, ou $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 1$, donc $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$

Si $\text{pH} > \text{pK}_a$, alors $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) > 0$, ou $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1$, donc $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$

Pour un couple donné, on a alors le diagramme de prédominance :

Connaissant le pH et le pK_a, on peut donc indiquer quelle forme domine : AH ou A⁻.

6.3. Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution d'un couple acide-base montre la répartition des deux formes acide et basique d'un couple acide-base en fonction du pH.

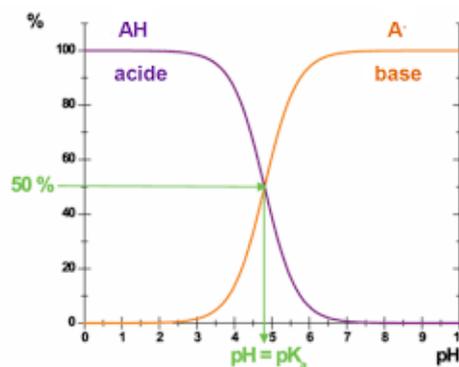
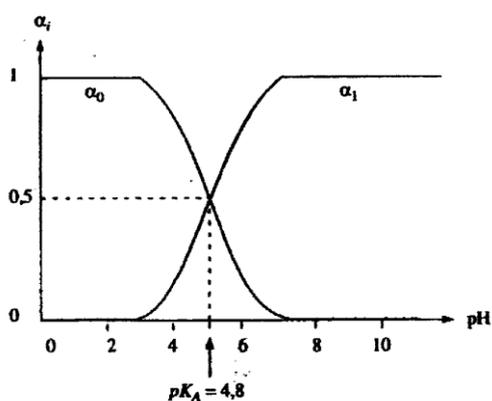
- Coefficient de dissociation :

$$\alpha_0 = \frac{\text{nombre de moles HA dissociées}}{\text{nombre total de moles HA}} = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

-Coefficient de formation : $\alpha_1 = \frac{[HA]}{C_0} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$

Avec $\alpha_0 + \alpha_1 = 1$

On trace $\alpha_0 = f(\text{pH})$ et $\alpha_1 = f(\text{pH})$, (point d'inflexion $\text{pH} = \text{pK}_a$)



7. Applications : pH de solutions particulières

Par simple écriture de la réaction prépondérante (R.P) pour certaines solutions particulières, le pH apparaît graphiquement, comme pH d'un point d'intersection représentatif de la solution.

a. Mono acide faible:

CH_3COOH , $C = 0.1 \text{ mol/l}$

R.P. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (R.P: réaction prépondérante)

En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, on obtient l'équilibre :



On lit au vertical de ce point : pH = 2.9

b. Monobase faible:

$\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$, C = 0.1 mol/l



A l'équilibre : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-]$ point (II)

On lit le pH = 8.9

Mélange équimolaire acide et base conjuguée :

CH_3COOH 0.05 mol/l et CH_3COO^- 0.05 mol/l.



A l'équilibre : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ point (III)

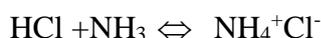
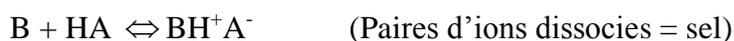
Le pH correspond est : pKa = 4.8.

8. Etude des réactions de protolyse :

8.1. Dans un solvant inerte :

Le solvant aprotique et apolaire, ne réagit pas sur les corps dissoutes et n'est absolument pas ionisant, ni dissociant → possibilité d'envisager tous types de réaction acido-basique

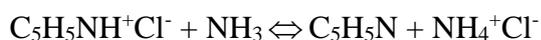
1-Action d'une molécule d'acide sur une molécule base



2- Action d'un acide (ou d'une base) sur un sel BH^+A^-



Exemple :



9. Force d'un acide et d'une base conjuguée :

Acide fort (HCl) ⇒ base conjuguée de force nulle (ne peut pas réagi)

Base forte (NaOH) \Rightarrow acide conjugué de force nulle (ne peut pas réagi)

Acide faible (HCOOH) \Rightarrow base de force faible

Base faible (NH₃) \Rightarrow acide de force faible

9.1. Dans un solvant proactif peu dissociant :

Est donc de propriétés acides ou basiques et peut donc réagir sur les substances base ou acide qu'il maintient en solution.

Cas d'un solvant acide : $B + HS \Leftrightarrow BH^+S^-$

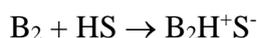
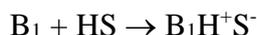
Exemple : CH₃COOH

▪ **Cas d'un solvant basique :** $HA + S \Leftrightarrow SH^+A^-$

Exemple : Pyridine

9.2. Limitations des échelles d'acidité et basicité par le solvant protoactif :

Effet de nivellement : Soit B₁ et B₂ bases fortes dans le solvant acide HS



L'anion S⁻ est commun aux deux réactions et il est en définitive la base la plus forte \Rightarrow donc toutes bases solvolysés.

Figurent sur l'échelle de basicité au même point correspondant à S⁻ donc il y a eu nivellement de la force des bases par le solvant acide HS

Example:

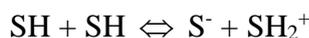


9.3. Dans un solvant dissociant protoactif :

La dissociation est pratiquement totale des paires d'ions, les sels sont presque toujours

Complètement dissociés.

Dissociation du solvant :



A l'équilibre correspond une constante K :

$$K = \frac{[S^-][SH_2^+]}{[SH]^2}$$

$$\text{Pour l'eau : } K = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]^2}$$

La concentration du solvant est constante donc :

$$[S^-] \cdot [SH_2^+] = K \cdot [SH]^2 = K_i$$

Pour l'eau $K_e = 10^{-14}$

K_i : produit ionique du solvant qui peut être supérieur ou inférieur à celui de l'eau

Exemple :

Méthanol $[CH_3O^-] \cdot [CH_3OH_2^+] = 10^{-17}$

Ethanol $[C_2H_5O^-] \cdot [C_2H_5OH_2^+] = 10^{-20}$

Acide formique $[HCOO^-] \cdot [HCOOH_2^+] = 10^{-6}$

10. Limitations des échelles d'acidité et basicité :

Selon un raisonnement identique à celui de solvants peu dissociants, il n'existe pas d'acide plus fort que SH_2^+ dans le solvant SH et de base plus forte que S^- .

