

Transformations associées à des réactions acido-basiques en solutions aqueuses.

<p><u>Produit ionique de l'eau</u> K_e = constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau :</p>	$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(l)} + \text{HO}^-_{(l)}$ $Q_{r,\text{éq}} = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$
<p>De même que l'on a :</p> $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$	<p>On a :</p> $\text{p}K_e = -\log K_e \quad \text{à } 25^\circ\text{C} : \text{p}K_e = 14$ $K_e = 10^{-\text{p}K_e} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} : K_e = 10^{-14}$
<p><u>Constante d'acidité d'un couple acide/base :</u></p>	$K_A = \frac{[\text{base}]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{acide}]_f}$ <p><i>(on peut mettre (f) ou (éq) mais si vous l'oubliez c'est faux !)</i></p>

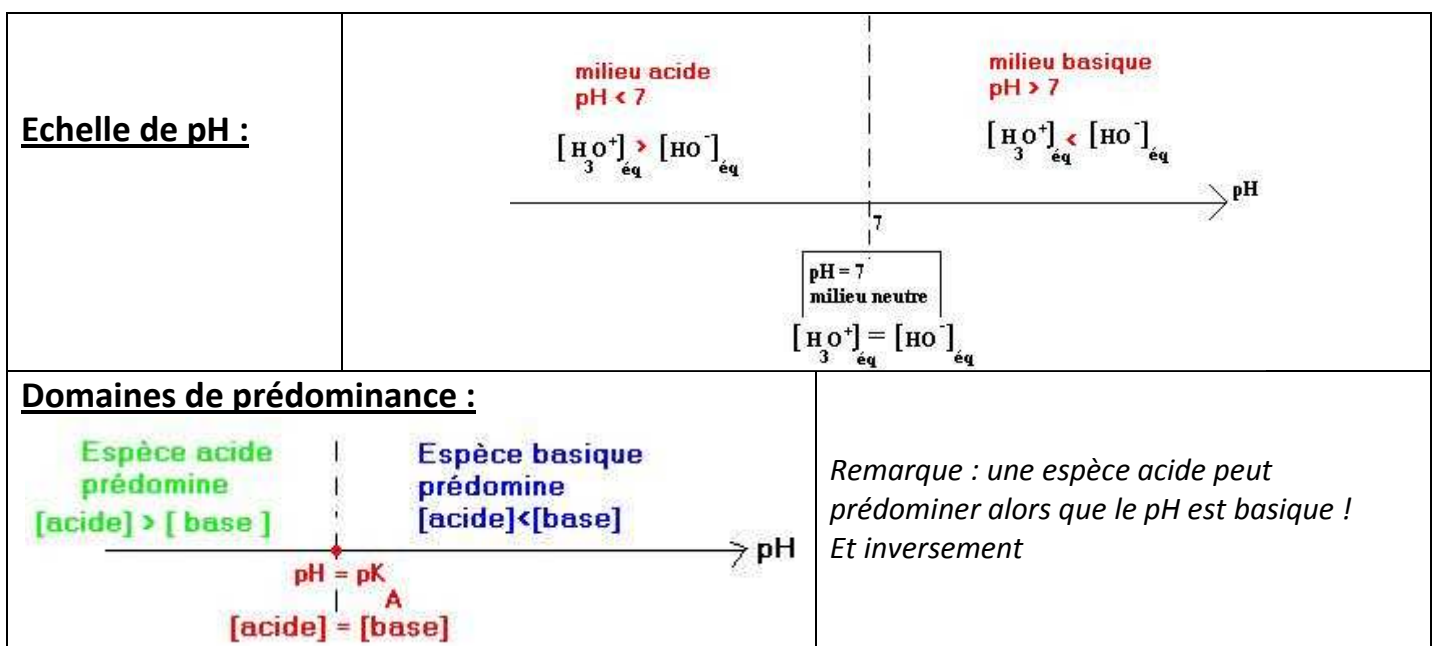
On peut démontrer que : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$

Pour des solutions de aqueuses de bases de mêmes concentrations, plus la constante d'acidité K_A du couple du couple mis en jeu est faible,

- plus le $\text{p}K_A$ est fort
- plus le pH est fort
- plus le taux d'avancement final τ est fort.

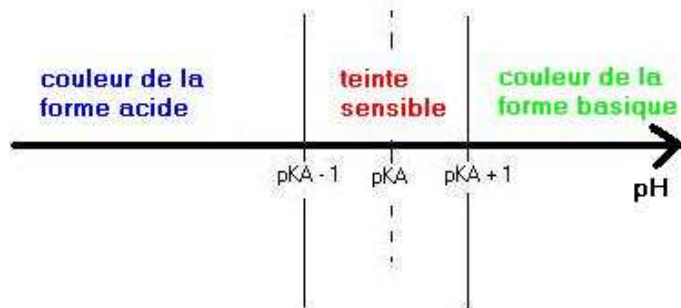
Pour des solutions de aqueuses d'acides de mêmes concentrations, plus la constante d'acidité K_A du couple du couple mis en jeu est fort,

- plus le $\text{p}K_A$ est faible
- plus le pH est faible
- plus le taux d'avancement final τ est fort.



