

Matière en transformation

Chapitre 3 La transformation chimique (1^{ère} partie) : généralités et applications

I – Présentation générale

La chimie : le monde entre 10^{-10} et 10^{-8} m.

Domaines de la chimie fondamentale : structure et transformation

- les objets de la chimie (atomes ions molécules), les écritures de formules, les règles de stabilité.
- Les transformations chimiques, qui consistent en des modifications au niveau des nuages électroniques externes.

La réaction chimique : elle modélise toute transformation observée dont nous sommes convaincus de la nature chimique. Elle peut être vue en tant qu'interprétation (« c'est A qui a réagi avec B pour donner C ») de la transformation observée (« un précipité s'est formé lorsque j'ai mélangé ces deux solutions »)

L'équation de la réaction : elle permet de visualiser la réaction envisagée, on y trouve notamment la stoechiométrie de la réaction, c'est-à-dire les proportions dans lesquelles les réactifs doivent réagir entre eux. On associe volontiers à l'équation de réaction un tableau d'avancement faisant intervenir les quantités effectivement mise en œuvre lors de la réalisation de la transformation.

Caractéristiques de la transformation chimique

Une fois les notions précédentes bien assimilées, nous pouvons commencer à nous poser des questions concrètes :

- Cette transformation, elle fonctionne ?
- Comment fonctionne cette transformation ?

Ces questions peuvent être précisées si nous maîtrisons certaines grandeurs :

- Cette transformation est-elle totale ou limitée ? (le réactif limitant est-il, ou non, entièrement consommé ?)
- Cette transformation est-elle toujours « instantanée » ? Que vaut la vitesse de la réaction proposée ?
- Cette transformation se développe-t-elle en une ou plusieurs étapes ?
- ...

Et enfin :

- Sur quels paramètres puis-je travailler pour améliorer ma transformation, c'est-à-dire la rendre rapide, totale, respectueuse de l'environnement et des ressources ?

II Une transformation chimique a obligatoirement une durée...

... Et pour estimer la durée d'une réaction chimique, nous réalisons expérimentalement des suivis cinétiques, c'est-à-dire des mesures qui nous permettront de caractériser la durée de la réaction ainsi que sa vitesse.

1) Suivis cinétiques (2 TP)

Par conductimétrie, voir séance... $x(t)$ proportionnel à $\sigma(t)$, seuls les produits de la réaction sont des ions.

Par spectrophotométrie, voir séance... Dans un des cas, $A(t)$ proportionnelle à la concentration d'un réactif, d'où une expression $x = f(A)$ un peu plus lourde.

2) Réactions lentes, facteurs cinétiques : présentation

a) Introduction

Suite au TP de suivi cinétique par conductimétrie, nous pouvons conclure sans ambiguïté : la transformation de chlorure de tertiobutyle en tertibutanol a demandé une certaine durée (quelques minutes à température ambiante).

Cette première expérience nous permet donc de considérer le temps comme un paramètre éventuellement important, voire même fondamental lors de l'étude d'une transformation chimique.

Notons toutefois que cela dépend de la catégorie de réaction chimique considérée, ainsi que de la notion, assez relative, de ce que nous décidons d'appeler « réaction lente » :

- Les réactions acide-base en solution aqueuse, consistant en un échange d'ion H^+ entre une espèce donneuse d' H^+ (l'acide) et une espèce accepteuse d' H^+ (la base), sont très rapides et leur durée sera toujours négligée. Nous considérerons que l'état final d'une réaction acide-base est toujours atteint instantanément.
- Les réactions de la chimie organique (l'hydrolyse de Me_3CCl en est une) sont en général lentes, du fait qu'elles nécessitent souvent que les réactifs s'approchent les uns des autres de manière très précise, ce qui n'est pas forcément compatible avec une agitation aléatoire (« thermique ») de ces réactifs.
- Les réactions d'oxydo-réduction, donnant lieu à un échange d'électrons entre une espèce donneuse d'électrons (le réducteur) et une espèce accepteuse d'électrons (l'oxydant), peuvent être lentes ou rapides.

b) Le temps de demi-réaction

Définition : le temps de $1/2$ réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction parvienne à la moitié de sa valeur finale.

Intérêt : la connaissance de $t_{1/2}$ permet d'avoir une idée claire de la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation étudiée.

En effet, certaines évolutions de l'avancement de la réaction montrent que, lorsque l'on approche de x_{max} , la réaction devient souvent très lente et que l'on peut attendre longtemps pour passer, par exemple, de $x = 0,99 \cdot x_{max}$ à $x = x_{max}$.

Voir par exemple le graphe $x = f(t)$ à 0°C de notre premier suivi cinétique : l'état final de la transformation n'a jamais été atteint, mais $t_{1/2}$ était manifestement accessible.

Proposer une valeur du « temps de réaction » n'est donc pas forcément très significatif.

Indiquer la valeur de $t_{1/2}$ est beaucoup plus clair.

- méthodes de détermination de $t_{1/2}$: Exploitation à partir des courbes expérimentales tracées en TP (selon le TP réalisé) où de l'allure de courbes quelconques.

- choix d'une méthode de suivi d'une transformation selon la valeur de $t_{1/2}$: suivant la valeur de $t_{1/2}$, il faut choisir une méthode de mesure (des concentrations des espèces formées ou consommées par exemple) qui soit rapide par rapport à la transformation étudiée, il faut que le temps de réponse de la méthode de mesure soit très inférieur à $t_{1/2}$. *Discussion*

(voir l'annexe 2 : « suivi des réactions rapides »)

c) Les paramètres qui influencent la vitesse d'une réaction (les facteurs cinétiques)

Il s'agit d'une séance d'expériences présentées par le professeur permettant de mettre en évidence un ensemble de résultats. Les élèves disposent d'une feuille de suivi sur laquelle ils doivent proposer descriptions, équations des réactions, interprétations des observations, commentaires et conclusions.

α – introduction : film (réaction oscillante)

Un film d'introduction montre bien qu'une évolution chimique peut avoir un caractère temporel mesurable et que, par ailleurs elle peut s'avérer complexe. Ce que l'on observe n'est nullement une transformation faisant des sortes d'aller-retour, il y a évolution en permanence dans le sens de formation des produits, mais selon des chemins qui varient...

β – Première série d'expériences

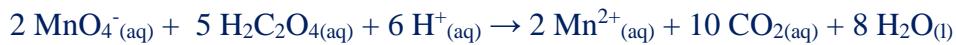
Nous proposons ici quelques expériences mettant en évidence le déroulement lent de certaines transformations chimiques ainsi que les paramètres influençant la vitesse d'une réaction.

Les deux expériences proposées, en plus de mettre en évidence la lenteur des transformations, permettent de dégager deux premiers facteurs cinétiques : la température et la concentration (initiale) des réactifs.

Facteurs cinétiques (fiche élève) :

1- *Influence de la température*

Nous considérons l'oxydation de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide :



Dans trois bêchers, simultanément (à une même date t_0), on mélange les réactifs dans les mêmes proportions et aux mêmes concentrations. Dans le bêcher n° 1, la température est d'environ 0°C , dans le bêcher n°2, environ 20°C , dans le n°3, environ 50°C .

- Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction des deux couples Ox / Red mis en jeu.
- Observer l'évolution de la transformation dans chaque bêcher, commenter, conclure.

2- *Influence de la concentration en réactif*

Dismutation des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide.



Dans trois bêchers on a réalisé à la même date les mélanges suivants :

- **Bêcher n°1** : 50 mL d'une solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 5 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} + 0 mL d'eau déminéralisée.
- **Bêcher n°2** : 40 mL d'une solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 5 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} + 10 mL d'eau déminéralisée.
- **Bêcher n°3** : 30 mL d'une solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 5 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} + 20 mL d'eau déminéralisée.

- Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction des deux couples Ox / Red mis en jeu.
- Observer l'évolution de la transformation dans chaque bêcher, commenter, conclure.

Conclusions (attendues sur CRTP)

Les transformations chimiques ne sont donc pas instantanées (elles ne peuvent pas l'être si on commence à réfléchir un peu...), le système chimique évolue sur une certaine durée avant d'atteindre son état final. La durée d'une transformation peut s'avérer facilement mesurable (si manifestement elle est de l'ordre de quelques secondes ou quelques minutes, ...)

Température et concentration des réactifs sont, en général, des facteurs cinétiques :

Si T augmente, la vitesse de la réaction chimique augmente (la transformation se réalise plus rapidement)

si $c_{réac}$ augmente, la vitesse de la réaction chimique augmente... (en général).

Il existe d'autres facteurs cinétiques, par exemple :

- la surface de contact (voir TP suivi sapo CCM) entre les réactifs
- **l'apport d'un catalyseur.**

γ – Deuxième série d'expériences (catalyse)

définition d'un catalyseur : un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans l'équation de la réaction.

(il participe à la réaction, se fixe aux réactifs pour améliorer l'efficacité des chocs entre espèces, pour fragiliser certaines liaisons, mais il y a forcément une phase de la transformation au cours de laquelle il est restitué tel qu'il était au départ)

Un catalyseur permet donc d'atteindre plus rapidement l'état final de la transformation, mais ne peut aucunement modifier cet état. (l'effet du catalyseur est le même pour la réaction directe et la réaction inverse)

Version 2 : Un catalyseur est un composé qui provoque l'accélération d'un processus réactionnel, qui permet d'augmenter la vitesse de réaction. Grace au catalyseur, on atteint l'état final plus vite, mais on ne modifie pas cet état final. Une catalyse est sans effet sur l'équilibre thermodynamique d'une réaction.

Elle provoque un abaissement de la barrière d'énergie (d'activation) à franchir, l'effet obtenu étant le même dans les deux sens, pour la réaction directe et la réaction inverse. (c'est pourquoi l'état d'équilibre n'est pas modifié)

Cette modification d' E_a s'accompagne donc d'une modification du mécanisme réactionnel (en particulier du nombre d'étapes). Théoriquement, le nouveau processus réactionnel prévoit la restitution du catalyseur qui peut donc être introduit dans le milieu réactionnel en très petite quantité.

La réaction catalysée demande globalement moins d'énergie, le chemin réactionnel (le mécanisme) a été modifié. Ex : au lieu d'une seule étape difficile sans catalyseur, on a plusieurs étapes, aucune d'entre elles n'étant difficile. Le catalyseur se fixe sur un des réactifs et modifie la structure de sorte que l'accrochage de l'autre réactif est plus facile (la présence du catalyseur accroché fragilise certaines liaisons, ainsi les chocs sont plus facilement efficaces)... Puis, à la fin, le catalyseur est décroché, souvent au cours de la constitution de la structure finale d'un des produits.

Remarques: -La catalyse est un processus très important dans l'industrie.
-On dit parfois "catalyse positive" (présence d'un catalyseur) et "catalyse négative" (présence d'un inhibiteur).

Nous allons présenter les trois grandes familles de catalyses:

- La catalyse homogène;
 - la catalyse hétérogène;
 - la catalyse enzymatique.

Catalyse homogène

Le catalyseur, les réactifs, les produits constituent une seule phase. Tout ce qui est extérieur à cette phase (par exemple les parois du réacteur) est sans influence sur la réaction. Nous citerons trois exemples :

- Réaction en phase gazeuse
ex : $2 O_{3(g)} \rightarrow 3 O_{2(g)}$ catalysée par $Cl_{2(g)}$
 - Catalyse acide-base (phase liquide)
ex: hydrolyse d'ester, mutarotation du glucose, ...
 - Catalyse rédox (*le potentiel rédox du couple du catalyseur est intermédiaire entre les potentiels rédox des couples des espèces de la réaction, voir AP*)

Expérience : décomposition du tartrate double de Na et K par H₂O₂ catalysée par les ions Co²⁺ (roses). L'expérience est réussie si on voit réapparaître le rose de Co²⁺ en fin d'expérience (restitution du catalyseur).

Catalyse hétérogène

Le catalyseur et les réactifs constituent des phases différentes. Le cas le plus courant est celui de réactions entre gaz catalysées par un solide ou un liquide. La réaction se fera à la frontière entre les deux phases, à l'interface (gaz-solide, gaz-liquide).

Expérience : SEA chloroforme sur toluène catalysée par AlCl_3 solide.

Supplément à propos des réactions avançant en catalyse hétérogène (nous considérons une réaction entre gaz catalysée par un solide)

Facteurs influençant la vitesse de la réaction : -la concentration en espèces gazeuses sur le solide
-la surface spécifique du solide (maximum, bien sur)

Mécanisme des réactions gaz-solide (Langnir 1916)

le processus peut être décomposé en cinq étapes (5 séries de comportements)

- a) diffusion des réactifs sur le catalyseur
 - b) adsorption sur le catalyseur
 - c) interaction en surface des réactifs adsorbés
 - d) désorption des produits
 - e) diffusion des produits

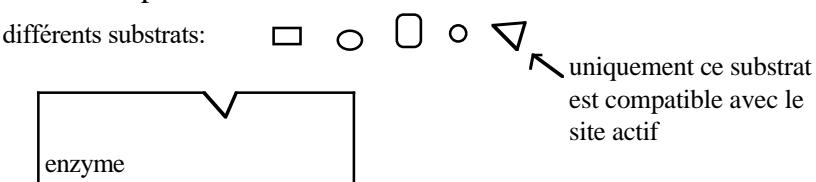
a) et e) correspondent à des processus physiques (de déplacement de molécule).
b), c) et d) correspondent à des processus chimiques

Comment ça marche ? Disons pour simplifier que les réactifs sont faciles à dissocier une fois adsorbés, physiquement... Langnir a étudié les phénomènes d'adsorption plus quantitativement, pour les relier aux pressions des gaz présents et donc éventuellement à des expressions de vitesses.

Catalyse enzymatique

Des réactions chimiques (dans les systèmes vivants en particulier) sont catalysées par des enzymes. Les enzymes sont des macromolécules qui possèdent un point particulier : le site actif. Sur ce site actif le substrat vient se fixer puis se transformer (soit directement, soit par réaction avec une autre substance).

