

Animation

1. dosage conductimétrique, pHmétrique, courbes pHmétriques (M Gastebois)
2. effectuer un dosage conductimétrique

Table des matières

- pH d'une solution*
 - 1) définition du pH
 - 2) mesure du pH
- notion d'équilibre chimique*
 - 1) réaction chimique partielle entre l'acide ascorbique et l'eau
 - 2) l'équilibre chimique
- acide et base selon Brönsted*
 - 1) définition d'un acide est d'une base selon Brönsted
 - 2) Qu'est-ce qu'une espèce amphotère?
 - 3) réaction acido-basique / transfert de proton
 - 4) acide faible, base faible
 - 5) les acides α-aminés
- Constante d'acidité K_A*
 - 1) produit ionique K_e de l'eau
 - 2) solution neutre chimiquement, acide et basique
 - 3) constante d'acidité K_a d'un couple acide base
 - 4) Echelle de pK_A
 - 5) domaine de prédominance
- acide fort et base forte en solution aqueuse*
 - 1) pH et concentration apportée en acide fort ou base forte
 - 2) réaction entre un acide et une base forte
 - 3) solution tampon

Programme officiel

I) pH d'une solution

1) définition du pH

La fonction logarithme décimal (log) est la fonction inverse de la fonction 10ⁿ. Quelques propriétés de cette fonction:

$$\begin{aligned} \text{Log}(a \cdot b) &= \text{Log}(a) + \text{Log}(b) \\ \text{Log}(a)^n &= n \cdot \text{Log}(a) \\ \text{Log}(10^n) &= n \\ \text{Log}(a/b) &= \text{Log}(a) - \text{Log}(b) \\ \text{Log}(a+b) &= \text{Log}(a+b) \\ 10^{\text{Log}(a)} &= a \end{aligned}$$

Exemple:

$$\begin{aligned} \text{Log}(1) &= 0 \\ \text{Log}(10^4) &= 4 \\ \text{Log}(10^{-3}) &= -3 \end{aligned}$$

Le pH (potentiel Hydrogène) d'une solution aqueuse est définie en 1909 par le chimiste danois Sorensen :

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

unité: [H₃O⁺] en mol.L⁻¹, le pH est sans unité.
Cette relation n'est exacte que pour les concentrations [H₃O⁺] ≤ 0,05 mol.L⁻¹

$$10^{\text{Log}(a)} = a$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ -\text{pH} &= \log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ 10^{-\text{pH}} &= [\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

A partir du pH, on peut déterminer la concentration en ions oxonium:

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Exemple: le sang à un pH = 7,4; la concentration en ions oxonium dans le sang est:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,4} = 4,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque : plus la concentration en ion oxonium diminue plus le pH augmente)

2) mesure du pH

Pour mesurer le pH on peut utiliser soit:
- du papier pH (peu précis)



- un pH-mètre. Le pH-mètre est constitué d'une sonde



relié à un voltmètre. La sonde se compose d'une électrode de fer est d'une électrode de référence. La tension U aux bornes de la sonde plongée dans une solution est une fonction affine du pH: U = a - b.pH

Avant toute mesure, il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre avec une solution étalon de pH connu. Cet étalonnage permet de fixer avec précision les valeurs de 'a' et 'b'.

Un pH mètre est précis à 0,05 unité pH environ.

L'incertitude relative sur la valeur de la concentration en ion oxonium est donc de 10 % environ.

Exemple: le pHmètre affiche une valeur pH = 2,66 (+/- 0,05). La concentration en ions oxonium est comprise entre:

$$10^{-(2,66-0,05)} = 1,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,66} = 2,19 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-(2,66+0,05)} = 2,45 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conclusion: on donnera le résultat de la concentration en ion oxonium avec 2 chiffres significatifs $[H_3O^+] = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

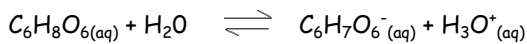
La concentration $[H_3O^+]$ calculée à partir d'une mesure de pH sera donnée avec 2 chiffres significatifs.

II) notion d'équilibre chimique

1) réaction chimique partielle entre l'acide ascorbique et l'eau

On dissout 0,22 g d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) dans un volume $V = 250\text{mL}$ d'eau. La solution a un pH de 3,2.

Equation bilan de la réaction est:



La masse molaire de l'acide ascorbique est $M = 176 \text{ g.mol}^{-1}$. Déterminer l'avancement final de la réaction. En déduire la concentration des espèces suivantes en fin de réaction: H_3O^+ , $C_6H_8O_6$, $C_6H_7O_6^-$. La réaction est-elle totale? Réponse (pour voir la correction vidéo [clique ici](#)).

