

LES SOLUTIONS AQUEUSES

ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE.

L') Ionisation de l'eau - Produit ionique de l'eau

1) - Notion de PH

1- 1) Définitions

- Solution aqueuse : Une solution aqueuse est un mélange homogène dans lequel l'eau est le solvant.
• Le corps dissous est appelé **Soluté** et l'opération est appelée **dissolution**.

- Concentration molaire : La concentration molaire d'une espèce chimique A présente dans une solution de volume V est la quantité de matière de soluté par unité de volume $C_A = [A] = \frac{n_A \rightarrow \text{mol}}{V \rightarrow \text{l}}$

- Concentration massique : La concentration massique d'une espèce chimique A présente dans une solution de volume V est la masse de soluté dissous par litre de solution $C_m = \frac{m_A \rightarrow \text{g}}{V \rightarrow \text{l}}$

Remarque On montre que la masse molaire M_A , la concentration molaire C_A et la concentration massique C_m d'une espèce A sont liés par la relation :

$$C_m = M_A \cdot C_A$$

- Solution commerciale : La concentration C d'une solution commerciale est donnée par : $C = \frac{\% \cdot \rho}{M}$

• C = concentration de la solution commerciale en mol/l

• % = pourcentage massique de soluté.

• M = masse molaire du soluté (en g/mol)

• $\rho = \frac{m}{V}$ ou $\rho = d \times \rho_{\text{eau}}$ = masse volumique du soluté en (g/l), avec m en g, V = volume en l, d = densité et $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g/l}$

- La dilution : La dilution est une opération qui consiste à diminuer la concentration des espèces chimiques d'une solution, en lui ajoutant soit de l'eau pure soit une autre solution.

• Principe de la dilution : Lors d'une dilution la quantité de matière n de soluté ne varie pas :

$$n_i = n_f \Leftrightarrow C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C_f = \frac{C_i V_i}{V_f}$$

où C_i = concentration de la solution non diluée

V_i = volume de la solution avant dilution

C_f = concentration de la solution diluée

$V_f = V_i + V_{\text{eau}}$ = ~~concentration~~ volume de la solution après la dilution.

• On appelle rapport ou coefficient de dilution, le nombre n tel que $n = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i}$

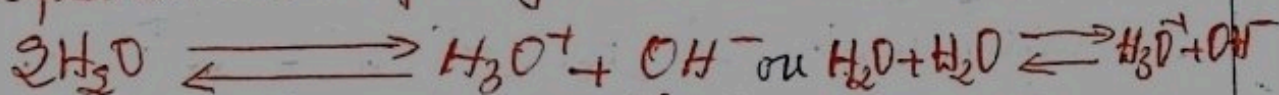
• Mode opératoire d'une dilution :

Comment diluer une solution ?

- Verser une certaine quantité de la solution initiale (à diluer) dans un becher ;
- Prélever dans ce becher la quantité de la solution à diluer à l'aide d'une pipette jaugée.
- Verser la quantité de solution prélevée dans une fiole jaugée ;
- Compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge à l'aide d'une pissette préalablement remplie d'eau distillée.
- Remuer homogène la solution obtenue.

1-2) Autoprotolyse de l'eau : On appelle autoprotolyse de l'eau, le transfert d'un proton d'une molécule d'eau à une autre, créant ainsi des ions H_3O^+ (ions hydronium) et des ions hydroxydes (OH^-)

l'équation d'auto protolyse de l'eau s'écrit :



1-3) Le produit ionique de l'eau.

Toutes les solutions aqueuses contiennent les ions H_3O^+ et OH^- .
Pour des solutions diluées quelles que soient les espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse, le produit de la molarité en ions hydronium (H_3O^+) par la molarité en ions hydroxyde (OH^-) est une constante K_e , appelé **produit ionique de l'eau** : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

On admet que K_e est sans dimension, sans unité, augmente avec la température.

Exemples : A $25^\circ\text{C} \rightarrow K_e = 10^{-14}$

A $35^\circ\text{C} \rightarrow K_e = 2,1 \cdot 10^{-14}$

On définit la constante $pK_e = -\log K_e$.

1-4) pH des solutions aqueuses

- Définition : Le pH d'une solution aqueuse est l'opposé du logarithme décimal de la concentration en ions hydronium, exprimée en mol/l : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

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

- Limite de validité : La relation $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ est d'autant mieux vérifiée que les concentrations en espèces ioniques et moléculaires dans la solution aqueuse étudiée sont faibles ($C < 10^{-2} \text{ mol/l}$). Aux fortes concentrations, la relation n'est plus valable et $\text{pH} \neq -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.