Le mécanisme est intermédiaire entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. On peut en faire la représentation suivante:



Caractéristique d'une telle catalyse:

- spécificité importante ;
- effet cinétique considérable (v est multipliée par 10^{11} à 10^{12})

Le substrat est maintenu à la surface de l'enzyme et la molécule S ainsi fixée est activée (réagit mieux). Il y a activation mais aussi orientation (selon la façon dont la molécule de substrat se fixe)

Expérience : décomposition de H_2O_2 par la catalase (enzyme présent dans le navet)

Annexe : diversité des méthodes de suivi des réactions chimiques

Il nous a semblé évident que pour suivre le déroulement au cours du temps d'une transformation chimique, il fallait procéder à une série de dosages directs d'un produit ou d'un réactif de la réaction et d'exploiter les résultats obtenus (tracé de courbes de quantités de matières en fonction du temps, par exemple).

En fait si l'objectif est toujours d'accéder à des valeurs de concentrations de réactifs ou de produits sans perturber le déroulement de la réaction, les méthodes de détermination sont très variées.

- méthode directe: prélever à intervalles de temps réguliers un volume négligeable du milieu réactionnel et en effectuer un titrage instantané. Ceci convient pour des réactions lentes. On peut éventuellement tremper le système avant de procéder au dosage.

- méthode indirecte: mesurer à des instants donnés dans le milieu réactionnel une grandeur directement reliée à la concentration de réactifs ou de produits.

- | | |
|-------------------------------------|---|
| -pouvoir rotatoire de la solution ; | -absorbance (à longueur d'onde choisie) ; |
| -pH ; | - pression totale d'un mélange gazeux ; |
| -indice de réfraction ; | -conductivité électrique ; |
| - absorbance ; | |

Annexe 3 : suivi de réactions rapides

Une réaction rapide est une réaction se faisant en moins d'une seconde, et ça peut aller jusqu'à des durées très courtes (10^{-9} s). Ce sont par exemple les réactions faisant intervenir des espèces transitoires, des intermédiaires réactionnels (radicaux, carbocations,...).

On comprend aisément que les méthodes classiques d'accès aux valeurs de concentrations ne sont plus utilisables. Il existe donc des techniques spécifiques aux mesures de concentrations au cours de réactions rapides.

Avant les mesures, on essaie d'augmenter le temps de réaction, on diminue la température. Ce choix n'est toutefois pas toujours possible, en particulier dans le cas de réaction biologiques (et c'est justement dans ce domaine que les études cinétiques sont les plus intéressantes).

techniques	$t_{1/2}$ (s)
conventionnelle	$10^3 \rightarrow 1$
écoulement continu ou stoppé	$1 \rightarrow 10^{-3}$
radiolyse flash ou pulsée	$1 \rightarrow 10^{-6}$
RMN	$1 \rightarrow 10^{-5}$
RPE	$10^{-4} \rightarrow 10^{-9}$
saut de pression	$1 \rightarrow 10^{-5}$
saut de température	$1 \rightarrow 10^{-6}$
fluorescence	$10^{-6} \rightarrow 10^{-9}$

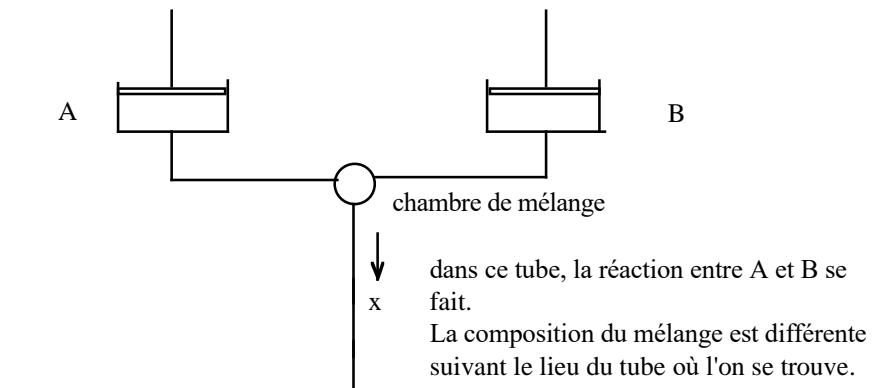
Parmi ces méthodes, il y a:

- 1) les méthodes de perturbations;
- 2) les méthodes de compétitions.

Pour 1), on a un système en équilibre, on le perturbe et on étudie comment il retourne à l'équilibre (il relaxe).

Pour 2), Il y a un phénomène physique qui va faire évoluer le système suivant un mécanisme qui va entrer en compétition avec le mécanisme chimique. On fait des comparaisons,... On peut remonter à la constante d'équilibre.

Méthodes d'écoulement (flow methods, 1923)



$$-\frac{d[A]}{dx} = \frac{-d[A]}{dt} \frac{dx}{dt} \quad (\frac{dx}{dt} \text{ est la vitesse du flux en } m \cdot s^{-1} \text{ par exemple})$$

On a:

Si on fait une observation à 1 cm de la chambre, cette observation équivaut à un temps de réaction de $\frac{10^{-2}}{10} = 10^{-3} s$

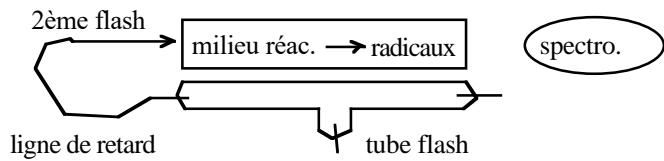
On peut utiliser un écoulement continu ou stoppé (avec un barrage quelque part).

Limites de la méthode:

- turbulences, écoulement non continu, viscosité variable,...Problèmes!
- En phase gazeuse, impossible d'obtenir un écoulement rapide à basse pression.
- On est obligé de disposer de quantités importantes de réactifs.

Flash photolyse et radiolyse pulsée

Flash photolyse (Worish et Porter années 50-60): c'est une technique d'analyse des radicaux libres formés grâce à un flash UV. L'analyse se fait par absorption (spectro.).



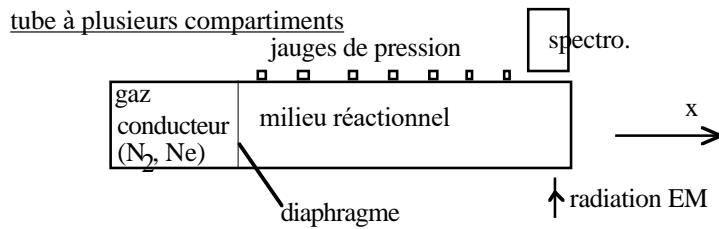
Il faut déclencher le 2^{ème} flash quand le taux de radicaux est assez important et à différents instants après le premier flash. La durée d'un flash est d'environ 100 μ s.

Radiolyse pulsée: on remplace le flash UV par une radiation ionisante (ex: source de rayons X).

RPE-RMN

Ces techniques permettent de mesurer rapidement des vitesses d'échanges de protons.

Tubes à onde de choc



On fait augmenter la pression et à un moment, le gaz va être projeté à très grande vitesse dans le milieu réactionnel ($v > v_{son}$). Il se produit une compression adiabatique, la température peut augmenter de 5000 K en une microseconde. On mesure alors P en différents points du tube, on en déduit T et on peut ainsi connaître le profil thermique en fonction de la position, on peut remonter à la cinétique... (c'est une technique bien adaptée pour des réactions du genre auto oxydation, décompositions en phases gazeuse).