La concentration C_1 en acide ascorbique avant réaction avec l'eau est:

$$C_1 = \frac{m}{M} = \frac{0,22}{176 \times 0,25} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en ions

équation	$C_6H_8O_6(aq) + H_2O \rightleftharpoons C_6H_7O_6^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
état initial $x = 0$	C_1	solvant	0	0
état final $x = x_f$	$C_1 - x_f/V$	solvant	x_f/V	x_f/V
état final si la réaction est totale $x = x_{\max}$	$C_1 - x_{\max}/V = 0$	solvant	x_{\max}/V	x_{\max}/V

Après calcul:

$$[H_3O^+]_f = [C_6H_7O_6^-]_f = 10^{-\text{pH}} = x_f/V = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[C_6H_8O_6]_f = C_1 - x_f/V = 4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conclusion: la concentration finale en acide ascorbique $C_6H_8O_6$ n'est pas nulle, la réaction n'est pas totale, elle est partielle $x_f < x_{\max}$

Pourquoi? La réaction inverse est possible! A l'instant où l'équilibre chimique est atteint, les concentrations en réactifs et produits n'évoluent plus. Par contre au niveau microscopique (des molécules) la réaction continue. A chaque fois qu'une molécule d'acide $C_6H_8O_6$ rencontre une molécule d'eau, un ion ascorbate $C_6H_7O_6^-(aq)$ et un ion H_3O^+ est produit. Simultanément un ion $C_6H_7O_6^-(aq)$ réagit avec un ion H_3O^+ pour redonner une molécule $C_6H_8O_6$ et une molécule d'eau. Les concentrations globales en réactifs et produit n'évoluent pas.

2) l'équilibre chimique

Soit l'équation chimique de la réaction suivante:



La réaction effectuée dans le sens direct (1) (lue de gauche à droite) n'est pas totale, car une réaction a lieu également dans le sens inverse (2) (lue de droite à gauche). Une fois l'équilibre chimique obtenu, les proportions en réactifs et produits ne varient plus: on se trouve à l'état d'équilibre du système chimique.

En revanche à l'état microscopique à chaque fois qu'une réaction se fait dans le sens 1 une autre se produit dans le sens 2, laissant les concentrations en réactifs et produits constantes.

Remarque: La double $\xrightleftharpoons[2]{1}$ flèche traduit le fait que la

réaction peut se faire simultanément dans les 2 sens. Lorsqu'une réaction ne peut s'effectuer que dans un seul sens on n'écrit qu'une seule flèche \rightarrow .

III) acide et base selon Brönsted

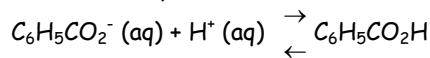
1) définition d'un acide est d'une base selon Brönsted

Selon Brönsted, un acide est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons H^+ ; une base est susceptible de capter un ou plusieurs protons H^+ .

À chaque acide correspond une base conjuguée, le tout formant un couple acide / base

Exemple de couple acide / base:

Acide benzoïque / ion benzoate: $C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-$

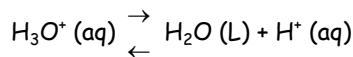


La base $C_6H_5CO_2^-$ capte un proton H^+ pour donner son acide conjugué $C_6H_5CO_2H$

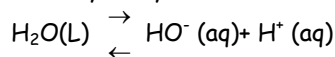
2) Qu'est-ce qu'une espèce amphotère?

Une espèce pouvant être à la fois une base est un acide est une espèce ampholyte ou amphotère.

Exemple: l'eau H_2O est une espèce amphotère. En effet elle est une base dans le couple acide base Ion oxonium, eau H_3O^+ / H_2O



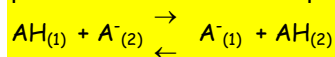
L'eau est également un acide dans le couple acide base eau / anion hydroxyde H_2O / HO^-



3) réaction acido-basique / transfert de proton

Une réaction acido-basique a lieu entre deux couples acide/base $AH_{(1)}/A^-(1)$ et $AH_{(2)}/A^-(2)$.

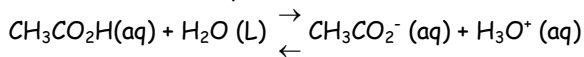
L'acide du couple 1 fournit un proton à la base du couple 2 pour donner la base du couple 1 et l'acide du couple 2:



La double flèche signifie que la réaction peut avoir lieu dans les 2 sens.