Indicateur coloré :

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont les formes **acide (HInd)** et **basique (Ind⁻)** ont des teintes différentes.



Réactions acido-basiques : Une astuce indispensable sur un exemple :

L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. L'ion hypochlorite ClO^- (constituant actif de l'eau de Javel) est la base conjuguée de l'acide hypochloreux ClOH qui se forme lors de l'ajout d'un acide à de l'eau de Javel. On ajoute quelques gouttes d'eau de Javel diluée à de l'eau du robinet. On a $\text{pH} = 7,5$.

- 1) Calculer le rapport $\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{ClOH}]_{\text{éq}}}$.
- 2) Le dioxyde de carbone de l'air entraîne la formation de l'acide hypochloreux dans l'eau de Javel. Ecrire l'équation de cette réaction et calculer sa constante d'équilibre K .

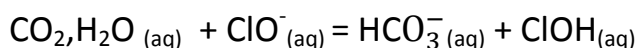
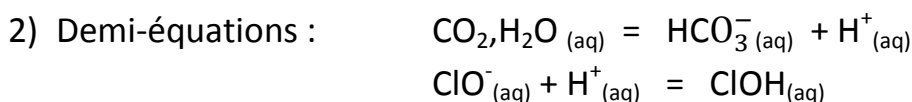
Données : couple ClOH/ClO^- : $\text{pK}_{A1} = 7,3$

Couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$: $\text{pK}_{A2} = 6,4$

$$1) \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]} = \text{pK}_{A1} + \log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{ClOH}]_{\text{éq}}}$$

$$\text{donc : } \log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{ClOH}]_{\text{éq}}} = \text{pH} - \text{pK}_{A1} \Leftrightarrow \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{ClOH}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_{A1}}$$

Application numérique : $\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{ClOH}]_{\text{éq}}} = 10^{7,5 - 7,3} = 1,6$



Constante d'équilibre : $K = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{ClOH}]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} \times [\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}$

Astuce : Il faut faire apparaître les constantes d'acidité de chaque couple. Pour cela multiplier le numérateur et le dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$

$$K_{A1} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{ClOH}]_{\text{éq}}}$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{ClOH}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} \times [\text{ClO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{10^{-6,4}}{10^{-7,3}} = 7,9$$

Titration acido-basique :

Réaliser un titrage acido-basique sert à **déterminer la concentration** de l'acide ou de la base contenu(e) dans une solution, en utilisant une réaction acido-basique appelée **réaction de titrage**. Conditions pour qu'une réaction puisse servir de réaction de titrage :

- Etre rapide
- Etre totale

Définition de l'équivalence :

A l'équivalence, les réactifs ont réagi dans les proportions stœchiométriques de l'équation bilan de la réaction de titrage.

Si la solution titrée est une base :

A l'équivalence

$$n_b \text{ initialement présent} = n_a \text{ versé}$$
$$C_b \times V_b = C_a \times V_E$$

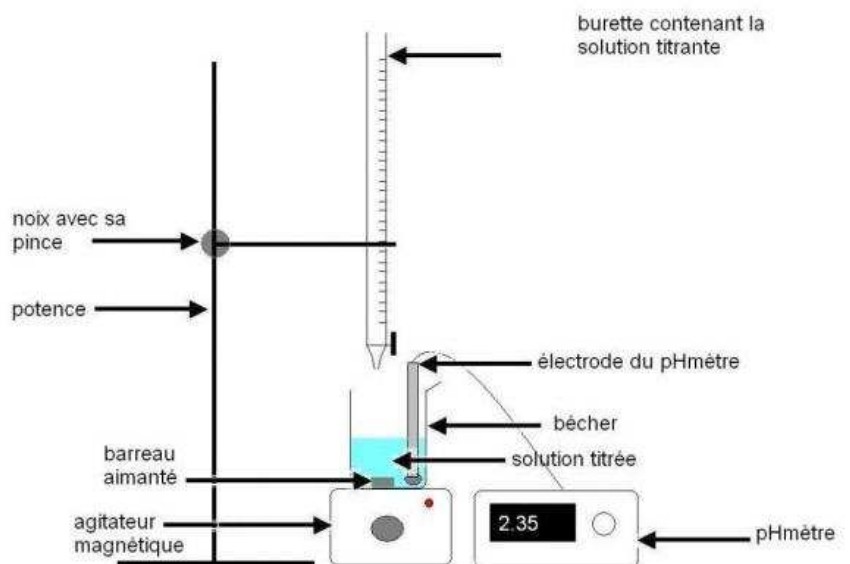
Si la solution titrée est un acide :

A l'équivalence

$$n_a \text{ initialement présent} = n_b \text{ versé}$$
$$C_a \times V_a = C_b \times V_E$$

V_E = volume versé à l'équivalence

Montage pour un dosage pH-métrique.

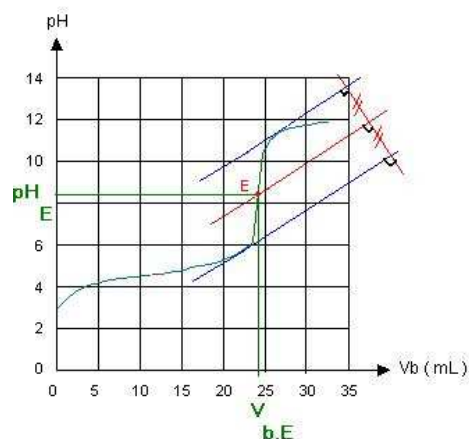


Pour un dosage colorimétrique ne pas dessiner un pH-mètre mais indiquer la présence d'un indicateur coloré.

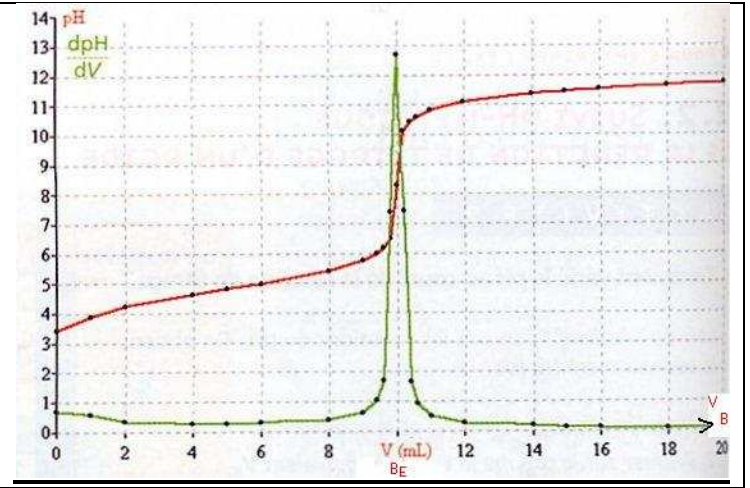
Pour un dosage conductimétrique ne pas dessiner un pH-mètre mais remplacer « pH-mètre » par « conductimètre ».

Remarque : Le rinçage de la burette se fait avec la solution titrante.

Méthode des tangentes pour déterminer le volume équivalent lors d'un dosage pH-métrique :

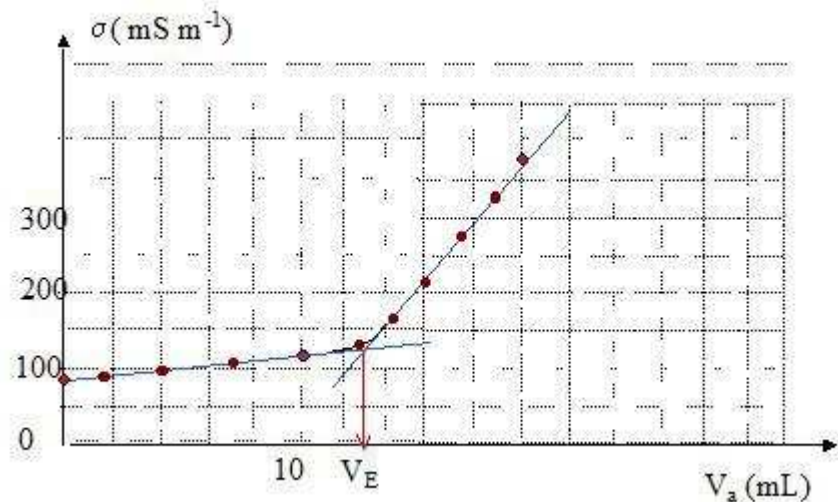


Utilisation de la courbe dérivée :



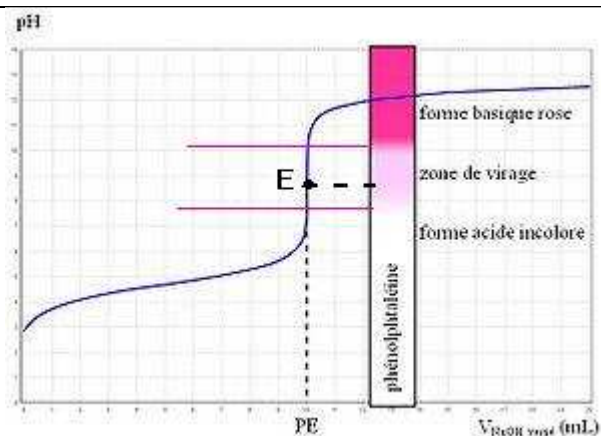
Dosage conductimétrique :

Il faut tracer les tangentes et trouver leur intersection.



Choix d'un indicateur coloré pour un titrage :

Un indicateur coloré convient pour repérer l'équivalence d'un titrage si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.



Exemple

Petit rappel :

Ion oxonium : H_3O^+ (présent par exemple dans l'acide chlorhydrique)

Ion hydroxyde : HO^- (présent par exemple dans la soude = hydroxyde de sodium)