Technique des faisceaux moléculaires

Deux faisceaux moléculaires issus de deux fours se rencontrent au niveau d'un détecteur. On étudie les collisions (chocs élastiques, inélastiques entre réactifs), la réaction est vraiment bimoléculaire, cette technique est très propre, très pure.

Evidemment on travaille à pression très faible.

Techniques de relaxation chimique

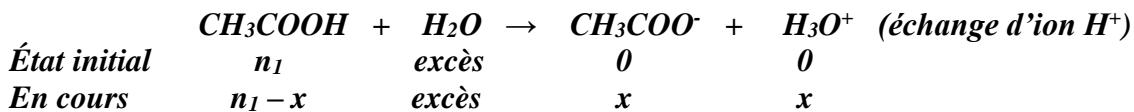
Le système évolue vers l'équilibre et est perturbé par une intervention soudaine (augmentation de P, de T, chocs, ...), il est donc placé hors de l'équilibre. Alors il relaxe, revient vers un nouvel état d'équilibre. On étudie cette relaxation (on trace une courbe de relaxation). A partir de la mesure de τ , le temps de relaxation, on déduit k la constante de vitesse de la réaction.

III La transformation chimique n'est pas forcément totale

1) Qu'est-ce que cela signifie ?

Tout simplement que lorsque l'état final de la transformation est atteint, le réactif limitant n'a pas été entièrement consommé.

Exemple :



Etat final 1 0 excès n_1 n_1
(la réaction est totale, le réactif limitant est entièrement consommé, $x_{final} = x_{max} = n_1$)

Etat final 2 $n_1 - x_f$ excès x_f x_f
(la réaction est limitée, il reste du réactif limitant, $x_f < x_{max}$)

« **état final** » : les quantités de matière des espèces liées par la réaction étudiée ne changent plus, restent constantes, plus aucune évolution n'est décelable à notre échelle : l'avancement de la réaction devenu constant, peut être noté x_f .

« **réactif limitant pas entièrement consommé** » : l'avancement n'atteint pas sa valeur maximum x_{max} , $x_f < x_{max}$

Nous allons mettre en œuvre des transformations chimiques :

- Connaissant les quantités apportées de chaque réactif ainsi que la réaction chimique envisagée, nous pourrons prévoir par calcul la valeur de x_{max} .
- Puis nous réaliserons des mesures permettant de caractériser l'état final, afin de déterminer la valeur de x_f .
- Enfin nous comparerons x_f et x_{max} .

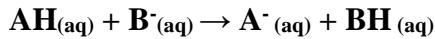
Si $x_f = x_{max}$, la réaction est totale et si $x_f < x_{max}$, la réaction est limitée.

Limitée par quoi ? Nous finirons bien par l'expliquer...

Une remarque : nous réaliserons souvent dans ce cadre des tableaux d'avancements en travaillant avec des concentrations au lieu de quantités de matière, nous manipulerons donc la grandeur x/V_{sol} plutôt que la grandeur x (Voir exemple détaillé pendant la séance).

2) L'exemple des réactions acide-base :

Ce sont les réactions qui consistent en un échange d'ion H^+ .
En solution aqueuse, l'équation générale est donc :



(on voit bien que AH a perdu un H^+ pour devenir A^- et que B^- a gagné un H^+ pour devenir BH)

Ce sont des réactions toujours très rapides dans l'eau, ce qui nous permet de considérer que l'état final est atteint instantanément, dès la mise en présence des réactifs. Les questions de cinétique chimique ne nous préoccupent donc pas lors de l'étude des réactions acide-base en solution aqueuse.

a) Présentation

- Espèce chimique acide (ci-dessus, c'est AH) : donneuse d' H^+
- espèce chimique basique (ci-dessus, c'est B^-) : accepteuse d' H^+
- Couples acide/base :

Le couple d'espèces AH/A^- est appelé couple acide/base, on passe de l'une à l'autre et inversement par perte (acide \rightarrow base) ou gain (base \rightarrow acide) d' H^+ .

Exemples célèbres : H_2O/HO^- H_3O^+/H_2O CH_3COOH/CH_3COO^- HCl/Cl^-

Remarque : ampholyte, amphotère : espèce qui peut jouer les deux rôles, acide ou base, selon les réactifs auxquels elle est confrontée. Le plus célèbre des ampholytes (la plus célèbre des espèces amphotères) : H_2O (acide du couple H_2O/HO^- et base du couple H_3O^+/H_2O).

Donc :

- Si l'on apporte une espèce acide AH en solution aqueuse, on peut envisager une réaction ac-b avec H_2O (qui jouera le rôle de base) avec formation d'ion H_3O^+
 - Si l'on apporte une espèce basique A^- en solution aqueuse, on peut envisager une réaction ac-b avec H_2O (qui jouera le rôle d'acide) avec formation d'ion HO^-
- (écriture des équations de réaction)
- Une solution aqueuse acide est donc riche en ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$
 - Une solution aqueuse basique est donc riche en ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$

b) Le pH des solutions aqueuses

Présentation

Le pH est une grandeur qui permet d'indiquer si un milieu est acide ou basique. Pour les solutions aqueuses à 25 °C, un $pH < 7$ caractérise une solution acide, un $pH > 7$ une solution basique et un $pH = 7$ une solution neutre. L'eau pure est neutre.

Que trouve-t-on derrière cette notion apparemment simple et accessible ?

Les milieux acides et basiques

Adaptions à notre cadre (la chimie) les trois termes présentés dans le titre.

“milieu” *les solutions aqueuses*

“acide” *ça pique !... Mais ce n'est qu'un point de vue macroscopique.*

Pour le point de vue du chimiste, nous avons déjà bien avancé : les espèces chimiques responsables de l'acidité d'un milieu – on les appellera désormais les espèces acides ou les acides - ont une propriété commune, elles ont facilement tendance à libérer un ion H^+ . On peut donc les noter AH et considérer qu'elles peuvent se transformer en A^- . Mais attention, pour qu'un acide libère son H^+ , il faut qu'il ait en face une espèce susceptible de fixer ce H^+ : une base.

Il se trouve que l'ion H^+ est très soluble dans l'eau, parce qu'il se fixe facilement sur la molécule H_2O pour former $H_3O^{(aq)}$ l'**ion oxonium**. Dans ces conditions, l'eau (solvant) a joué le rôle de base.

Et justement, le pH est justement défini en lien étroit avec la concentration en ions oxonium :

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

(les touches « log » et « 10^x » sont disponibles sur la calculatrice, donc pas de souci)

- “*basique*”

cette notion se définit en opposition à la précédente. Une espèce chimique est basique si elle a facilement tendance à raccrocher un ion H^+ . On peut la noter B^- et considérer alors qu'elle peut se transformer en BH en fixant H^+ .

Une solution aqueuse basique contient donc très peu d'ions $H^{+}_{(aq)}$ (ou $H_3O^{+}_{(aq)}$) car ils ont été fixés par l'espèce basique qui a été apportée dans cette solution.

D'où proviennent les H^+ fixés par B^- (on supposera que B^- est la seule espèce apportée dans l'eau) ?

D'ions H_3O^+ initialement présents dans la solution, mais aussi, pourquoi pas, de l'eau qui joue le rôle d'acide, cède des H^+ et devient HO^- (ion hydroxyde).