Il y a donc nivellement de ces acides et l'échelle est limitée

L'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau est H_3O^+

Acide fort + $H_2O \rightarrow$ Base conjugué + H_3O^+

La forme acide ne peut exister dans l'eau car le solvant est par définition en excès

La base la plus forte qui puisse exister dans l'eau est OH^- .

Base forte + $H_2O \rightarrow$ Acide conjugué + OH^-

La forme basique ne peut exister dans l'eau car le solvant est par définition en excès

- Les considérations précédentes amènent à définir diverses zones de force des acides et des bases selon la valeur de leur pK_a .

- En réalité la valeur de pK_a n'est pas le seul paramètre à considérer car la dilution intervient elle aussi.

Le domaine valable pour des concentrations C raisonnables de l'acide ou de la base utilisées couramment :

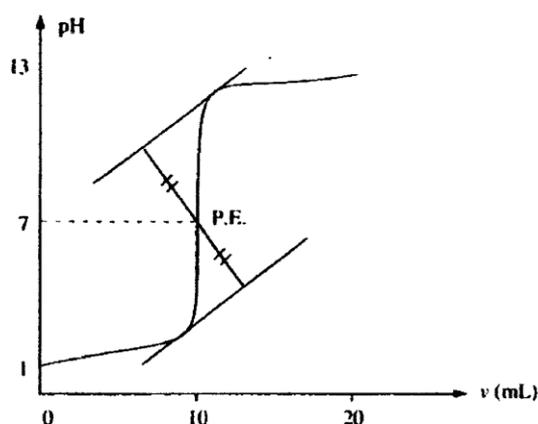
$$10^{-6} \text{ mol/l} < C < 10^{-1} \text{ mol/l}$$

11. Méthodes graphiques de détermination du point d'équivalent (P.E) :

1. Méthodes de tangentes :

La méthode des tangentes permet de déterminer graphiquement le volume équivalent lors d'un dosage acide-base. Elle est assez précise lorsque le saut au point équivalent.

Cette méthode ancienne n'est valable du point de vue mathématique que si la courbe est symétrique par rapport au P.E. Point d'inflexion, donc uniquement pour un titrage acide fort base forte, son emploi dans tout autre cas à proscrire.



2. Méthode de la courbe dérivée :

Cette méthode est toujours valable quel que soit le titrage et nécessite seulement, pour avoir une bonne précision, un nombre de mesures suffisantes.

1. Point équivalent déterminé par la dérivée première

Le calcul de la dérivée du pH en fonction du volume versé dpH/dV . Au point d'inflexion (point équivalent), la dérivée (pente de la courbe) sera maximale.

2. Point équivalent déterminé par la dérivée seconde :

On peut continuer avec le calcul de la dérivée seconde qui s'annule au maximum de la dérivée première $d^2pH/dV^2 = 0$.

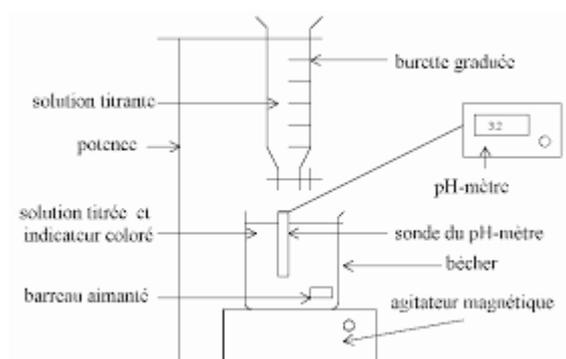
Le point équivalent sera donc donné par l'intersection de la dérivée seconde avec l'axe des abscisses. Cette seconde courbe passe par un maximum pour le P.E. point d'inflexion des 1^{re} courbe.

12. Généralités sur les titrages

Les méthodes de titrages basées sur l'échange de protons :

- **Protométrie** : terme général donné aux méthodes de dosage d'un acide par une base, Ou du dosage d'une base par un acide ; c'est-à-dire : échanges de protons
- **Acidimétrie** : méthode de dosage d'un acide par une base
- **Alcalimétrie** : méthode de dosage d'une base par un acide.

1. Courbe de titrage Acido-basique :



▪ Mise en œuvre expérimental :

Généralité :

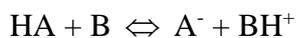
Doser revient à déterminer la quantité d'une substance chimique présente en solution.

Doser une solution acide (ou basique) consiste à déterminer la quantité de protons qu'elle peut libérer (ou capter) par litre de solution.

L'équivalence acido-basique correspond à une égalité du nombre de moles de protons libérés par l'acide à doser, et du nombre de moles de protons captés par une base « étalon »

Exemple :

Monoacide faible HA titré par une monobase B étalon (C_e concentration connue)



Au P.E. nH_3O^+ libéré = n H_3O^+ capté

Ω (HA initial) = Ω (B ajouté)

$$C_0 V_0 = C_e V_e$$

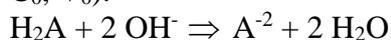
Pour caractériser l'avancement d'un titrage, on utilise généralement la variable x (Taux ou degré d'avancement du dosage)

$$x = \frac{\text{Quantité de réactif titrant «étalon» ajouté}}{\text{Quantité de réactif à titrer}}$$

Ainsi dans l'exemple précédent :

$$x = \frac{C_e V}{C_0 V_0} = \frac{C_e V}{C_e V_e} = \frac{V}{V_e}$$

On remarque que le P.E. Correspond à x = 1, quelles que soient les conditions opératoires (C_e, C₀, V₀).