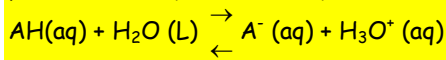
Exemple : écrire la réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et l'eau:

Couple acide base: acide éthanóïque / ion éthanóiate ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$) et ion oxonium / eau ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$)
 Réaction acido-basique :

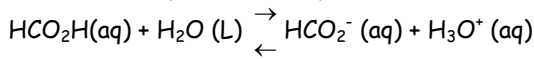


4) acide faible, base faible

Un acide AH est un acide faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale. L'équation chimique est:

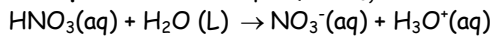


Exemple: l'acide méthanoïque (HCOOH) est un acide faible car sa réaction avec l'eau n'est pas totale. Sa réaction conduit à un équilibre chimique :



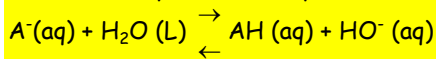
Un acide est fort si sa réaction avec l'eau est totale.

Exemple : l'acide nitrique (HNO_3)

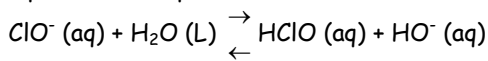


On écrit une flèche simple car la réaction est totale

Une base A^- est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale. Son équation chimique est:

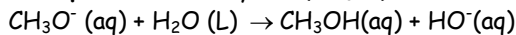


Exemple: l'ion chlorate (ClO_3^-) est une base faible car sa réaction avec l'eau n'est pas totale. Sa réaction conduit à un équilibre chimique :



Une base est forte si sa réaction avec l'eau est totale.

Exemple : l'ion méthylate (CH_3O^-)



On écrit une flèche simple car la réaction est totale.

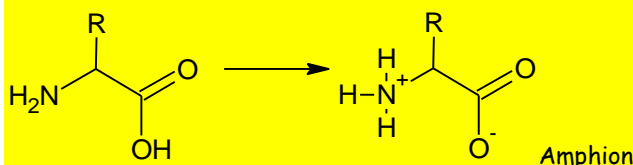
5) les acides α -aminés

Un acide α -aminés contient les groupes carboxyle $-\text{CO}_2\text{H}$ et amine $-\text{NH}_2$ lié au même atome de carbone. Formule générale:



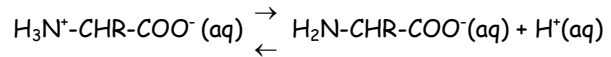
R: chaîne carbonée ou un hydrogène.

En solution aqueuse on observe une auto-protonation de la molécule. Ce transfert est une réaction acido-basique intramoléculaire. Elle donne naissance à un ion dipolaire appelé amphion ou zwitterion:

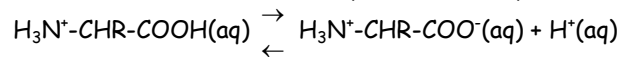


L'amphion est un ampholyte car il est à la fois une base et un acide:

- l'acide dans le couple amphion / anion



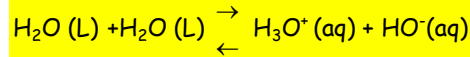
- une base dans le couple cation / amphion



IV) Constante d'acidité K_A

1) produit ionique K_e de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est :



L'eau pure possède un pH = 7 à 25 degrés Celsius.

Par conséquent les concentrations en ion oxonium et hydroxyde sont à cette température :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée dans le sens direct.

La constante d'équilibre, notée K_e , correspondant à l'autoprotolyse de l'eau est appelée produit ionique de l'eau.

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

K_e est sans unité, les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} .

Par la suite on ne notera plus 'eq' par soucis de simplicité.

En généralisant, dans toute solution aqueuse à 25 °C le produit ionique de l'eau est :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14}$$

Le $\text{p}K_e$ est défini par la relation suivante:

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

$$\text{A } 25^\circ\text{C } \text{p}K_e = -\log K_e = -\log 10^{-14} = 14$$

K_e ne dépend pas des espèces chimiques en solution aqueuse mais uniquement de la température.

Exemple: déterminer la concentration en ion HO^- dans une solution de pH = 3, à la température de 25°C:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

A ce pH la concentration en ions hydroxyde est négligeable devant celle des ions hydronium.