- Classification des solutions aqueuses

• A température quelconque une :

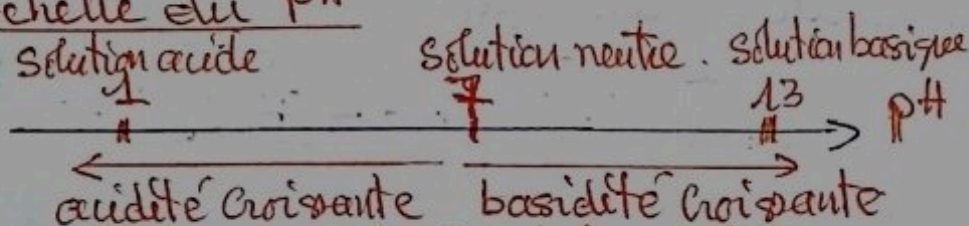
- solution neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

- solution acide $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

- solution basique $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$.

- A 25°C , une :
 - Solution neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 7$
 - Solution acide si $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$ ou $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol/l}$ ou $\text{pH} < 7$
 - Solution basique si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$ ou $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ ou $\text{pH} > 7$

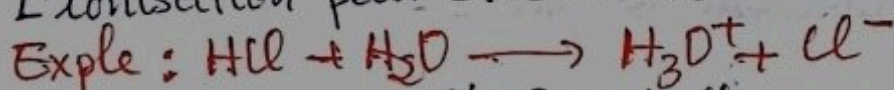
* Echelle du pH



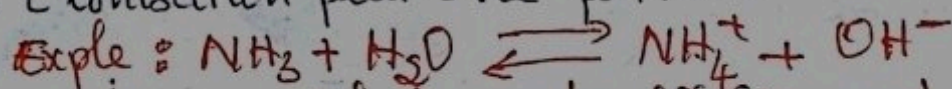
1-5) Relations caractérisant les Solutions aqueuses

a) Equation de la dissolution de l'espèce chimique dans l'eau

- L'ionisation peut être totale



- L'ionisation peut être partielle



b) Relation d'électroneutralité (ou neutralité électrique)

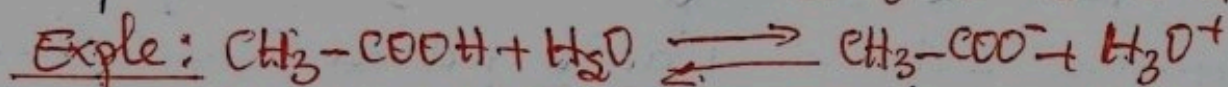
La somme des molarités des cations est égale à la somme des molarités des anions, chaque molarité étant multipliée par la valeur absolue de la charge de l'ion correspondant : $[\text{H}_3\text{O}^+] + n[\text{B}^{n+}] = [\text{OH}^-] + m[\text{A}^{m-}]$

Exple : Pour une solution qui contient les ions : H_3O^+ , OH^- , Ca^{2+} et Cl^- , la relation d'électroneutralité s'écrit : $[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

c) Relation de Conservation de la matière

Le nombre de mole de l'espèce chimique X introduite (n_0) est égale à la somme des nombres de moles des parties de X ionisées (n_d) et non ionisées (n_R). A l'équilibre soit : $n_0 = n_d + n_R$; le volume étant constant, la

relation peut s'écrire en remplaçant les nombres de moles par des concentrations soit : $[X]_0 = [X]_d + [X]_p$



La solution contient les espèces chimiques : OH^- , H_3O^+ , $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ et $\text{CH}_3\text{-COOH}$. La relation de conservation de la matière s'écrit :

$$C_0 = [\text{CH}_3\text{-COOH}]_0 = [\text{CH}_3\text{-COOH}] + [\text{CH}_3\text{-COO}^-]$$

II ACIDES FORTS et BASES FORTES

1) espèces minoritaires et ultraminoritaires.