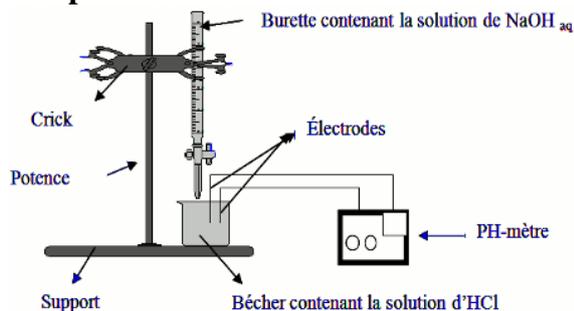


$$n H_3O^+ \text{ libéré} = 2 C_0 V_0 = C_e V_e (2)$$

$$\text{Au P.E (2)} : x = \frac{C_e V_{e(2)}}{C_0 V_0} = 2$$

2. Titrage d'un acide fort par une base forte :

Par pH-métrie :



Dispositif expérimental pour dosage pH-métrique

Appelons C_d la concentration en ions Cl^- après un ajout de volume V de NaOH

$$C_d = C_0 \frac{V_0}{V_0 + V}$$

$$\frac{V_0}{V_0 + V} \text{ S'appelle le facteur de dilution}$$

C_d : concentration après dilution

Nous remarquons que si $V \ll V_0$, $C_d \approx C_0$, on néglige la dilution si la soude est très concentrée : $C_e \gg C_0$ (en pratique au seuil 10 % si $C_e \geq 10 C_0$).

Le graphe de titrage obtenu au pH mètre

- $x = 0$

HCl a généré des ions H_3O^+ en concentration C_0

L'acide fort impose le pH

$$\text{pH} = -\log C_0$$

- $0 < x < 1$

Comme $X = \frac{V}{V_e} = \frac{C_e V}{C_e V_0} = \frac{C_e V}{C_0 V_0}$; on obtient $[\text{OH}]_i^- = x C_d$

La réaction totale, on en déduit :



E.I. C_d $x C_d$

E.F. $C_d(1-x)$ ε

$$\text{PH} = -\log C_d - \log (1-x)$$

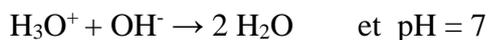
La variation de pH reste faible pour x entre 0 et 0.9

Valeurs dans le cas $C_e = .1 \text{ mol/l} \Rightarrow V_e = 10 \text{ ml}$

▪ $x = 1$

Nous sommes au P.E., les ions H_3O^+ de l'acide fort ont été entièrement neutralisés par les ions OH^- (de la base forte).

La R.P (reaction preponderante)



d- $x > 1$

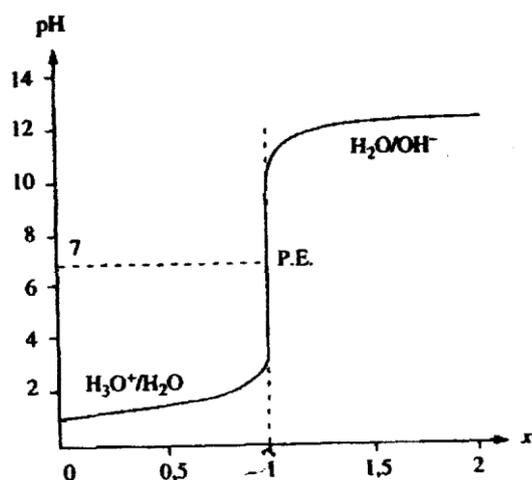
L'ajout de soude en excès rend le milieu basique

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_e V - C_0 V_0}{V_0 + V} = C_d (x - 1)$$

$$\text{pOH} = -\log C_d - \log (x-1)$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log C_d + \log (x-1)$$

e- Graphe $\text{pH} = f(x)$



- Il existe un très fort saut de pH autour du P.E

L'erreur de dosage 1%

$$x = 0.99 \rightarrow \text{pH} = 3.3$$

$$x = 1.01 \rightarrow \text{pH} = 10.3$$

$\Delta\text{pH} = 7.4$: saut supérieur à 7 unités de pH

- On peut donc calculer la pente moyenne au niveau de P.E.

$$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta x} = \frac{7.4}{0.02} = 370$$

La courbe au voisinage du P.E est verticale

3. Titrage d'un acide faible par une base forte :

Titration de CH₃COOH (PK_a = 4.8, C₀ = 0.1 mol/l, V₀ = 10 ml) titré par de la soude étalon (C_e, V)

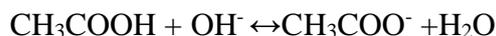
Graph pH = f (x)

- **x = 0** : le pH est celui d'un acide faible pour lequel

$$PK_a + \log C \gg 2 \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (PK_a - \log C_0) = 2.9$$
- **0 < x < 1**

Un acide de Ka trop faible ne pourrait être titré quantitativement

Dans le cas de CH₃COOH, la R.P. s'écrit :



E.I. C_d x C_d

E.F. C_d(1-x) ε x C_d

Le PH est donnée par le couple acide - base CH₃COOH/CH₃COO⁻ (Solution Tampon)

$$pH = pK_a + \log \frac{x}{1-x}$$

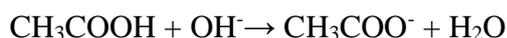
½ P.E : pH = pK_a

- **x = 1**

L'acide a été entièrement transformé en sa base conjuguée (CH₃COO⁻).

$$C_d = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e} = \frac{C_0}{1 + \frac{C_0}{C_e}}$$

Le pH est celui d'une base faible (PK_B = 9.2)



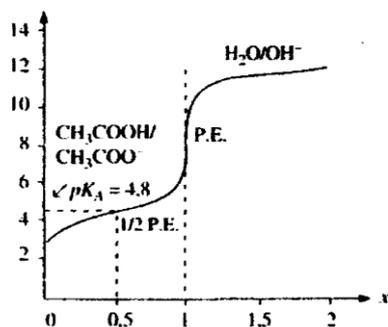
$$pOH = \frac{1}{2} (PK_B - \log C_d)$$

Si C_e = 0.1 mol/l, pOH = 5.25 et pH = 8.75

- **x > 1** ⇒ l'excès d'ions OH⁻ impose le pH

$$[OH^-] = \frac{C_e V - C_0 V_0}{V_0 + V} = C_d (x - 1)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log C_d + \log (x - 1)$$



