

Chapitre XVIII : *Réactions acido-basiques*

Plan :

| | |
|---|-----------|
| II- Estimation de pH | 2 |
| 1- Mesure expérimentale du pH | 2 |
| <i>a- Electrode de verre et électrode de référence</i> | <i>2</i> |
| <i>b- Précision de la mesure</i> | <i>3</i> |
| 2- Estimation de pH d'une solution acide | 3 |
| <i>a- Acide ou base fort dans l'eau</i> | <i>3</i> |
| <i>b- Acide ou base faible en solution aqueuse</i> | <i>5</i> |
| <i>c- Mélange d'acides ou de bases</i> | <i>8</i> |
| <i>d- Mélange d'acide et de sa base conjuguée faibles (cf. Cours de Terminal)</i> | <i>11</i> |
| <i>e- Solution aqueuse d'un ampholyte</i> | <i>12</i> |
| <i>f- Acide indifférent dans l'eau</i> | <i>14</i> |
| 3- Application de la réaction prépondérante : <i>Solution d'engrais</i> | 14 |

Chapitre XVIII : Réactions acido-basiques

Le but de ce chapitre est de montrer comment il est possible d'estimer le pH d'une solution aqueuse à 0,05 unités de pH près, par des calculs simples issus d'approximations qu'il sera nécessaire de vérifier en appliquant le principe de la *réaction prépondérante*.

II- Estimation de pH

1- Mesure expérimentale du pH

La mesure du pH (ou potentiel Hydrogène) nécessite de constituer une *pile ou cellule galvanique* avec une *électrode de référence* et une électrode indicatrice de la concentration en ions oxonium, l'*électrode de verre*.

La mesure de la différence de potentiel ou *ddp* entre ces deux électrodes conduit à celle du pH, le pH-mètre fonctionnant comme un millivoltmètre.

Cette *ddp* est une fonction affine du pH :

$$ddp = a \text{ pH} + b$$

Il est donc nécessaire d'étalonner le pH-mètre avec deux solutions tampon (tampon n°1, pH = 7 pour des électrodes dites combinées et un tampon n°2 de pH 4 ou 9) afin de déterminer a et b.

a- Electrode de verre et électrode de référence

L'*électrode de verre* est une électrode se terminant par une membrane (demi-sphère reconnaissable) en verre. Il s'établit de part et d'autre de la membrane séparant la solution interne de pH fixé et la solution externe pour laquelle on souhaite mesurer le pH, une *différence de potentiel de jonction*.

C'est cette *différence de potentiel de jonction* qui dépend du pH de la solution externe dans laquelle plonge l'électrode de verre.

L'électrode de verre est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent, baignant dans une solution de chlorure de potassium. Elle se termine par une membrane en verre responsable d'une ddp de jonction.

L'*électrode de référence* a un potentiel constant.

On utilise une *électrode de référence* telle que :