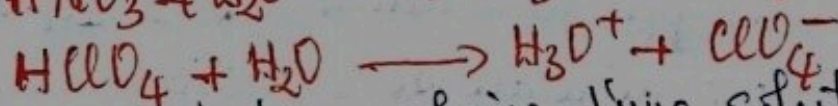
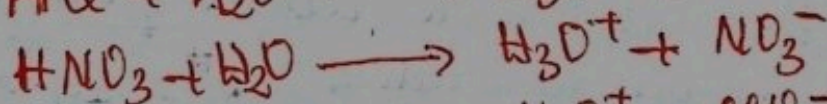
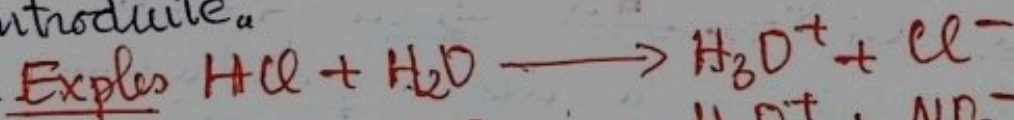
• Une espèce chimique A est minoritaire devant une espèce chimique B si $\frac{[A]}{[B]} \leq 10^{-2}$

• Une espèce chimique A est ultra-minoritaire devant une espèce chimique B si $\frac{[A]}{[B]} \leq 10^{-4}$

2) Le pH d'une solution d'acide fort

a) cas d'un monoacide fort

Un monoacide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en libérant une mole de soluté introduite.



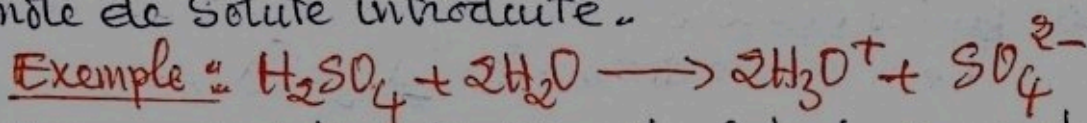
Soit C_a la concentration molaire d'une solution de monoacide fort. On a : $\boxed{\text{pH} = -\log C_a} \Rightarrow \boxed{C_a = 10^{-\text{pH}}}$

Avec $10^{-6} \leq C_a \leq 10^{-4} \text{ mol/l}$.

b) cas d'un diacide fort

Un diacide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en libérant 2 moles d'ions H_3O^+ par

mole de soluté introduite.

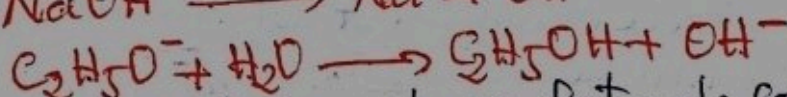
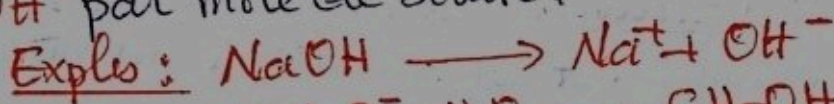


Pour une solution de diacide fort de concentration C_a . On a : $\boxed{\text{pH} = -\log(2C_a)}$

3) Le pH d'une solution de Base Forte.

a) Cas d'une monobase forte.

Une monobase forte est une espèce chimique qui, mise en solution aqueuse, libère une mole d'ions OH^- par mole de soluté.

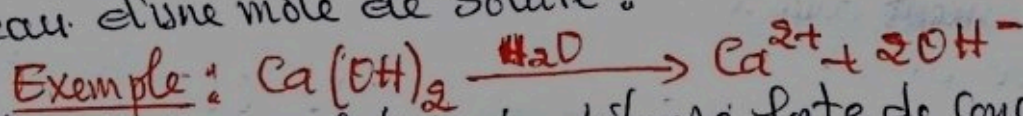


Le pH d'une solution de monobase forte de concentration C_b est donné par la relation : $\text{pH} = 14 + \log C_b$

Avec $10^{-6} \leq C_b \leq 10^{-1} \text{ mol/l}$.

b) Cas d'une dibase forte

Une dibase forte est une espèce chimique qui libère 2 moles d'ions OH^- lors de la dissolution dans l'eau d'une mole de soluté.



Le pH d'une solution de dibase forte de concentration C_b est donnée par la relation : $\boxed{\text{pH} = 14 + \log 2C_b}$

4) Méthode générale de résolution des problèmes de pH.

Il existe six étapes suivantes :

- Faire l'équation de dissociation (totale ou partielle) ;
- Faire l'inventaire des espèces chimiques (ions, molécules) présentes dans la solution.
- Utiliser la valeur du pH
- Exprimer le produit ionique de l'eau

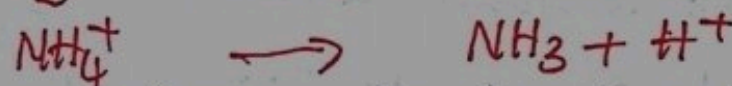
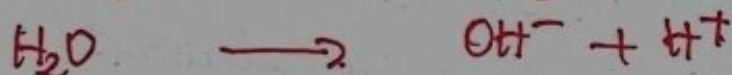
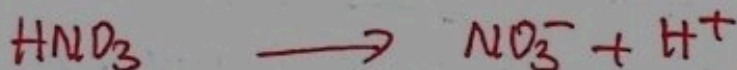
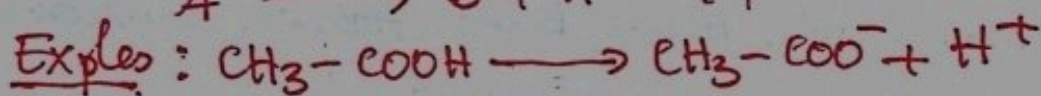
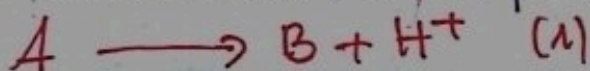
- Écrire la relation d'électroneutralité
- Écrire l'équation de conservation de la matière puis faire les approximations légitimes qui consistent à négliger la concentration de certaines espèces chimiques devant celle des autres.

III ACIDES FAIBLES ET BASES FAIBLES :

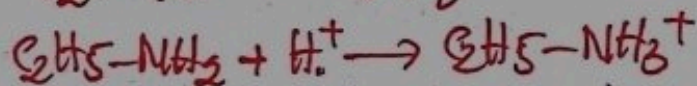
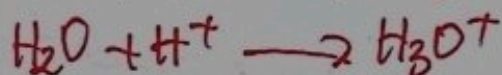
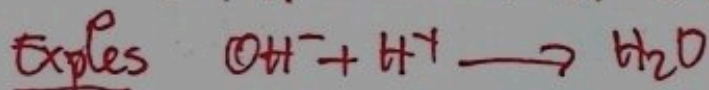
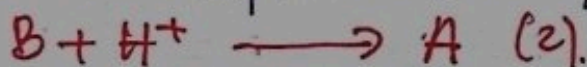
COUPLE ACIDE-BASE

1) Définition des acides et des bases au sens de (BRONSTED et LOWRY)

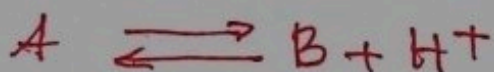
- Un acide A est une espèce chimique (molécule ou ion) susceptible de céder un (ou des) protons.



- Une base B est une espèce chimique (molécule ou ion) susceptible de capter un (ou des) protons.

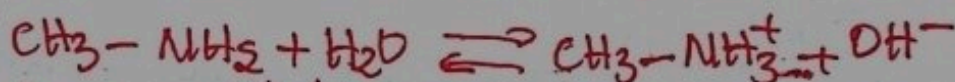
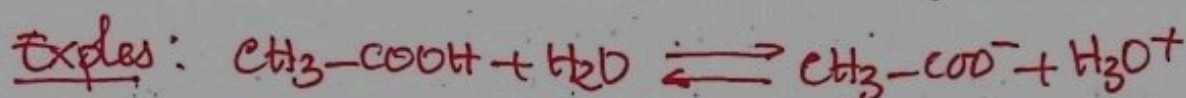


- À toute réaction de perte d'un proton par un acide A correspond une réaction inverse éventuelle de gain d'un proton par l'espèce B en laquelle A s'est transformé. La réaction de transfert entre A et B s'écrit :



L'acide A et la base B définissent un couple acide/base noté couple A/B. A et B sont appelés acide et base conjugués.

- En solution dans l'eau on convient d'écrire
 - pour l'acide $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$
 - pour la base $B + H_3O^+ \rightleftharpoons A + OH^-$



2) Etude quantitative

a). Constante d'acidité, Notion de pK_a d'un couple:

Pour tout couple Acide/Base (A/B) en solution aqueuse tel que: $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$

la molarité des espèces chimiques A, B et H_3O^+ à l'équilibre vérifient la relation: $\frac{[H_3O^+][B]}{[A]} = c_{te}$

Cette constante caractéristique du couple acide/base est appelée constante d'acidité du couple A/B et notée K_a .

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

• K_a est sans dimension.