L'erreur de dosage 1% :

$$x = 0.99 \quad pH = pK_a + \log \frac{x}{1-x} = 6.80$$

$$x = 1.01 \quad pH = 14 + \log C_d + \log (x-1) = 10.7$$

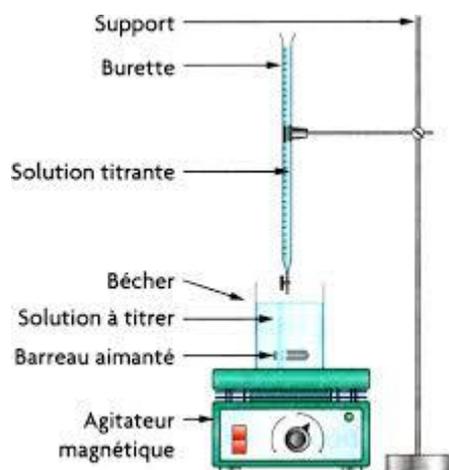
$$\Delta pH = 3.90$$

- la pente moyenne au niveau du P.E est :

$$\frac{\Delta pH}{\Delta X} = \frac{3.90}{0.02} = 195 (\approx \text{verticale})$$

4. Titrage d'un acide faible par une base faible (Titrage de CH₃COOH par NH₃) :

On considère le titrage de V₀ = 10 ml de CH₃COOH (C₀ = 0.1 mol/l, PK_{a1} = 4.8) par NH₃ (C_e = 0.1 mol/l, PK_{a2} = 9.2)



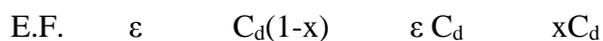
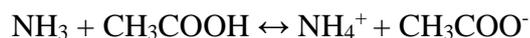
Graphe pH = f(x)

▪ $x = 0$

L'acide faible CH₃COOH impose le pH de la solution

$$PH = \frac{1}{2}(PK_a - \log C_0)$$

- $0 < x < 1$



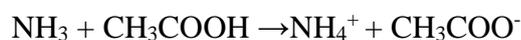
On obtient le pH à partir du couple du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{x}{1-x}$$

Pour $x = 0.5$ on retrouve $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 4.8$

- $x = 1$

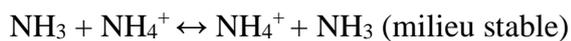
La réaction prépondérante :



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

- $x > 1$

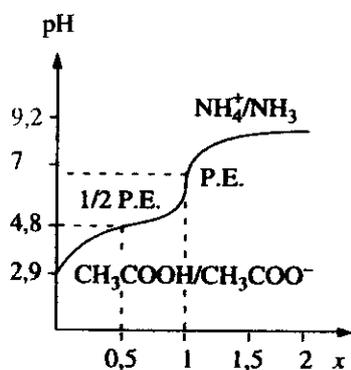
L'excès de NH_3 impose le pH



$$[\text{NH}_3] = C_d (x-1) \quad \text{et} \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_d$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log (x-1)$$

Pour $x = 2$, $\text{pH} = \text{p}K_2 = 9.2$



5. Dosage d'un polyacide par une base forte :

Généralités :

Soit un diacide H₂A dont les deux PK_a sont PK_{a1} et PK_{a2}

Les conditions pour que les deux acidités sont titrées séparément, c'est-à-dire successivement et indépendamment l'une de l'autre. Nous considérons qu'il en est ainsi lorsque H₂A est titré à 99 % contre 1 % seulement pour HA⁻. Si H₂A est titré à 99 %, il reste 1 % de H₂A et il s'est formé 99 % de HA⁻ d'où :

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} = 99$$

Et pH = PK_{a1} + log 99 = PK_{a1} + 2

Si HA⁻ est titré à 1 %, il reste 99 % de HA⁻ et il s'est formé 1 % de A²⁻ d'où :

$$\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{1}{99}$$

Et pH = PK_{a2} + log 1/99 = PK_{a2} - 2

Le pH devant vérifier ces deux conditions PK_{a1} + 2 = PK_{a2} - 2

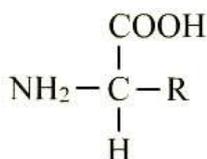
PK_{a2} - PK_{a1} = 4

Si la différence des deux pK_a est supérieur à 4 les deux acidités interviennent successivement et indépendamment l'une de l'autre.

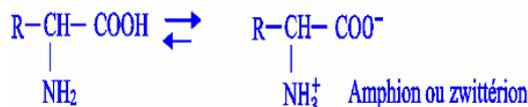
6. ΔpKa ≥ 4 Acidités totalement séparées
7. 2 ≤ ΔpKa ≤ 4 Acidités séparées (toujours 2 sauts de pH) mais interférences Au voisinage de x = 1
8. ΔpKa ≤ 2 Acidités non séparées : un seul saut de pH.

13. Titrage séparé des deux acidités (Exemple des acides aminés)

Leur formule générale :



Lors forte solubilité dans l'eau, en raison de possibilités de liaisons hydrogène et d'un fort caractère salin en solution aqueuse :



En effet, par une réaction acide base interne l'acide aminé (neutre) se transforme en di-ion appelé Zwitterion ou amphio, en raison de ses propriétés amphotères

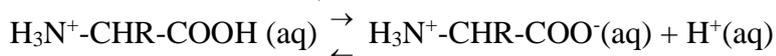
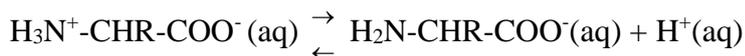
Par analogie avec la réaction :



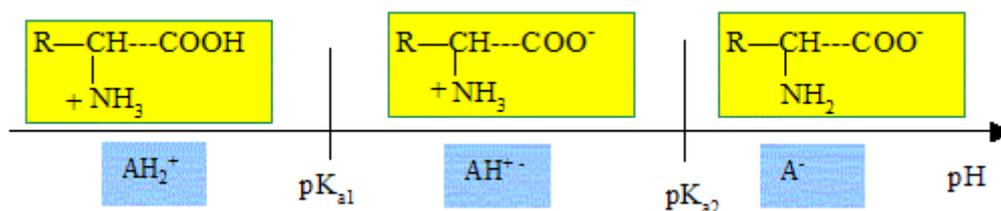
$$K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)} = 10^{4.5}$$

La réaction de formation de l'amphio est quasi-totale ; la forme neutre est négligeable en solution.