2) solution neutre chimiquement, acide et basique

Dans une solution neutre chimiquement la concentration en ion hydroxyde est égale à la concentration en ion hydronium:

$$\text{Solution neutre chimiquement} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

donc

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2$$

$$\text{p}K_e = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 = -2 \cdot \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 2 \cdot \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_e$$

Dans une solution acide:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

$$\text{pH} < 1/2 \cdot \text{p}K_e$$

Dans une solution basique:

$$[H_3O^+]_{eq} < [HO^-]_{eq}$$

$$pH > 1/2 pK_e$$

Exemple: à la température de 25 °C $pK_e = 14$

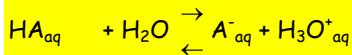
Solution neutre chimiquement: $pH = \frac{1}{2} \cdot pK_e = \frac{14}{2} = 7$

Solution acide: $pH < 1/2 \cdot pK_e < 7$

Solution basique: $pH > 1/2 pK_e > 7$

3) constante d'acidité K_A d'un couple acide base

Soit un couple acide base HA/A^- dont la réaction avec l'eau est :



La constante d'équilibre, K_A , appelé constante d'acidité de ce couple est :

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

Le pK_A du couple acide / base HA/A^- est :

$$pK_A = -\log(K_A)$$

pK_A et K_A sans unité, les concentrations sont exprimées en $mol \cdot L^{-1}$.

La constante d'acidité ne dépend pas des conditions initiales mais uniquement de la température.

4) Echelle de pK_A

Les pK_A permettent de comparer l'avancement final de la réaction des différents acides faibles dans l'eau. Plus la

valeur du $K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$ d'un acide est important

plus la valeur du $pK_A = -\log K_A$ est faible. Plus la valeur du pK_A est faible, plus l'acide cède facilement un proton (plus il est dissocié dans l'eau).

A l'inverse sa base conjuguée d'autant moins forte que le pK_A est faible. Elle accepte plus difficilement un proton.

Echelle de pK_A de quelques couples acide / base

		pKa à 25 °C			
Force croissante ↑ de la base	$C_2H_5O^-$	15,9	C_2H_5OH		
	HO^-	14	H_2O		
	CO_3^{2-}	10,3	HCO_3^-		
	NH_3	9,2	NH_4^+		
	HCO_3^-	6,35	CO_2, H_2O		
	CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH		
	$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$		
	H_2O	0	H_3O^+		
	NO_3^-	-1,8	HNO_3		
	Cl^-	-6,3	HCl		

Force croissante ↓
de l'acide

Exemple: l'acide NH_4^+ est plus faible que l'acide méthanoïque HCO_2H car son pK_A est plus important. Sa base conjuguée NH_3

est plus forte que HCO_2^- (base conjuguée de l'acide méthanoïque).

5) domaine de prédominance

Les réactions acido-basiques étant rapides nous admettrons que l'état d'équilibre est toujours atteint en solution aqueuse. L'indice 'éq' ne sera parfois pas indiqué par la suite.

Relation entre pH et pK_A

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

$$pK_A = -\log K_A$$

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

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

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

la relation entre le pH et le pK_A est :

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

- si $pH = pK_A$

$$\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 0 \Rightarrow \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 1$$

l'acide et la base conjuguée ont la même concentration.

- si $pH > pK_A$

$$pH - pK_A = \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 0$$

$$\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1 \Rightarrow [A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$$

la base est l'espèce prédominante.

- si $pH < pK_A$

$$pH - pK_A = \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 0$$

$$\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 1 \Rightarrow [A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$$

L'acide est prédominant.

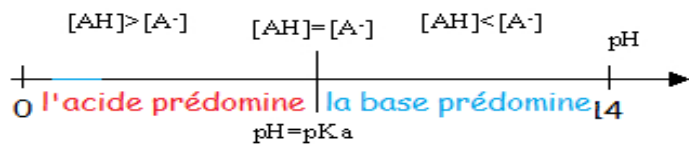
Conclusion:

$pH = pK_A$ l'acide et la base conjuguée ont la même concentration.

$pH > pK_A$ la base est l'espèce prédominante.

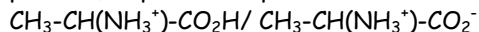
$pH < pK_A$ l'acide est l'espèce prédominante.

Diagramme de prédominance de l'acide et de sa base conjuguée.