• K_a est une constante à une ~~donnée~~ température donnée

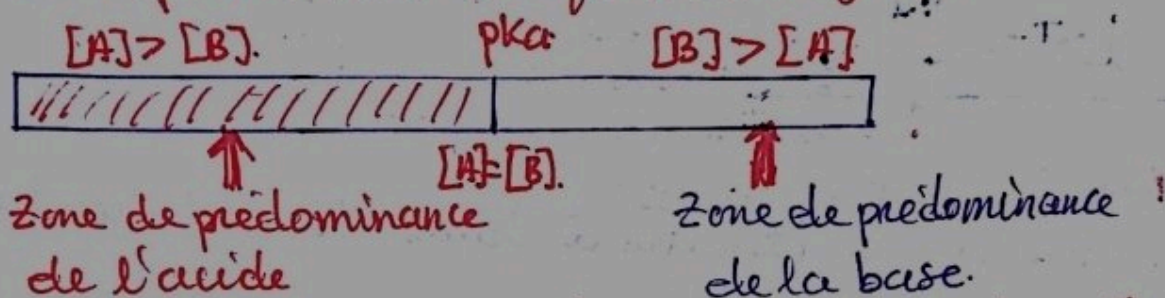
On définit également la constante pK_a

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

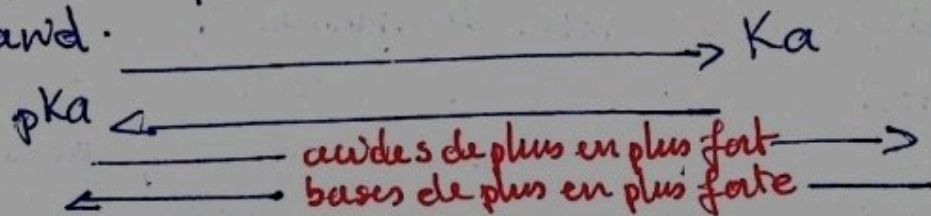
b) Domaine de Prédominance d'un acide et de sa base conjuguée.

- si $pH > pK_a \Rightarrow \log \frac{[B]}{[A]} > 0 \Rightarrow [B] > [A]$: la forme basique prédomine.
- si $pH < pK_a \Rightarrow \log \frac{[B]}{[A]} < 0 \Rightarrow [B] < [A]$: la forme acide prédomine.
- si $pH = pK_a \Rightarrow \log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Rightarrow [A] = [B]$: Les 2 formes sont en quantités égales.



3) Classification des couples acide-base dans l'eau.

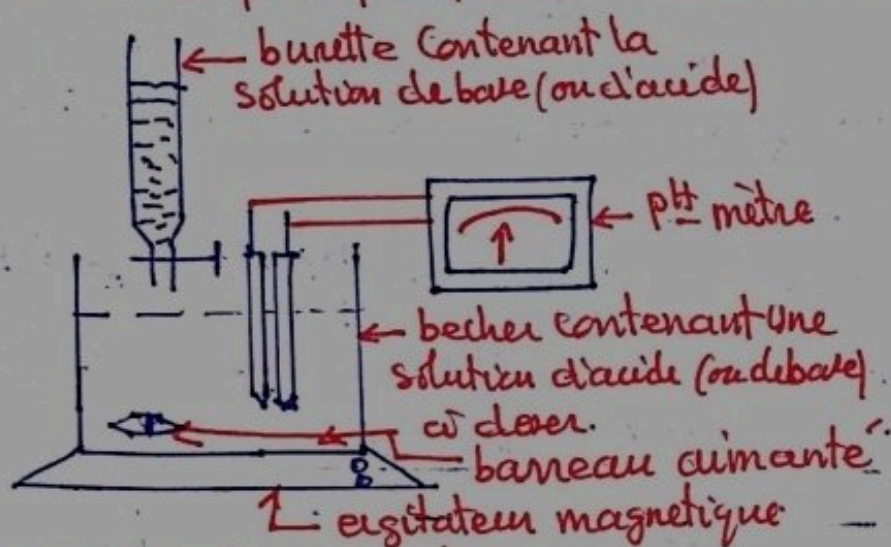
- De deux acides faibles, le plus fort est celui dont la constante d'acidité K_a du couple auquel il appartient est la plus grande. Autrement dit, de deux acides faibles, le plus fort est celui dont le pK_a est le plus petit.
- Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible et inversement.
- De deux bases faibles, la plus forte est celle pour laquelle le K_a du couple auquel elle appartient est la plus petite. Autrement dit, de deux bases faibles, la plus forte est celle pour laquelle le pK_a du couple auquel elle appartient est le plus grand.