L'Amphion est un ampholyte car il est à la fois une base et un acide :



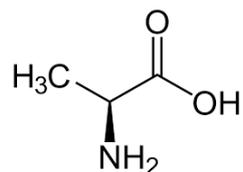
On en séduit le diagramme de prédominance :



1. Titrage d'un acide aminé initialement sous forme diacide H_2A^+ (l'alanine)

Suivi par PH-métrie :

Alanine $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$



Symboliser par (H_2A^+) $\text{PKa}_1 = 2.3$ $\text{PKa}_2 = 9.9$

La concentration initiale $C_0 = 1 \text{ mol/l}$

$\text{PKa}_1 + \log C_0 > 2$

On constate en outre : $\Delta \text{pK}_a > 4$, les deux acidités sont titrées séparément

Posons :

$$x = \frac{C_e V}{C_0 V_0} = \frac{V}{V_{e1}}$$

A la première équivalence, H_2A^+ a été titré : $C_0 V_0 = C_e V_{e1}$

$$x = 1 \Rightarrow V_{e1} = 10 \text{ ml}$$

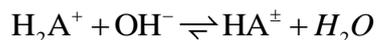
A la second équivalence, H_2A^+ puis HA^+ ont été titrés : $2 C_0V_0 = C_cV_{e2}$

$$x = 2 \Rightarrow V_{e2} = 20 \text{ ml}$$

- $x = 0$: le pH est celui d'un acide faible

$$pH = \frac{1}{2} (PK_{a1} - \log C_0) = 1.15$$

- $0 < x < 1$



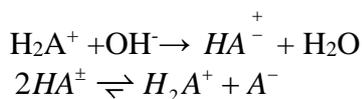
$$E.I. \quad C_d \quad x C_d$$

$$E.F. \quad C_d(1-x) \quad \varepsilon \quad x C_d$$

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{x}{1-x}$$

$$\text{Pour } x = 0.5 : pH = pK_{a1} = 2.3$$

- $x = 1$: H_2A^+ a été entièrement transformé en HA^+ amphotère



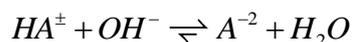
$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 6.1$$

Remarque : le pH d'un acide aminé dissous dans l'eau est donc en général $pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$

Puisqu'il existe sous forme amphio prédominante HA^+

- $1 < x < 2$

H_2A^+ s'est transformé en HA^+ par réaction avec la quantité équivalente de OH^-



$$E.I. \quad C_d \quad C_d(x-1)$$

$$E.F. \quad C_d(2-x) \quad \varepsilon \quad C_d(x-1)$$

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{(x-1)}{(2-x)}$$

$$x' = 0.5 \Leftrightarrow x = 1.5 \Leftrightarrow pH = pK_{a2} = 9.9$$

- $x = 2$: l'acide aminé a été transformé en A^{-2}

Le pH est imposé par la première basicité faible

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_{B2} - \log C_d)$$

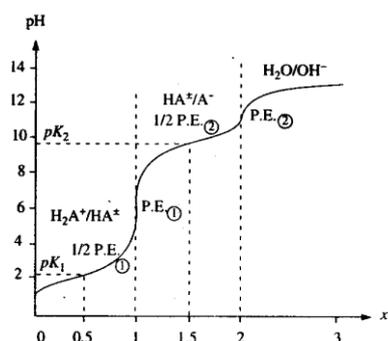
$$C_d = \frac{C_o V_0}{V_0 + V_{e2}} = \frac{C_o}{3}$$

$$pOH = 2.3 \Rightarrow pH = 11.7$$

- $x > 2$: les ions OH^{-} en excès imposant le pH

$$[OH^{-}] = C_d(x - 2) = 14 + \log C_d + \log(x-2)$$

- $x = 3$: $pH = 14 + \log(C_0/4) = 13.4$



14. Les solutions titrées utilisées pour les titrages acide-base :

a-Définition :

Le réactif titrant doit être une solution ayant une concentration exacte et précise, et il doit être Identifié par une étiquette normalisée. Ce réactif a l'obligation d'être très stable dans le temps, ne subissant aucune dégradation ou modification de sa composition, lors de sa conservation. L'étiquette du flacon doit indiquer sa composition réelle, la date de sa fabrication, la date de sa péremption.

b- solutions étalons acides :

Les acides forts, tel que l'acide chlorhydrique : HCl , l'acide perchlorique : $HClO_4$ et l'acide sulfurique : H_2SO_4 , donnent des solutions diluées extrêmement stables dans le temps.

Par contre, l'acide nitrique : HNO_3 est peut utiliser en titrage acide-base en raison de ses propriétés oxydantes ces acides forts sont commercialisés à l'état « ultra pur » ou « pour analyse ».

▪ **Solutions étalons diluées d'acide :**

Ces solutions sont préparées à partir des solutions concentrées commerciales, l'étiquette d'un flacon d'acide spécifie le pourcentage d'acide pur, la masse volumique, ainsi que la masse molaire de l'acide.

Grâce à ces données, il est possible de calculer la concentration en acide, avec une exactitude en relation avec la qualité de ces données :

Le tableau suivant résume les données et les concentrations calculées pour quatre acides forts courants du commerce.