- Conséquence

Dans une solution aqueuse acide, il y a plus d'ions oxonium que d'ions hydroxyde.

Dans une solution aqueuse basique, il y a plus d'ions hydroxyde que d'ions oxonium.

L'ion hydroxyde HO^- est en quelque sorte le représentant de la basicité en solution aqueuse, l'ion oxonium H_3O^+ celui de l'acidité...

- **L'eau pure**

Le pH de l'eau (à 25 °C) vaut 7. Il y a donc des ions $H_3O^{+(aq)}$ dans l'eau pure à la concentration $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Il y a donc autant d' $HO^{-}_{(aq)}$ afin que l'eau pure ait son statut de milieu neutre d'un point de vue acido-basique (et d'un point de vue électrique...).

Mais d'où viennent les ions de l'eau pure et pourquoi sont-ils présents à cette concentration ?

c) Les réactions des acides avec l'eau

TP « mesures du pH de solutions aqueuses acides »

Nous disposons de solutions aqueuses acides, c'est à dire de solutions dans lesquelles nous avons apporté une espèce acide à une concentration connue.

La concentration est la même pour toutes les solutions : $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et vous pourrez fabriquer des solutions diluées à partir de la solution disponible.

Les espèces acides apportées (toutes entièrement dissoutes) :

HCl pour une première série de mesures du pH de solutions d'acide chlorhydrique de concentrations $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (disponible), 10^{-3} et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (à préparer).

CH₃COOH pour une deuxième série de mesures du pH de solutions d'acide chlorhydrique de concentrations $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (disponible), 10^{-3} et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (à préparer).

S'il y a réaction chimique ce sera une réaction acide-base entre l'espèce apportée et l'eau, une réaction rapide, telle que l'état final de la transformation est atteint quasiment instantanément.

- Nous mesurons le pH de toutes ces solutions (nous procédons nous-mêmes à des dilutions pour obtenir les solutions de plus faibles concentrations)
- Les résultats sont discutés par rapport aux réactions attendues et à la concentration en ions oxonium attendue.
- Il faut conclure quant à la nature (totale ou limitée) de chaque transformation mise en œuvre.

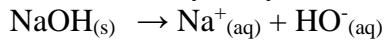
Nous pouvons maintenant tenter une interprétation du pH de l'eau pure (répétition du texte déjà présenté ci-dessus) : Le pH de l'eau (à 25 °C) vaut 7. Il y a donc des ions $H_3O^{+(aq)}$ dans l'eau pure à la concentration $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Il y a donc autant d' $HO^{-}_{(aq)}$ afin que l'eau pure ait son statut de milieu neutre d'un point de vue acido-basique (et d'un point de vue électrique...).

D'où viennent les ions de l'eau pure et pourquoi sont-ils présents à cette concentration ?

d) Parenthèse : le produit ionique de l'eau (**corrigé**)

Préliminaire : pH de solutions de soude

La soude ou hydroxyde de sodium $\text{NaOH}_{(s)}$ se dissout totalement dans l'eau selon la réaction :



Ainsi, une solution de soude de concentration c sera une solution de $(\text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{HO}^{-}_{(aq)})$ dans laquelle $[\text{Na}^{+}] = [\text{HO}^{-}] = c$

Le pH de quelques solutions de soude a été mesuré et les valeurs sont présentées dans le tableau ci-dessous :

$c (\text{mol.L}^{-1})$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
pH	12	11	10

Quelle réaction pouvait-on envisager entre HO^{-} et H_2O ?



Mais alors d'où proviennent les H_3O^{+} détectés (d'après les valeurs du pH) ?

Il y en avait déjà dans l'eau avant apport des $\text{HO}^{-}_{(aq)}$ de la soude ?

Comment interpréter la valeur $\text{pH} = 7$ dans l'eau pure (à 25 °C) ?

2 $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ → $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$ + $\text{HO}^{-}_{(aq)}$ avec obtention à l'équilibre de 10^{-7} mol.L⁻¹ d' H_3O^{+} et 10^{-7} mol.L⁻¹ d'ions HO^{-} . Nous avons donc affaire à une réaction très limitée puisque la concentration d' H_2O dans H_2O vaut environ 56 mol.L⁻¹...

Un point commun à toutes ces solutions (les trois solutions de soude et l'eau pure) ?

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

On généralise ?

Oui ! Dans toutes solutions aqueuses à une température donnée, le produit des valeurs des concentrations en ions oxonium et en ions hydroxyde prend une valeur constante notée K_e et appelée constante d'autoprotolyse de l'eau (on dit aussi produit ionique de l'eau).

$$\text{A } 25^\circ\text{C, } K_e = [\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{HO}^{-}] = 10^{-14}$$

K_e est sans unité (ce point sera commenté ultérieurement).

e) Les réactions des bases avec l'eau (TP, 2^{ème} série de mesures)

Mesures du pH de solutions d'ammoniaque $\text{NH}_3_{(aq)}$

NH_3 est la base du couple $\text{NH}_4^{+}/\text{NH}_3$

Réaction envisagée entre $\text{NH}_3_{(aq)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$?

Mesure de pH ?

La réaction est-elle totale ?

Suppléments : mesures de pH de solutions de $\text{NH}_4^{+}_{(aq)}$

f) Conclusions : acides et bases forts ou faibles

Dans toutes les réactions considérées au a), l'acide ou la base apportée est largement le réactif limitant (l'eau solvant étant l'autre réactif).

Si les mesures nous permettent de constater qu'il a été entièrement consommé, c'est à dire que sa concentration finale $x_f/V = x_{max}/V$, la réaction est dite **totale** et la flèche symbolisant la transformation sera une **simple flèche** ("→") de gauche à droite. L'acide (ou la base) est alors qualifié de **fort** (en solution aqueuse).

Si les mesures mènent à $x_f/V < x_{max}/V$, la réaction est dite **limitée**, l'acide (ou la base) est qualifié de **faible** et c'est une **double flèche** ("⇄") qui symbolise la transformation.

Cette double flèche est un symbole tout à fait intéressant, qui explique que la réaction est limitée parce qu'un équilibre a été atteint entre la réaction envisagée et la réaction inverse se faisant à la même vitesse.

Donc :

Acide fort :

totalement dissocié dans l'eau ; réaction totale avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$; $\text{pH} = -\log c_A$; dans une solution d'acide fort de concentration c_A , $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_A$.

Acide faible :

partiellement dissocié dans l'eau ; réaction limitée avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$; $\text{pH} > -\log c_A$; dans une solution d'un acide fort de concentration c_A , $[\text{H}_3\text{O}^+] < c_A$.

Base forte :

réaction totale avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$; $\text{pH} = 14 + \log c_B$; dans une solution de base forte de concentration c_B , $[\text{HO}^-] = c_B$.

Base faible :

réaction limitée avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$; $\text{pH} < 14 + \log c_B$; dans une solution de base faible de concentration c_B , $[\text{HO}^-] < c_B$.

g) Nouvelle avancée

Il y a donc des acides (ou des bases) forts et faibles dans l'eau.

Il y a donc des réactions limitées, mais la valeur de leur avancement final par rapport à l'avancement maximal prévu (la valeur du taux d'avancement) n'est pas constante.

Nous avons expliqué le caractère limité d'une réaction chimique en décrivant l'état final comme le résultat d'un équilibre (entre réactions directe et inverse).

Nous pensons que l'on peut associer à chaque réaction chimique une valeur caractéristique de son équilibre.

L'état d'équilibre final d'une réaction chimique peut être rapproché de l'équilibre obtenu sur une balance romaine ou une balance Roberval, dans lesquelles toutes les masses sont initialement du même côté de la balance : l'équilibre s'obtient en prélevant une masse précise du côté « initial » et en la positionnant tout aussi précisément de l'autre côté, selon un rapport prévisible.

Pour notre équilibre chimique, nous envisageons donc qu'un quotient des quantités (concentrations) de produits et de réactifs à l'équilibre aura une valeur constante à l'équilibre d'une réaction donnée.

i. Comment avons-nous eu cette idée ?

En remarquant la valeur constante $K_e = 10^{-14}$ associée à l'état d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)} + \text{HO}^{-}_{(aq)}$.

Cet équilibre s'établit dans toutes les solutions aqueuses, dans toutes les solutions aqueuses (à 25 °C) nous pouvons écrire $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14}$.

Ceci concerne toutes les solutions aqueuses, mais cela ne caractérise qu'une seule réaction...

Toutes les réactions chimiques sont-elles caractérisées par une valeur constante caractéristique de l'équilibre ?

La réponse est oui et la grandeur est appelée constante d'équilibre.

ii. Quotient réactionnel, constante d'équilibre d'une réaction

Présentation dans le cadre de réactions en solution aqueuse et pour des espèces dissoutes (ne concerne pas les espèces non dissoutes et le solvant) :

*Pour une transformation donnée : $a A_{(aq)} + b B_{(aq)} \rightleftharpoons c C_{(aq)} + d D_{(aq)}$,
Q_r est un nombre sans dimension, qui dépend de la température et qui s'exprime sous la forme suivante :*

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

avec [A] nombre sans unité (sans dimension) ayant la valeur de la concentration en A (en mol.L⁻¹), idem pour [B], [C] et [D].

Pour l'eau (solvant) ou pour toute espèce non dissoute constituant une phase à part, on attribuera la valeur 1 dans l'expression du Q_r

Pour une réaction du type : $a A_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons b B_{(aq)} + c C_{(aq)}$, on aura :

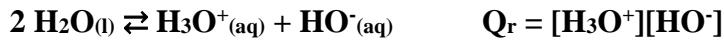
$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a}$$

*C'est Q_{r, eq}, la valeur du Q_r à l'équilibre, qui a une valeur constante, quelles que soient les concentrations initiales, cette valeur dépend de la nature du système chimique et de la température. On l'appelle alors : **CONSTANTE D'ÉQUILIBRE***

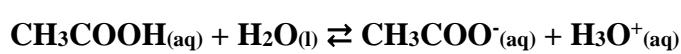
Et on la note : K

(K est sans unité, on le rappelle)

Exemples :

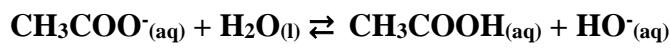


A l'équilibre, $Q_r,_{eq} = K_e = 10^{-14}$ (à 25 °C)



$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

A l'équilibre $Q_r,_{eq} = K_{A1} = 10^{-5}$

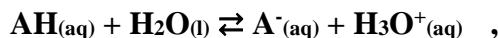


$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$A l'équilibre, Q_r,_{eq} = \frac{K_e}{K_{A1}} = 10^{-9}$$

ii. Vérifications à l'aide des résultats expérimentaux

Nous allons traiter la question dans le cadre de réactions d'acides avec l'eau du type



pour lesquelles, on le rappelle, la constante est notée K_A et s'appelle constante d'acidité du couple AH/A^-

Nous avons mesuré le pH de solutions d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ et d'ions ammonium $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ donnant des réactions limitées avec l'eau

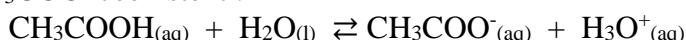
Rappel des résultats attendus :

Espèce apportée/concentration	$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
$\text{NH}_4^+_{(aq)}$	5,6	6,1	6,5
$\text{NH}_3_{(aq)}$	10,6	10,1	9,6
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	3,4	3,9	4,4
$\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(aq)}$	8,4	7,9	7,4

- Nous considérons le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ pour le pH de solutions d'acide éthanoïque ou d'ion éthanoate (mesures).
- Nous considérons le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ pour le pH de solutions d'ammonium ou d'ammoniaque (données).

L'objectif est de dégager de ces résultats le caractère constant du $Q_r,_{eq}$ associé à une réaction chimique impliquant la coexistence à l'équilibre des deux espèces du couple acide/base :

- La réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau menant à un équilibre dans lequel CH_3COOH et CH_3COO^- coexistent :



- La réaction de l'ion ammonium avec l'eau menant à un équilibre pour lequel NH_4^+ et NH_3 coexistent : $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$

Remarque :

Notons qu'une solution à l'équilibre dans laquelle coexistent un acide et sa base conjuguée peut être indifféremment le résultat d'une réaction initiale entre l'acide du couple et l'eau ou entre la base du couple et l'eau.

C'est pourquoi, si nous mettons en œuvre une réaction (1) : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$, à l'équilibre de cette réaction, nous serons aussi à l'équilibre de toutes les réactions acide-base possible entre les espèces présentes : celle de l'eau ($2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$), la réaction (2) : $A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$, etc.

Partant des résultats de valeurs de pH de solutions de $AH_{(aq)}$ ou de $A^-_{(aq)}$, nous choisissons de les exploiter pour caractériser uniquement l'équilibre de la réaction de type (1). Dans les solutions de $AH_{(aq)}$ cela nous semble normal puisqu'il s'agit de la réaction que nous attendions, dans les solutions de $A^-_{(aq)}$, c'est un peu moins évident, mais comme du $AH_{(aq)}$ se forme par réaction entre $A^-_{(aq)}$ et $H_2O_{(l)}$, nous pouvons envisager qu'une réaction entre ces $AH_{(aq)}$ désormais présents dans la solution et le solvant $H_2O_{(l)}$ va elle aussi atteindre son équilibre.

Dans toutes les solutions de AH ou A^- , nous caractériserons l'état d'équilibre de la réaction $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$, que cette réaction soit la principale réaction (dans les solutions de $AH_{(aq)}$) ou une réaction marginale (dans les solutions de $A^-_{(aq)}$)

Pour chacune des deux réactions considérées, la valeur du pH à l'équilibre nous permet, sans doute à l'aide d'un tableau d'avancement, de déterminer les valeurs des concentrations de chaque espèce à l'équilibre, puis de valider si cela nous mène à une valeur constante du Q_r , quelle que soit les concentrations initiales.

iv. Conclusions, définitions, généralisation (K_A , pK_A , K_e , K^0)

La constante d'acidité, une constante d'équilibre particulière :

Le K_A d'un couple AH/A^- : valeur à l'équilibre du quotient réactionnel caractéristique de la réaction de l'acide du couple avec H_2O solvant.

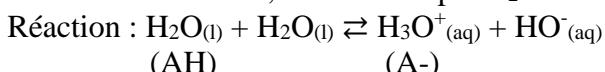
Autrement dit, pour la réaction : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$, (1)

K_A est la valeur à l'équilibre du Q_r de cette réaction :

$$K_A = \frac{\left[\overset{\circ}{\underset{éq}{\underset{|}{A}^-} \right] \left[\overset{\circ}{\underset{éq}{\underset{|}{H}_3O^+}} \right]}{\left[AH \right]_{éq}}$$

Dans toute solution dans laquelle on a apporté AH ou A^- , ce quotient s'établit à la valeur K_A constante, qui ne dépend que de la température.

Une autre constante célèbre, celle du couple H_2O/HO^- :



C'est la réaction d'autoprotolyse de l'eau, $K_A = K_e = 10^{-14} = \left[\overset{\circ}{\underset{éq}{\underset{|}{H}_3O^+}} \right] \left[\overset{\circ}{\underset{éq}{\underset{|}{HO}^-}} \right]$

Cette relation peut être considérée et utilisée dans **toutes** les solutions aqueuses !

v. Remarques (toutes sont importantes !)

- La notion de constante d'équilibre est absolument générale. A toute réaction on peut associer un quotient réactionnel qui prendra une valeur constante caractéristique K à l'équilibre de la réaction. L'appellation « constante d'acidité » et la notation K_A sont exclusivement réservées aux réactions de type (1).
- Plus K_A est petite, plus la réaction est limitée, plus l'acide est faible (et plus la base est forte, puisque si la réaction directe est très limitée, cela implique que la réaction inverse est peu limitée).
- Si K_A devient très grande, la réaction peut aisément être considérée comme totale (et même l'être réellement pour les très grandes valeurs)
- On travaille volontiers avec $pK_A = -\log K_A$:

$$K_A = \frac{\overset{\circ}{\text{A}}^- \underset{\text{éq}}{\parallel} \overset{\circ}{\text{H}_3\text{O}}^+ \underset{\text{éq}}{\parallel}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \quad \text{relation (1)}$$

$$\text{devient alors : } \text{pH} = pK_A + \log\left(\frac{\overset{\circ}{\text{A}}^- \underset{\text{éq}}{\parallel}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) \quad \text{relation (2)}$$

Ainsi, plus le pK_A du couple est petit, plus l'acide du couple est fort et la base du couple faible, et inversement.

- La relation (2) peut être utilisée sous la forme d'un diagramme de prédominance. Ce diagramme est un axe horizontal gradué en valeurs de pH sur lequel est repéré la valeur du pK_A du couple acide base qui nous intéresse.

Si dans le milieu considéré (qui peut contenir d'autres espèces que $\text{AH}_{(aq)}$ et $\text{A}^-_{(aq)}$) le pH est inférieur au pK_A du couple AH / A^- , alors, d'après la relation (2), $\log\left(\frac{\overset{\circ}{\text{A}}^- \underset{\text{éq}}{\parallel}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) < 0$

Ainsi, d'après les propriétés de la fonction log, $\frac{\overset{\circ}{\text{A}}^- \underset{\text{éq}}{\parallel}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} < 1$, soit $[\text{AH}]_{\text{éq}} > [\text{A}^-]_{\text{éq}}$, ce qui se dit : « $\text{AH}_{(aq)}$ prédomine sur $\text{A}^-_{(aq)}$ »

Inversement, si $\text{pH} > pK_A$, On se trouve dans le domaine de prédominance de $\text{A}^-_{(aq)}$ (par rapport à $\text{AH}_{(aq)}$)

Si $\text{pH} = pK_A$, alors $[\text{AH}]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}}$

- Exemples de couples célèbres (valeurs à 298 K)

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$:	$K_A = 1$	$pK_A = 0$ (à démontrer)
$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	$K_A = 10^{-14}$	$pK_A = 14$ (à démontrer)
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$:	$K_A = 2 \cdot 10^{-5}$	$pK_A = 4,8$
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$		$pK_A = 9,2$

Et aussi :

Acides forts

HCl/Cl^-	$pK_A = -7$
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$	$pK_A = -2$
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	$pK_A = 2$

Bases fortes

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	$pK_A = 16$
$\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$	

Donc :

- acides faibles : $0 < pK_A < 14$
- acides forts : $pK_A < 0$
- bases fortes : $pK_A > 14$

DONC :

En solution aqueuse, l'espèce la plus acide effectivement présente est l'ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^{+(\text{aq})}$ (tout acide plus fort aura réagi entièrement avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$).

En solution aqueuse, l'espèce la plus basique effectivement présente est l'ion hydroxyde $\text{HO}^{-(\text{aq})}$ (toute base plus forte aura réagi entièrement avec $\text{H}_2\text{O}_{(\text{solvant})}$).

On dit donc que l'eau (solvant) nivelle la force des acides et des bases...

3) Mais à quoi sert K ?

- Connaitre le K d'une réaction, permet de se faire une idée de la possibilité de celle-ci.
- Ainsi, lorsque dans un milieu donné plusieurs réactions sont envisageables, on choisira pour simplifier (on fait donc une approximation) de ne considérer que celle qui est caractérisée par une valeur de K nettement supérieure aux autres.
- Connaître le K_A d'un couple acide/base, c'est-à-dire la constante d'équilibre de la réaction de l'acide de ce couple avec l'eau solvant, permet de situer ce couple dans un classement des acides et des bases forts ou faibles.
- Mieux : si dans un milieu donné on a apporté plusieurs acides et plusieurs bases, on simplifiera l'étude en considérant uniquement la réaction acide-base dont la constante d'équilibre est la plus grande (voir b.), c'est-à-dire la réaction entre l'espèce la plus acide initialement présente (apportée) et l'espèce la plus basique initialement présente, c'est-à-dire entre l'acide du couple de plus petit pK_A et la base du couple de plus grand pK_A . Exemple de calcul à partir d'un mélange $\text{NH}_3_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$.
- A quoi sert le pK_A ? Voir c. et d. avec en plus un lien direct avec le pH (que l'on mesure) et qui nous permet de raisonner rapidement sur la présence ou l'absence d'espèces de couples acide/base dans un milieu donné (par exemple en construisant des diagrammes de prédominance).

4) Applications

a) Réaction totale ?

Réactions de dosage : mise en œuvre de dosages acido-basiques

Si la réaction est considérée comme rapide et totale,
elle peut servir de réaction de support pour un dosage...
... d'une espèce acide par une base ou d'une espèce basique par un acide
dans le cadre de ce chapitre.

Voir TP dosages.

Conclusions, commentaires et suppléments (détaillés en cours) :

- A l'équivalence d'une réaction de dosage acido-basique, il y a un saut de pH.
Déetecter ce saut de pH mène donc à la détermination de l'équivalence (schémas).
- Comment déterminer précisément le point d'équivalence sur la courbe ?
(méthode des tangentes, méthode de la dérivée)
- Justification qualitative de la valeur du pH à l'équivalence d'une réaction de dosage acide-base :
 - Dosage acide fort par base forte ou base forte par acide foert : $\text{pH}_E = 7$
 - Dosage acide faible par base forte : $\text{pH}_E > 7$
 - Dosage base faible par acide fort : $\text{pH}_E < 7$

(discussions)
- Le suivi d'une réaction de dosage acide-base peut aussi se faire par conductimétrie (voir TP)
- La détermination de l'équivalence peut être réalisée à l'aide d'un indicateur coloré :

b) Les indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base, noté InH/In^- , tel que $\text{InH}_{(\text{aq})}$ et $\text{In}^-_{(\text{aq})}$ n'ont pas la même couleur.