IV Réaction entre un acide fort et une base forte

1) Réaction entre un monoacide fort et une monobase forte

1-1) Dispositif expérimental du dosage acido-basique

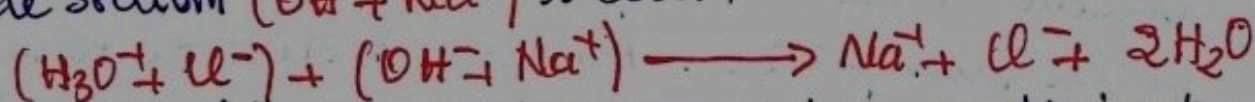


1-2) Mode opératoire

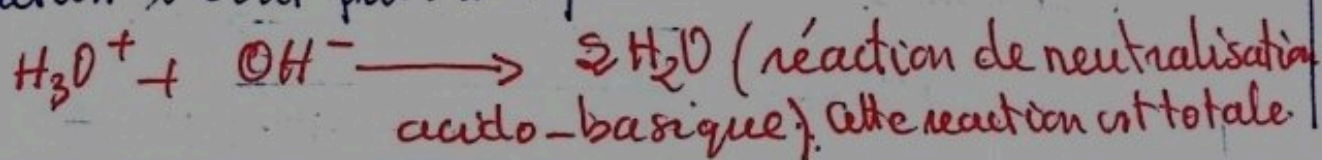
- Etalonner le pH-mètre à l'aide d'une solution tampon de pH connu.
- Verser progressivement la solution contenue dans la burette, dans la solution de bêcher.
- agiter avant chaque mesure de pH pour rendre le mélange bien homogène.
- Lire le pH sur l'appareil pour chaque volume versé et dresser le tableau des mesures.

1-3) Réaction acide-base

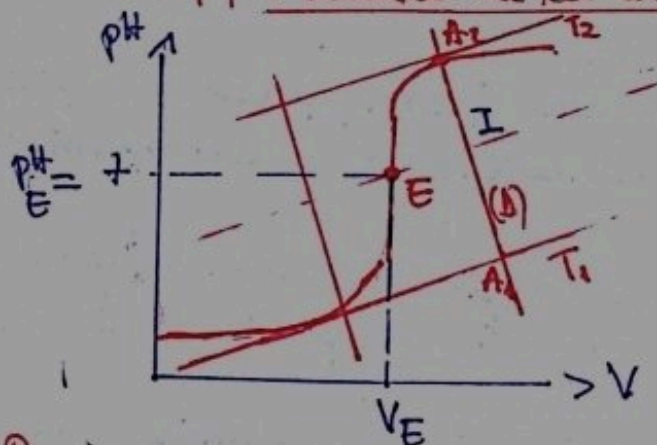
L'équation de la réaction entre une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) et une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{OH}^- + \text{Na}^+$) s'écrit :



Les ions chlorures Cl^- et sodium Na^+ ne participent pas à la réaction chimique. L'équation-bilan de la réaction s'écrit plus simplement :



1-4) l'allure de la courbe de dosage.



Remarques

- Le virage d'un indicateur coloré approprié permet de déterminer l'équivalence lors d'un dosage acide-base. Le point équivalent (E) est déterminé par la méthode des tangentes.
- Le pH à l'équivalence lors du dosage acide fort-base forte est égal à 7 à 25°C : la solution à l'équivalence ($n_a = n_b$) est neutre.

2) Equivalence acido-basique

Lors d'une réaction entre une solution d'HCl et une solution de soude (NaOH), on dit qu'il y a équivalence acido-basique lorsque le nombre n_A d'ions H_3O^+ apportés par la solution acide est égal au nombre n_B d'ions OH^- apportés par la solution basique : $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$

- Dans le cas d'un monoacide on a : $n_{H_3O^+} = C_a \cdot V_a$ avec C_a = Concentration de l'acide et V_a = Volume d'acide.
- Dans le cas d'une monobase on a : $n_{OH^-} = C_b \cdot V_b$ avec C_b = Concentration de la base et V_b = Volume de la base.

$$n_{H_3O^+} = n_{OH^-} \Leftrightarrow \boxed{C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b}$$

• Généralisation : Pour un acide libérant n_a molécules H_3O^+ par mole et neutralisé par une base, libérant n_b mole d'ions OH^- par mole on a : $n_a C_a V_a = n_b C_b V_b$.