Acide	Masse volumique	Pourcentage de pureté	Masse molaire (g/mol)	C (mol/l)
HCl	1.19	37 %	36.46	12.08
HClO ₄	1.67	69.4 %	100.45	11.54
H ₂ SO ₄	1.84	96.3 %	98.08	18.07
HNO ₃	1.40	65 %	63.01	14.44

En raison de la valeur élevée de ces concentrations, les solutions mères, étalons d'acide, sont diluées avec précision pour réaliser des solutions étalons à des concentrations souvent voisines de 0.1 mol/l. Mais en raison de l'inexactitude de la concentration de la solution concentrée commerciale, ainsi que du possible inexactitude de la dilution, ces solutions ne possèdent pas un titre exact. Ces solutions doivent être comparées à un « étalon primaire » Par titrage volumétrique.

▪ **Étalonnage des réactifs titrants acides :**

Ces réactifs titrants sont la plupart du temps étalonnés grâce au titrage d'une solution de carbonate de sodium anhydre (Na₂CO₃ anhydre) de titre connu.

Un autre étalon primaire est le TRIS (tris hydroxy-méthyl amino méthane) C₄H₁₁NO₃ dont la masse molaire est : 121.1 g/mol. Il permet de préparer une solution de titre exacte.

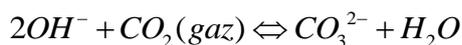
▪ **Réactifs titrants basiques :**

▪ **Les solutions étalons :**

Il n'existe pas d'étalon primaire de base forte, telle que l'hydroxyde de sodium NaOH, l'hydroxyde de potassium KOH ou l'hydroxyde de baryum Ba (OH)₂.

En effet, à l'état solide (commercialisé), ces molécules sont assez hygroscopiques, et leurs poudres se chargent en eau. La pesée de la prise d'essai de poudre, nécessaire à la préparation de cette solution étalon, est donc entachée d'erreur.

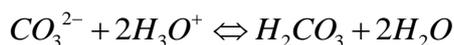
Ces solutions alcalines ont tendance à fixer le CO₂ pour former le carbonate correspondant.



Pour la base forte NaOH la fixation de CO₂ donne le carbonate correspondant : Na₂CO₃

Pour une solution de cette base, on parle de soude carbonatée.

Mais lors de la vérification du titre du réactif basique, l'acide titrant dose aussi le carbonate Formé.



▪ **Etalonnage des réactifs titrants basiques :**

Ceci est réalisé grâce à d'excellents étalons primaires. Parmi ceux-ci :

- L'acide benzoïque (C₆H₅-COOH; M = 122.13 g/mol)
- L'hydrogénodiiodate de potassium : KH(IO₃)₂ qui a un caractère acide fort. Sa masse molaire est (M = 389.9 g/mol)
- Hydrogénophthalate de potassium KHC₈H₄O₄, n'est pas hygroscopique. Sa masse molaire est 204.2 g/mol. Ce réactif est commercialisé en qualité « ultra pure »
- Acide sulfamique H₂NHSO₃ (M= 97.23 g/mol)
- L'acide oxalique di hydraté (HOOC-COOH, 2H₂O, M = 204.23 g/mol)

15. Protométrie en milieu non aqueux :

Les titrages acides- bases ne sont pas exclusivement réalisés dans l'eau comme solvant

La Protométrie en milieu non aqueux utilise d'autres solvants pour réaliser les échanges de protons. En effet, la majorité des composés médicamenteux possèdent une fonction acide carboxylique ou une fonction amine, leur conférant un caractère acide ou basique faible.

De plus, ils sont souvent moyennement solubles dans l'eau.

Quant à eux, les acides gras ne sont pas du tout solubles dans l'eau, et ils ont un caractère acide de force moyenne.

Donc : en raison de leur faible caractère acide-base et / ou de leur faible solubilité dans l'eau

Un grand nombre de drogues et de produits biologiques doivent être titrés en milieu non aqueux.

a. Généralités :

Les titrages sont habituellement réalisés dans des solvants moléculaires : eau et les autres solvants moléculaires : l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, l'ammoniac liquide (NH₃)

L'acide éthanoïque ... les alcools, les acides carboniques, les amines, les amides.

Peuvent aussi être utilisés comme solvants en titrages acide-base en milieu dit « non aqueux ». La dissolution d'un analyte dans un solvant moléculaire se traduit par la solvolysé qui correspond à la réaction de charges dans la molécule de ce soluté, puis la solvation par formation de nouvelles liaisons entre analyte et solvant.

b. Principes de base :

L'eau solvant amphiprotique et dissociant, est utilisé pour les titrages classiques d'analytes à caractères acide ou basique relativement marqué. Mais l'eau a des caractères acides et basiques forts, entraîne une dissociation totale d'acides et de bases (forts) provoquant leur nivellement. Le dosage différentiel de ces analytes, en milieux aqueux, n'est donc pas possible.

Les réactifs titrants :

Les deux réactifs les plus utilisés en protométrie en milieu non aqueux sont :

- l'acide perchlorique HClO_4 , pour titrer les bases dans un solvant peu acide : (acide éthanoïque + anhydride acétique), car c'est l'acide le plus fort qui existe. Mais il est assez instable.
- le méthanolate de sodium CH_3ONa pour doser les acides, dans un solvant un peu basique (pyridine, DMF...).

16. Applications des titrages acides-bases :

Actuellement, dans les laboratoires de l'industrie chimique, de textile, de l'alimentation ainsi que dans les laboratoires de contrôle de l'industrie pharmaceutique, les méthodes sont la plupart du temps automatiques.

La détection du point équivalent est réalisée par méthode électrochimique, associée à un traitement automatique du signal, par informatique.

Dans ce chapitre, sont présentées des méthodes de dosage de composés ou de molécules caractéristiques.

16.1. En pharmacie, selon la Pharmacopée Européenne :

De très nombreuses substances médicamenteuses sont titrables directement en milieu aqueux, ou bien par Protométrie en milieu non aqueux.

Dans l'industrie pharmaceutique, la détection du point équivalent est la plupart du temps réalisée par électrochimie (potentiomètre directe et dérivée).

Quelques exemples des molécules titrables :

- L'aspirine (acide acétylsalicylique), antalgique, fébrifuge.
- L'acide lactique, anti-aphte et anti-oxygène (additif E 270).
- L'acide nicotinique (vitamine B3), activateur métabolique
- L'acide perchlorique HClO₄
- L'arginine (amino-acide), nutriment, vitamine semi-essentielle
- Le bicarbonate de sodium (carbonate acide de sodium ; hydrogéné-carbonate de sodium)
- Le méprobamate (base), myorelaxant et anxiolytique
- L'hydroxyde de sodium NaOH
- Le trométamol (base), antibactérien et alcalinisant urinaire.

16.2. En milieu non aqueux :

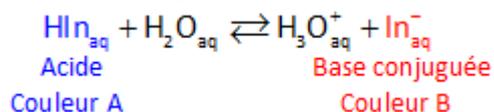
- L'aciclovir (base), comme anti herpes- virus titrage en milieu acétique anhydre par l'acide perchlorique ; détection potentiométrique.
- L'adrénaline (base) du tartrate d'adrénaline, en réanimation médicale, contre arrêt cardiaque, collapsus cardiovasculaire, titrage en milieu acétique anhydre par l'acide perchlorique ; indicateur coloré : violet cristallisé.
- Le fluorouracile (acide) comme anticancéreux, anti métabolique (sein, ORL, ovaire, prostate, pancréas, estomac, rein.). Titrage en diméthylformamide par l'hydroxyde de tétrabutylammonium (base) ; indicateur coloré : bleu de thymol.
- La codéine (base) du chlorhydrate de codéine, comme antitussif, antalgique (associé au paracétamol). Titrage en milieu acétique anhydre et en présence d'acétate mercurique par l'acide perchlorique ; l'indicateur coloré : violet cristallisé.
- L'ibuprofène (acide), arthrose, rhumatisme inflammatoire.). Titrage en milieu méthanoïque par NaOH ; indicateur coloré : phénophtaléine.
- Des alcaloïdes : dont l'atropine du sulfate d'atropine comme parasympatholytique, anticholinergique central, spasmolytique (in Atropine sulfate Alcon collyre^R. Titrage en milieu acétique anhydre par l'acide perchlorique ; détection potentiométrique.

17. Indicateurs colorés :

Un indicateur coloré est une espèce chimique dont les 2 formes du couple acide/base possèdent des couleurs différentes en solution. L'indicateur coloré est un acide faible qui possède un pK_a qui lui est propre. La zone de virage de l'indicateur coloré est comprise entre pK_a - 1 et pK_a + 1.

Les indicateurs colorés sont des couples acide-base ils permettent de mettre en évidence l'équivalence lors d'un dosage acide-base.

Zone de virage de l'indicateur coloré



Si [HIn] >> [In⁻] la couleur sera celle de la forme acide

Si [HIn] << [In⁻] la couleur sera celle de la forme basique

Si [HIn] = [In⁻] ce sera la zone de virage

Le Pk_a d'un indicateur coloré s'appelle le Pk_{in} .

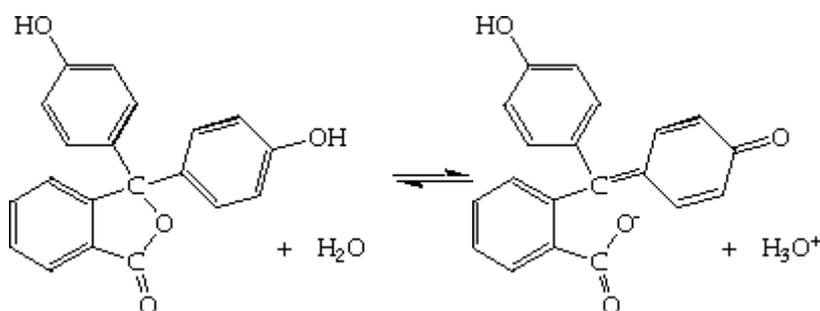
$$K_{in} = \left(\frac{[H_3O^+] \cdot [In^-]}{[HIn]} \right)$$

$$PK_{in} = pH + \log \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

La forme acide et sa base conjuguée ont des couleurs différentes. La solution prendra la couleur de la forme qui prédomine déterminée par le pH de la solution.

- Si $pH < pK_{in}$ la solution prend la couleur de la forme acide
- Si $pH > pK_{in}$ la solution prend la couleur de la forme basique
- Si $pH = pK_{in}$ alors $[HIn]=[In^-]$ et on a un mélange des 2 couleurs, c'est **la zone de virage** de l'indicateur

La Phénolphtaléine est un exemple d'indicateur coloré en milieu acide (incolore) et en milieu basique (fuchsia) :



Incolore (Acide).

Fuschia (Base).

Remarque :

L'indicateur coloré étant en faible concentration dans la solution (2 à 3 gouttes), le pH de la solution est fixé par le couple acide-base à doser.

18. Domaine de virage d'un indicateur de pH :

Pour un pH voisin de la valeur du pK_{in} , les 2 couleurs sont présentes simultanément.

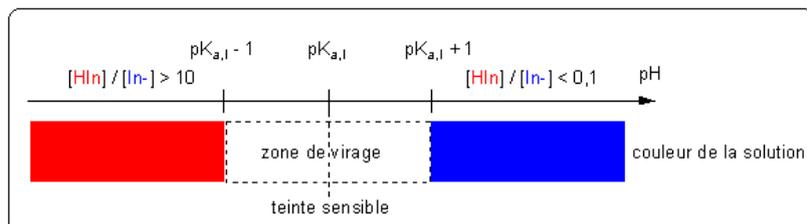
On considère que l'on peut distinguer ces 2 couleurs dès que la concentration de l'une des 2 formes est 10 fois supérieure à celle de l'autre. Par exemple :

$$[HIn] = 10 [In^-] \quad \text{ceci est réalisé si } pH = pK_{in} - 1$$

$$10 [HIn] = [In^-] \quad \text{ceci est réalisé si } pH = pK_{in} + 1$$

On considère donc que la zone de virage (non distinction des 2 couleurs) est située dans le Domaine :

$$pK_{in}-1 < pH < pK_{in}+1$$



C'est évidemment dans ce domaine que l'indicateur coloré doit être utilisé (on peut alors observer la disparition de la couleur de la forme prédominante de départ).