Comment ce type d'espèce chimique peut-elle être utilisée pour détecter l'équivalence d'une réaction de dosage ?

Nous savons comment évolue le pH lors d'un dosage à l'aide d'une réaction acide-base : il y a un saut de pH à l'équivalence.

Selon la nature du milieu, c'est-à-dire selon le pH de la solution, l'indicateur se trouve sous une forme prédominante donnée : si le pH est inférieur au pK_A du couple InH/In^- , nous aurons la forme prédominante $\text{InH}_{(\text{aq})}$ (couleur 1), si le pH est supérieur au pK_A du couple InH/In^- , nous aurons la forme prédominante $\text{In}^-_{(\text{aq})}$ (couleur 2).

Et si le pH est proche du pK_A du couple InH/In^- ?

Alors les deux formes sont présentes en quantités voisines et la couleur est un mélange des couleurs des deux formes $\text{InH}_{(\text{aq})}$ et $\text{In}^-_{(\text{aq})}$.

Chaque indicateur coloré est donc caractérisé par ce que l'on appelle sa zone de virage : il s'agit d'un domaine étroit de valeurs de pH pour lesquelles les deux formes sont présentes, ce qui mène donc à une teinte intermédiaire.

Si, à l'équivalence d'une réaction de dosage acide-base, le pH change brutalement et traverse la zone de virage de l'indicateur, on peut détecter l'équivalence par observation du changement de couleur.

L'idéal sera donc de connaître un indicateur dont la zone de virage est entièrement contenue dans le saut de pH observé à l'équivalence.

Encore mieux : si nous sommes capables de prévoir par un calcul la valeur du pH à l'équivalence, il faut alors utiliser un indicateur dont la zone de virage contient cette valeur pH_E .

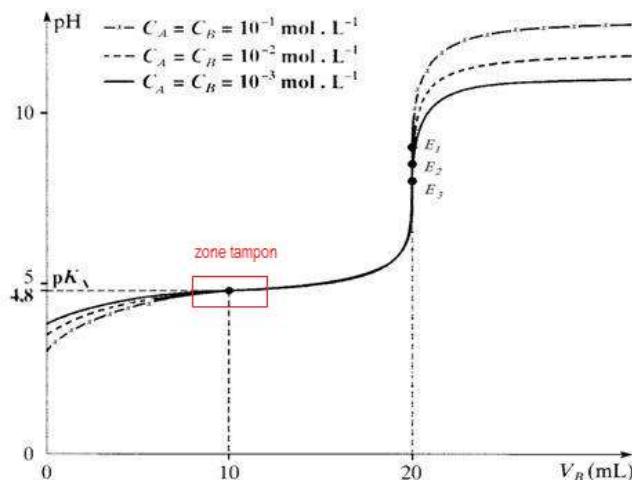
Dans ce cas-là, obtenir la teinte dite sensible, c'est-à-dire un mélange des couleurs de $\text{InH}_{(\text{aq})}$ et de $\text{In}^-_{(\text{aq})}$, indique clairement que nous nous trouvons à l'équivalence.

Zones de virages de quelques indicateurs colorés acido-basiques

rouge de métacrésol	rouge	jaune	1,2-2,8
hélianthe	rouge	jaune	3,1-4,4
bleu de bromocrésol	jaune	bleu	3,8-5,4
rouge de chlorophénol	jaune	rouge	4,8-6,4
rouge de bromophénol	jaune	rouge	5,2-6,8
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0-7,6
rouge neutre	rouge	jaune	6,8-8,0
rouge de crésol	jaune	rouge	7,2-8,8
phénolphthaléine	incolore	rouge violacé	8,2-10,0
jaune d'alizarine R	jaune	rouge	10,0-12,1
carmin d'indigo	bleu	jaune	11,6-14,0

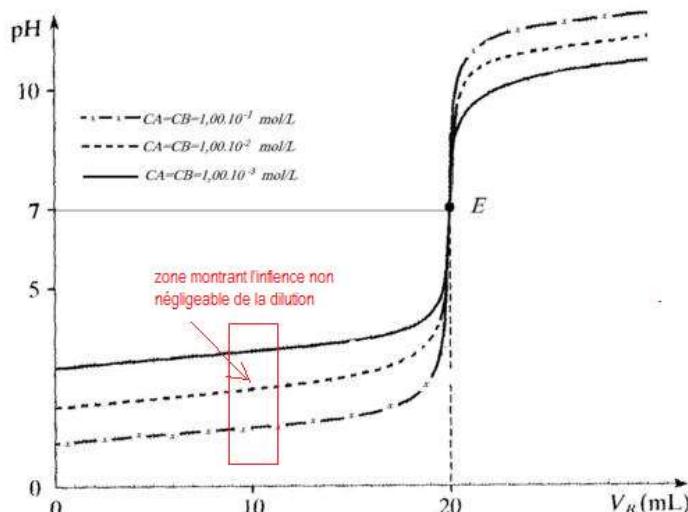
a) Solutions tampons

Zone tampon : si l'on observe la courbe de dosage d'un acide (ou d'une base) faible, on note une zone dans laquelle le pH varie très doucement. Cette zone est appelée zone tampon.



Dans cette zone le pH est très peu sensible aux perturbations : addition d'acide, de base, dilution.

Remarque : cette zone tampon n'existe pas malgré les apparences dans une courbe de dosage d'acide (ou de base) fort(e), le pH y est en particulier très sensible à la dilution (voir ci-dessous).



Solution tampon, définition : mélange d'un acide faible $\text{AH}_{(\text{aq})}$ et de sa base conjuguée $\text{A}^{\text{-}}_{(\text{aq})}$ dans des proportions convenables telles que le pH de la solution sera empêché de varier sensiblement par ajout modéré d'acide fort, de base forte, ou par dilution.

La zone tampon se situe dans l'intervalle $\text{pK}_A - 1 < \text{pH} < \text{pK}_A + 1$

En solution aqueuse, la zone tampon concerne donc exclusivement des pK_A de valeurs situées entre 0 et 14, c'est-à-dire les pK_A de couples acide faible / base faible.

Au cours d'un dosage acido-basique, on atteint la zone tampon lorsque l'on se trouve à la demi-équivalence, c'est à dire lorsque l'on a apporté le réactif titrant en quantité moitié de celle correspondant à l'équivalence. On a donc alors : $V_{\text{versé}} = \frac{V_E}{2}$

Activité « pH sanguin » en DM

Fin du chapitre.

D'autres dosages seront mis en œuvre au cours de l'année scolaire, voir les énoncés de TP correspondants...

Nous pouvons toutefois citer et mettre en œuvre la proposition suivante (sans trop s'éloigner du sujet qui nous a occupés) : « mise en œuvre d'une réaction totale de coloration permettant d'optimiser un dosage par étalonnage spectrophotométrique ».