3) Determination du point d'équivalence

Méthode des tangentes Parallèles

- On trace deux tangentes T_1 et T_2 parallèles passant par les zones de forte concavité et enveloppant la courbe.
- On trace ensuite une droite (D) orthogonale à ces deux tangentes. : Soient A_1 et A_2 les points d'intersection de (D) avec les tangentes T_1 et T_2 .
- La droite parallèle à T_1 et T_2 et passant par le milieu de I du segment $A_1 A_2$ coupe la partie de forte variation de pH de la courbe en un point E qui est le **point équivalent**.
- NB La concentration des ions spectateurs Cl^- et Na^+ sont calculés par : $[Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$, $[Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$

V Réactions: Acide faible - base forte

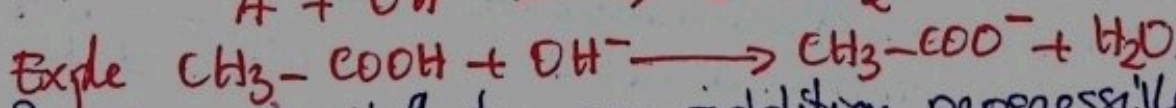
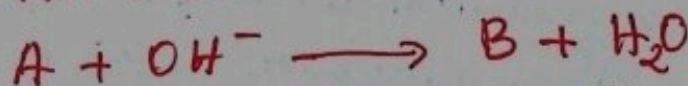
- Acide fort - base faible

- Solution tampon

1) Réaction entre acide faible et une base forte

1-1) Réaction acide faible - base forte

- La réaction entre un monoacide faible et une monobase forte est une réaction quasi-totale. L'équation bilan s'écrit : $AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$ ou

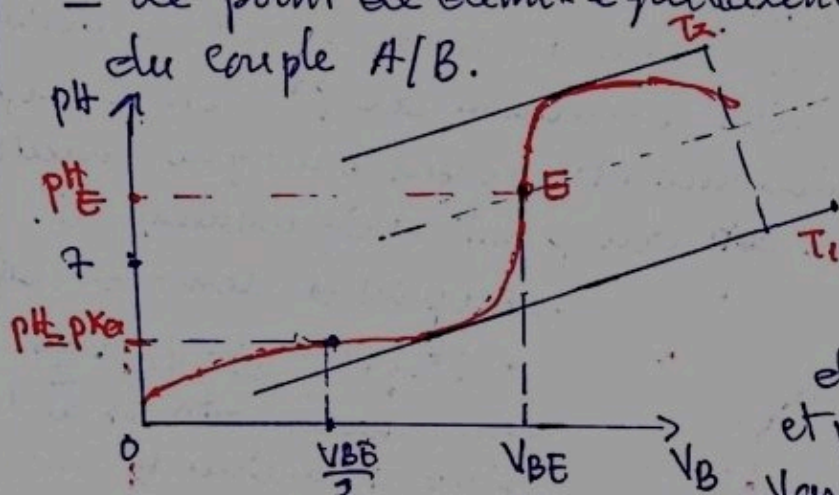


- Le dosage s'effectue par addition progressive d'une quantité n_{OH^-} de monobase forte à une quantité n_A de monoacide faible. L'équivalence est atteinte lorsque $n_{acide} = n_{base} \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_B$.

1-2) Courbe de Variation du pH

La Courbe de Variation du pH d'une solution d'acide faible ($\text{CH}_3\text{-COOH}$ par exemple) en fonction du volume de base forte (NaOH par exemple) versé est croissante et présente deux points d'inflexion :

- Le point d'équivalence dont le $\text{pH} > 7$.
- Le point de demi-équivalence dont le $\text{pH} = \text{pK}_a$ du couple A/B.



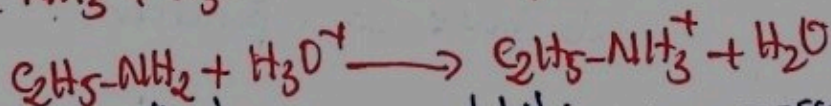
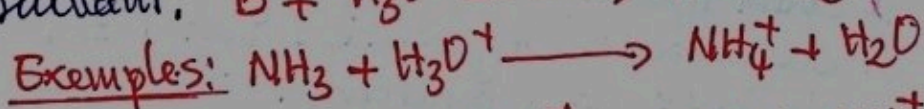
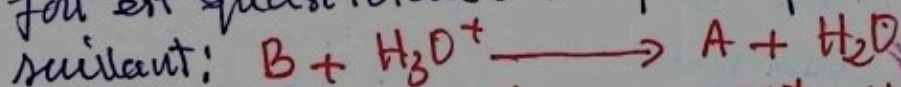
- L'allure de la courbe de dosage est caractérisée par une très faible variation de pH autour du point de demi-équivalence et par une brusque variation de pH autour

du point d'équivalence E. Il est déterminé par la méthode des tangentes.

- Au point de demi-équivalence : $\text{pH} = \text{pK}_a$ et $V_B = \frac{V_{BB}}{2}$.

2) Réaction entre une monobase faible et un monoacide fort.

- La réaction entre une monobase faible et un monoacide fort est quasi totale et s'exprime par l'équation-bilan suivant :

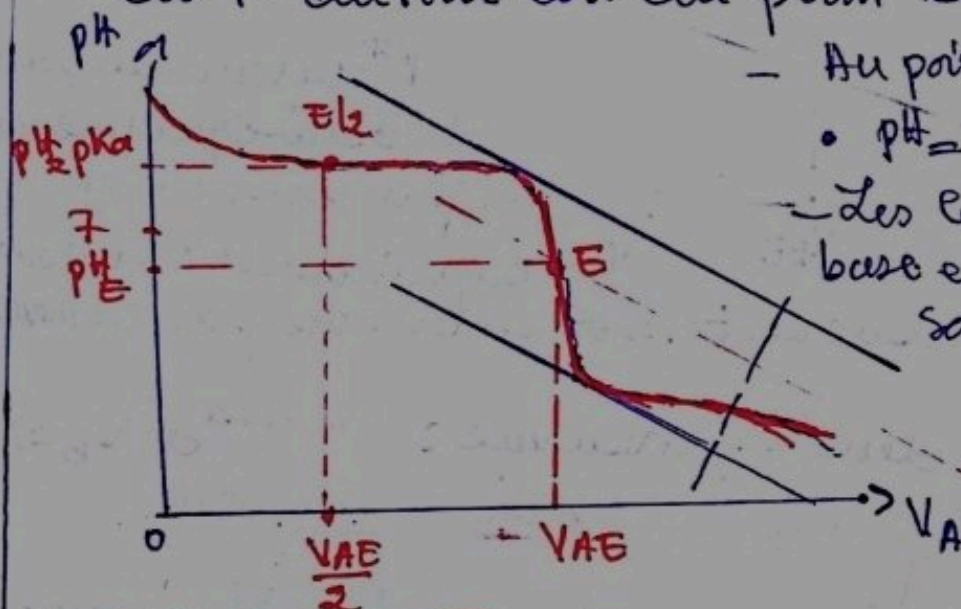


• Le dosage s'effectue par addition progressive d'une quantité $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_a V_a$ d'acide fort à une quantité $n_b = C_b V_b$ de monobase faible.

L'équivalence est atteinte lorsque : $C_a V_a = C_b V_b$

La Courbe de Variation de pH d'une solution de monobase faible (NH_3 par exemple) en fonction du Volume d'acide fort (HCl par exemple) versé est croissante et présente deux points d'inflexion.

- le point d'équivalence dont le $pH < 7$
- le point de demi-équivalence dont le $pH = pK_a$ du couple A/B.
- L'allure de la courbe de dosage est caractérisée par une très faible variation de pH autour du point de demi-équivalence et par une brusque variation du pH autour ~~du~~ du point d'équivalence E.



- Au point de demi-équivalence
 - $pH = pK_a$ et $V_A = \frac{V_{AE}}{2}$
- Les concentrations de la base et de l'acide conjugué sont égales $[B] = [A]$.

3) Solution Tampon.

1) Définition Une solution tampon est une solution constituée d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée. Son $pH = pK_a$ du couple acide-base correspondant.

2) Propriétés

Le pH d'une solution tampon :

- varie faiblement lors de l'addition d'une quantité modérée d'acide fort.
- varie faiblement lors de l'addition d'une quantité modérée de base forte.
- ne varie pas lors d'une dilution modérée.

- 3) Préparations: Pour préparer une solution tampon de $pH = pK_a$ du couple A/B :
- On fait réagir une solution d'acide faible avec une solution de base forte jusqu'à la demi-équivalence.
 - On fait réagir une solution de base faible avec une solution d'acide fort jusqu'à la demi-équivalence.
 - On mélange un acide faible A avec une solution de sa base conjuguée B en quantité équimolaire.