Le tableau qui suit donne les caractéristiques de quelques indicateurs de pH bien connus.

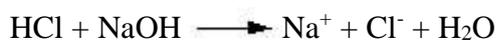
Exemples d'indicateurs de pH

Nom	Teinte acide (de HIn)	Zone de virage	Teinte basique (de In ⁻)
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose-violet

Les indicateurs colorés permettent de déterminer l'équivalence dans un dosage acido-basique. Pour cela, il faut impérativement que la zone de virage de l'indicateur « encadre » la zone de l'équivalence. Un choix incorrect entraînera une détermination erronée du volume équivalent. Choix de l'indicateur coloré dans le cas d'un dosage acides et bases fortes c'est le cas par exemple du dosage d'HCl par NaOH.

a. Dosage de HCl par NaOH :

La réaction de neutralisation est la suivante



A l'équivalence $[H^+] = [OH^-]$ donc le $pH = 7$

IL faudra donc choisir un indicateur coloré dont la zone de virage se situe vers 7.

Choix possible : Bleu de bromothymol (zone de virage 6 – 7,6)

Choix de l'indicateur dans le cas d'un dosage d'un acide faible par une base forte

b. Dosage de l'acide acétique (CH₃COOH) par NaOH :

La réaction de neutralisation est la suivante :



La neutralisation forme un sel de base faible A l'équivalence, le pH est donc basique.

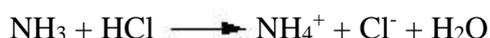
L'indicateur coloré devra avoir sa zone de virage à un pH supérieure à 7.

Choix possible : Phénolphthaléine (zone de virage 8,2 –10)

Choix de l'indicateur dans le cas d'un dosage d'une base faible par un acide fort.

c. Dosage de l'ammoniaque (NH₃) par HCl :

La réaction de neutralisation est la suivante :



La neutralisation forme un sel d'acide faible. A l'équivalence, le pH est donc acide.

L'indicateur coloré devra avoir sa zone de virage à un pH inférieur à 7.

Choix possible : Hélianthine (zone de virage 3,1 – 4,4).

19. Solutions tampon, pouvoir tampon :

1. Définition, réalisation pratique d'un tampon :

Une solution tampon est une solution dont le pH est peu influencé (pH varie peu) par addition modérée d'un acide ou d'une base pouvant être forts ou par dilution modérée (donc par ajout d'eau). Une solution tampon est une solution contenant un mélange d'un acide et de sa base conjuguée. Elle peut être réalisée par ajout d'acide fort dans une solution de base faible, par ajout de base forte dans une solution d'acide faible ou par mélange direct d'un acide et de sa base conjuguée.

Autour de la demi-équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte, le pH de la solution est égal au pKa du couple acide-base faible, ces solutions sont des exemples de solutions tampons. Elles sont constituées d'un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée.

2. Effet tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu, même si l'on ajoute une quantité modérée d'acide ou de base, même si l'on dilue cette solution. Ces solutions sont préparées à partir d'un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée. On obtient alors $\text{pH} = \text{pKa}$.

Ces solutions sont généralement utilisées pour étalonner les pH-mètres.

3. Pouvoir tampon :

Le pouvoir tampon β mesure la qualité d'un tampon, il est défini par :

$$\beta = \left| \frac{dC_B}{dpH} \right|$$

Ou dC_B est la variation infinitésimale de concentration en base provoquant la variation infinitésimale de pH notée dpH (un bon tampon occasionnera une variation infinitésimale de pH).

dpH très faible et donc une forte valeur de β .

4. Comment vérifier l'efficacité d'une solution tampon ?

On peut quantifier l'effet tampon d'une solution en calculant la variation du pH de cette solution, notée ΔpH , lors d'un faible ajout d'un acide fort ou d'une base forte. Plus la valeur de ΔpH est faible, plus l'incidence sur le pH de l'ajout d'acide ou de base dans la solution est faible, et donc plus l'effet tampon de la solution est important.

5. Préparation des solutions tampons :

- Par mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée,
- À partir de l'acide faible sur lequel on fait réagir une base forte pour former la forme basique conjuguée de l'acide faible,
- À partir de la base faible sur laquelle on fait réagir un acide fort pour former la forme acide conjuguée de la base faible.

Les concentrations en acide faible et base faible doivent être au moins supérieures à 1 mmol/l pour que la solution tampon soit efficace.

Exemples des solutions tampons :

- Mélange $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ a $pH = 6.86$ (utilisé dans le dentifrice)
- Mélange équimolaire de CH_3COOH et CH_3COONa
- Mélange équimolaire de NH_3 et NH_4Cl

De nombreux milieux naturels sont tamponnés : le sang, la salive, les sucs gastriques, liquide lacrymal, urines.

20. Les applications des acides - bases dans le domaine pharmaceutique :

A. Les médicaments « anti-acides »

Le but de ces médicaments est de traiter de façon symptomatique les manifestations douloureuses de l'hyperacidité des voies digestives supérieures, l'ulcère gastroduodéal

La gastrite, la hernie hiatale et l'oesophagite.

Ces médicaments agissent soit par « effet tampon acide-base », soit en neutralisant une partie de l'acidité. Parmi les plus utilisés on peut citer ceux à base de phosphate d'aluminium (phosphalugel), de mélange de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium ou de mélange d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxyde de magnésium (Maalox).

Délitement des comprimés effervescents :

Le délitement de ces comprimés est assuré par le dégagement d'anhydride carbonique généré par l'action d'un acide organique sur un sel de carbonate. L'acide le plus utilisé est l'acide citrique mais on peut aussi utiliser l'acide tartrique. Comme sels de carbonate, on utilise surtout du carbonate de sodium ou de lithium mais on peut aussi utiliser du carbonate de calcium ou de magnésium.