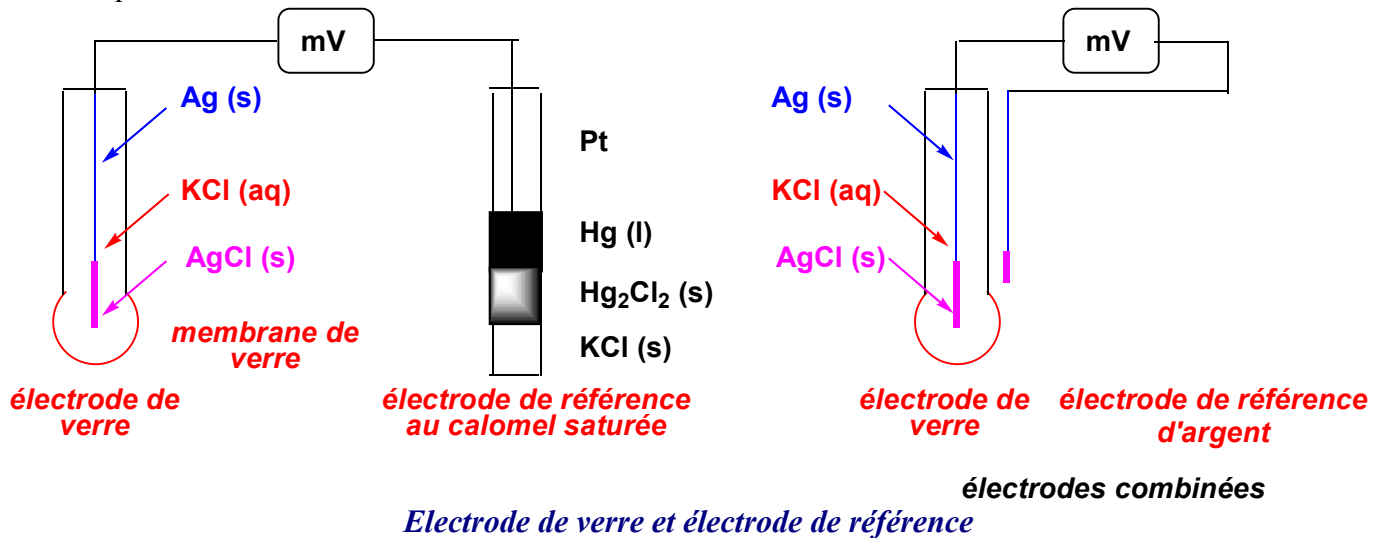
- l'électrode au *calomel*, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, saturée en chlorure de potassium (montage à deux électrodes séparées) constituée d'un fil de platine au contact de mercure liquide, lui-même au contact de calomel et de chlorure de potassium solides :
 - $\text{Pt}(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{KCl}(\text{s})$
- ou une électrode d'*argent* constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent et baignant dans une solution de chlorure de potassium non saturée en KCl (électrode combinée) :
 - $\text{Ag}(\text{s})/\text{AgCl}(\text{s})/\text{KCl}(\text{aq})$

On montre alors (résultat à admettre) que la différence de potentiel ou *ddp* (mesurée par le millivoltmètre) est une fonction affine du pH.

Il y a donc nécessité d'*étalonner* le pH-mètre avec deux solutions tampons, dont la première à utiliser est toujours une solution tampon de pH = 7.

En effet, la solution interne à l'électrode de verre étant une solution de chlorure de potassium, le pH interne est de 7. La ddp mesurée est donc nulle lorsque l'électrode de verre est associée à une électrode d'argent pour un tel tampon.

On utilise une deuxième solution tampon, de pH=4 ou 9 selon qu'on travaille en milieu acide ou basique.



b- Précision de la mesure

La précision sur la mesure du pH est de 0,05 unité de pH.

Une mesure de pH ne permet donc pas de déterminer, avec précision, la concentration en proton, l'erreur étant alors supérieure à 10% :

$$\frac{d[H^+]}{[H^+]} = \ln 10 \times dpH$$

$$\text{soit } \frac{|\Delta[H^+]|}{[H^+]} = \ln 10 \times |\Delta pH| = 0,115$$

L'**erreur** commise sur la concentration en proton à partir de la mesure du pH *via* l'électrode de verre est de plus de 11,5%.

Conséquences :

- Cette concentration en ions hydronium n'est jamais déduite de la mesure directe du pH.
- On se contente d'estimer par la suite le pH d'une solution aqueuse à **0,05 unités**.
- Il est donc possible de **négliger** toutes espèces acido-basiques minoritaires dans un rapport de concentration de 10 par rapport à une espèce majoritaire.

2- Estimation de pH d'une solution acide

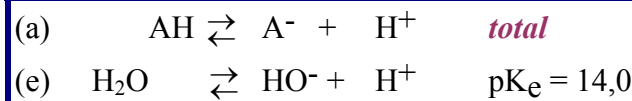
a- Acide ou base fort dans l'eau

i- Acide fort

Le système contient initialement un acide fort noté AH, par exemple une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, HCl, (en concentration initiale c_0 mol/L et de pK_a négatif).

Ce système initialement hors équilibre comprend donc comme espèces majoritaires :
une base (H_2O) et l'acide fort AH.

Les seules réactions possibles entre ces espèces sont les suivantes :



AH réagit totalement avec l'eau (AH est un acide plus fort que l'eau) alors que sa base conjuguée A^- est indifférente dans l'eau (A^- ne réagit pas avec l'eau).