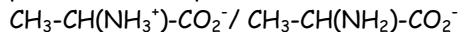


Exemple: l'acide aminé alanine possède 2 pK_A :

$pK_{A1} = 2,35$ pour le couple acide / base

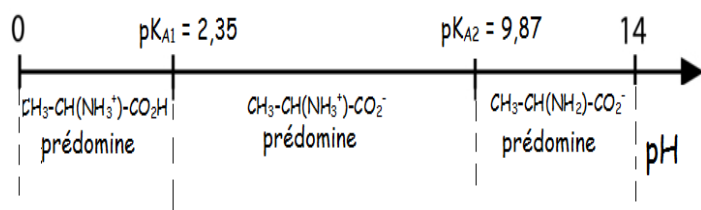


$pK_{A2} = 9,87$, couple acide base



Quelle est le proton le plus facilement transférable? Celui porté par l'atome d'azote ou celui porté par l'atome d'oxygène? Celui porté par l'atome d'oxygène car $pK_{A1} < pK_{A2}$

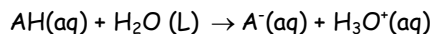
Le diagramme de prédominance des espèces est le suivant:



V) acide fort et base forte en solution aqueuse

1) pH et concentration apportée en acide fort ou base forte

On a vu précédemment qu'un acide est fort si sa réaction avec l'eau est totale.



On écrit une flèche simple car la réaction est totale.

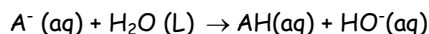
Si la solution à une concentration apportée en acide C et que le volume de solution est V , on obtient d'après le tableau d'avancement:

$$[\text{AH}(\text{aq})]_{\text{finale}} = C - x_{\text{max}} / V = 0 \text{ donc } x_{\text{max}} / V = C$$

$$[\text{A}^-(\text{aq})]_{\text{finale}} = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{finale}} = x_{\text{max}} / V = C$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{finale}} = -\log C$$

Une base est forte si sa réaction avec l'eau est totale.



Si la solution à une concentration apportée en base C et que le volume de solution est V , on obtient d'après le tableau d'avancement:

$$[\text{A}^-(\text{aq})]_{\text{finale}} = C - x_{\text{max}} / V = 0 \text{ donc } x_{\text{max}} / V = C$$

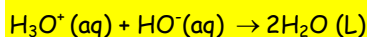
$$[\text{A}^-(\text{aq})]_{\text{finale}} = [\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{finale}} = x_{\text{max}} / V = C$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{finale}} = -\log \left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{finale}}} \right)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C$$

2) réaction entre un acide et une base forte

la réaction entre un acide et une base forte est:



C 'est la réaction inverse de la réaction d'autoprotolyse de l'eau qui est très limitée. Par conséquent cette réaction est quasi totale on la note avec une flèche.

Cette réaction est exothermique, elle dégage de la chaleur. La réaction est d'autant plus dangereuse que la concentration en réactif est élevée!

3) solution tampon

La présence simultanée en solution d'un acide et de sa base conjuguée empêche le pH de varier brutalement lors d'un ajout modéré d'acide fort ou de base forte. Une telle solution est appelée solution tampon.

Le sang est un milieu tamponné.

Programme officiel

Comprendre

Lois et modèles

Comment exploite-t-on des phénomènes périodiques pour accéder à la mesure du temps ? En quoi le concept de temps joue-t-il un rôle essentiel dans la relativité ? Quels paramètres influencent l'évolution chimique ? Comment la structure des molécules permet-elle d'interpréter leurs propriétés ? Comment les réactions en chimie organique et celles par échange de proton participent-elles de la transformation de la matière ? Comment s'effectuent les transferts d'énergie à différentes échelles ? Comment se manifeste la réalité quantique, notamment pour la lumière ?

Réaction chimique par échange de proton

Notions et contenus	Compétences exigibles
Le pH : définition, mesure.	Mesurer le pH d'une solution aqueuse.
Théorie de Brønsted : acides faibles, bases faibles ; notion d'équilibre ; couple acide-base ; constante d'acidité K_a . Échelle des pK_A dans l'eau, produit ionique de l'eau ; domaines de prédominance (cas des acides carboxyliques, des amines, des acides α -aminés).	Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brønsted. Utiliser les symbolismes \rightarrow , \leftarrow et dans l'écriture des réactions chimiques pour rendre compte des situations observées. Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pK_A du couple. Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.
Réactions quasi-totales en faveur des produits : - acide fort, base forte dans l'eau ; - mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau.	Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.
Réaction entre un acide fort et une base forte : aspect thermique de la réaction. Sécurité.	Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.
Contrôle du pH : solution tampon ; rôle en milieu biologique.	Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique.