

Première partie

Chimie analytique



S.

Ant

Czak

Chapitre 1

Acides et bases

Chapitre 14 du livre.

I Acides et bases de Brønsted : voir fiche

II Réactions acido-basiques

1 Notion d'équilibre chimique

Une réaction entre A et B se produit, au niveau microscopique, lorsqu'un choc efficace se produit entre un représentant de l'espèce A et un représentant de l'espèce B. Cela s'écrit $A + B \rightarrow C + D$.

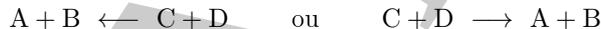
Mais la réaction inverse est aussi possible : $C + D \rightarrow A + B$.

Au niveau macroscopique, cela se traduit de plusieurs manières.

Si la réaction inverse se produit très peu (très lente, très difficile), la réaction entre A et B est considérée comme **totale** : le réactif limitant (A ou B) est consommé et on écrit



Si la réaction directe se produit très peu par rapport à la réaction inverse, la réaction inverse est considérée comme totale :



Il arrive que la réaction directe et la réaction inverse se produisent de manière comparable (vitesses ou aspects énergétiques similaires). Aucune espèce n'est alors jamais consommée et l'état final est un **état d'équilibre chimique** : la composition globale du système chimique reste constante alors que la réaction directe et la réaction inverse se produisent, au niveau microscopique, à fréquences identiques. Ceci s'écrit

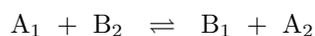


Quand on ignore si la réaction peut être considérée comme totale ou non dans un sens ou l'autre, on met le signe \rightleftharpoons .

2 Réactions acido-basiques

On fait réagir l'acide A_1 du couple A_1/B_1 avec la base B_2 du couple A_2/B_2 . Chacun des réactifs donne son entité conjuguée. Il y a **transfert de proton** de l'acide d'un couple vers la base de l'autre couple.

L'équation associée s'écrit



Exemple 1 : $H_3O^+ + NH_3 \rightleftharpoons$ Couples :

Exemple 2 : $\rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$ Couples :

III pH d'une solution aqueuse

1 Définition

1909, Sørensen définit le pH (potentiel hydrogène) sans unité :

$$\boxed{pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{ou} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}}$$

Remarque : $[H_3O^+]$ est à exprimer en mol.L^{-1} mais on fait comme si l'unité n'existait pas dans le logarithme.

— Lorsque $[H_3O^+]$ est multipliée par 10, le pH diminue de 1 ;

— lorsque $[H_3O^+]$ est divisée par 10, le pH augmente de 1.

Valable dans des solutions aqueuses diluées ($[H_3O^+] \leq 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HO^-] \leq 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

2 Mesure du pH

- Indicateur coloré (substance chimique qui change de couleur en fonction de la valeur du pH). Exemple du BBT (jaune-6,0-vert-7,6-bleu). Précision à l'unité près.
- Papier pH (papier imbibé de différents indicateurs colorés). Précision à l'unité près.
- pHmètre (sonde à étalonner). Précision au centième d'unité près.

Exemple : un pH-mètre donne $\text{pH} = 4,76$, ce qui signifie, sans autre information, que $\text{pH} \in [4,755; 4,765]$. Donc que $[\text{H}_3\text{O}^+] \in [1,72 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}; 1,76 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}]$. Le troisième chiffre est incertain. La convention d'écriture avec chiffres significatifs sera de mettre dans la valeur de la concentration autant de chiffres qu'il y en a après la virgule dans le pH.

IV Acides et bases dans l'eau

1 Constante d'acidité d'un couple acido-basique

La constante d'acidité d'un couple A/B est la grandeur

$$K_A = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$$

où les concentrations sont prises en mol.L^{-1} à l'état final, une fois l'équilibre atteint.

Cette constante sans unité est propre à un couple et ne dépend que de la température (et pas des conditions initiales).

Exemples : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $K_A = 1,74 \times 10^{-5}$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $K_A = 6,62 \times 10^{-10}$ à 25°C .

On retient volontiers, pour un couple, $\text{p}K_A = -\log K_A$.

Exemple : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{p}K_A = 4,76$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{p}K_A = 9,25$ à 25°C .

2 Prédominance

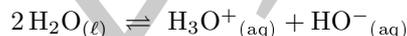
Relation utile : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$ à démontrer.

- si $\text{pH} = \text{p}K_A$, alors $[\text{A}] = [\text{B}]$: les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée sont égales, aucun ne prédomine ;
- si $\text{pH} < \text{p}K_A$, alors $[\text{A}] > [\text{B}]$: c'est l'acide qui prédomine ;
- si $\text{pH} > \text{p}K_A$, alors $[\text{A}] < [\text{B}]$: c'est la base qui prédomine.

Tracé diagramme de prédominance de l'acide éthanoïque et de l'alanine ($\text{p}K_{A1} = 2,35$ et $\text{p}K_{A2} = 9,87$).

3 Autoprotolyse de l'eau

L'eau ultrapure a un pH de 7,000 à 25°C . Donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau ultrapure. Ceci résulte de l'ionisation partielle de l'eau selon la réaction d'autoprotolyse : l'eau est un ampholyte, appartenant aux couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.



Le produit ionique de l'eau est

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

On a, dans l'eau ultrapure à 25°C , $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, donc $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$ à 25°C .

On introduit, la grandeur $\text{p}K_E = -\log K_e$. $\text{p}K_E = 14$ à 25°C . Il diminue quand la température augmente.

Remarque : couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $K_A = 1$, $\text{p}K_A = 0$; couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: $K_A = K_E$ et $\text{p}K_A = \text{p}K_E$.

4 Échelle de pH dans l'eau

	Solution acide	Solution neutre	Solution basique
Déf.	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$
$\forall T$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_E}$ $\text{pH} < \text{p}K_E/2$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_E}$ $\text{pH} = \text{p}K_E/2$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < \sqrt{K_E}$ $\text{pH} > \text{p}K_E/2$
25°C	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} < 7,0$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = 7,0$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} > 7,0$

On peut calculer $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p}K_E + \log[\text{HO}^-(\text{aq})]$ ou $[\text{HO}^-(\text{aq})] = 10^{\text{pH} - \text{p}K_E}$.

Ex. 6 p. 372.

V Force d'un acide ou d'une base : voir fiche et ex. 18 p. 374

VI Effet tampon

L'effet tampon est la propriété d'une solution (dite solution tampon) d'avoir un pH qui varie peu par addition modérée d'acide ou de base et par dilution.

Exemple : comparaison d'une solution contenant 0,050 mol d'acide éthanoïque et 0,050 mol d'éthanoate de sodium dans un litre d'eau pure et d'une solution d'acide chlorhydrique de même pH. Comparer les évolutions des pH de ces deux solutions lorsque d'une part on les dilue dix fois, d'autre part lorsqu'on leur ajoute 0,010 mol de soude.

Chapitre 2

Dosages

Chapitres 18 et 19 du livre.

I Outils de mesure physique pour la chimie

- 1 La pH-métrie (voir chapitre précédent)
- 2 La spectrophotométrie (voir fiche de rappels)
- 3 La conductimétrie (voir fiche de cours)

II Généralités sur les dosages (voir fiche)

III Exemples de dosages par étalonnage

Exercices et TP, dosages par étalonnage conductimétrique et spectrophotométrique.

IV Dosages par titrage

- 1 Cas où l'espèce titrée ou l'espèce titrante sont les seules colorées (voir TP)
- 2 Utilisation d'un indicateurs de fin de réaction (voir TP méthode de Mohr)
- 3 Suivi conductimétrique

Valable lorsque la réaction de titrage implique des ions.

Voir TP « Titrages conductimétriques » et DM.

La courbe représentant σ ou G en fonction du volume de solution titrante versé présente un point singulier, dont l'abscisse est le volume équivalent.

Si le volume peut être considéré comme constant, la courbe de titrage présente deux portions de droite (dessiner).

4 Suivi pH-métrique

Voir TP « Titrages acido-basiques ».

Valable lorsque la réaction de titrage est acido-basique.

La courbe représentant pH en fonction du volume de solution titrante versé V présente un point d'inflexion, dont l'abscisse est le volume équivalent.

Dessiner les quatre possibilités de courbe.

Détermination du point équivalent : méthode des tangentes ou de la dérivée. Lecture du pK_A sur la courbe de titrage.

5 Utilisation d'un indicateur coloré acido-basique

Voir TP « titrages acido-basiques ».

Valable lorsque la réaction de titrage est acido-basique.

Au voisinage de l'équivalence lors d'un titrage acido-basique, le pH varie rapidement. Même si l'incertitude sur le pH est de deux unités, l'incertitude sur le volume sera faible. On peut donc choisir un indicateur coloré dont la zone de virage englobe le pH à l'équivalence.

Exemple :

- titrage base forte/acide fort : $pH_{\text{éq}} = 7$: BBT (jaune-6-7,6-bleu) ;
- titrage acide faible/base forte : $pH_{\text{éq}} > 7$: phénolphtaléine (incolore-8-10-violet) ;
- acide fort/base faible : $pH_{\text{éq}} < 7$: hélianthéine (rouge-3-4,5-jaune).