Le bilan de matière des deux équilibres (a) et (e) ayant lieu simultanément est donc :

$$\boxed{[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HO}^-]}$$

avec $\boxed{[\text{A}^-] = c_0}$

- En général si la solution est acide, soit $\boxed{\text{pH} < 6,5}$, la concentration en ion hydroxyde est négligeable devant celle des protons (on néglige alors la quantité de protons produit par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, de constante très faible).

On en déduit :

$$\boxed{[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-] = c_0} \text{ d'où } \boxed{\text{pH} \approx -\log(c_0) \approx \text{p}c_0}$$

Il faut vérifier que $\text{pH} < 6,5$ c'est-à-dire $c_0 > 10^{-6,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Dans le cas contraire on résout une équation du second avec la relation supplémentaire :

$$\boxed{[\text{HO}^-] = \frac{\text{K}_e}{[\text{H}^+]}}$$

déduite de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau

D'où l'équation du second degré :

$$\boxed{[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + \frac{\text{K}_e}{[\text{H}^+]}}$$

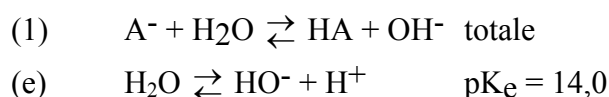
avec $\boxed{[\text{A}^-] = c_0}$

A noter que dans le cas où la concentration c_0 est de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou inférieure à cette valeur, $[\text{A}^-]$ est alors négligeable devant $[\text{H}^+]$, le pH de la solution est celui de l'eau, soit 7.

ii- Base forte

Soit une solution aqueuse d'une monobase forte notée A^- (par exemple, l'ion éthanolate EtO^- sous forme d'éthanolate de sodium EtONa) à la concentration apportée c .

La solution est le siège de deux réactions :



En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, la réaction (1) est la réaction prépondérante, d'où :

$$[\text{OH}^-] = \omega = c$$

$$\text{soit } \text{pOH} = -\log c = \text{pc}$$

soit :

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_e + \log c = \text{pK}_e - \text{pc}}$$

Cette relation, *indépendante de la nature de la monobase forte*, est valable si $\text{pH} \geq 7,5$, soit ici $c \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Si $\text{pH} \leq 7,5$, c'est à dire, ici, $c \leq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$, il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau; en considérant la somme des avancements volumiques des deux réactions (1) et (2), ou, ce qui revient au même ici, l'équation d'électroneutralité, il vient :

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{soit : } \omega = c + \text{Ke}/\omega$$

$$\text{d'où : } \omega^2 - c.\omega - \text{Ke} = 0$$

dont $\omega = [\text{OH}^-]$ est la racine positive.

Remarque :

Pour des solutions basiques trop concentrées ($c \geq 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), la relation approchée, $\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$ n'est plus applicable car l'activité des solutés n'est plus assimilable au rapport c/c° .

La relation permettant de calculer le pH précédemment démontrée donne une valeur supérieure à celle effectivement mesurée.

Les cations sodium présents en solution prennent la « place » des ions oxonium sur la membrane en verre en s'adsorbant à sa surface. La réponse de l'électrode est donc faussée.

b- Acide ou base faible en solution aqueuse

i- Acide faible

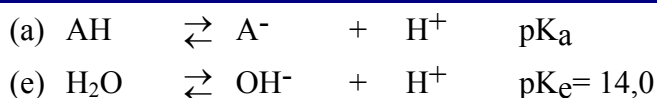
Un autre système simple à étudier est celui d'une solution aqueuse d'un monoacide AH faible, en concentration initiale $c_a \text{ mol/L}$ et de constante d'acidité K_a , seul dans l'eau ou d'une solution aqueuse de base faible A^- en concentration initiale $c_b \text{ mol/L}$.

Prenons le premier exemple, soit une solution aqueuse d'un monoacide AH faible, en concentration initiale c_a seul dans l'eau. Ce système initialement hors équilibre comprend donc comme espèces majoritaires :

- une base (H_2O)
- et deux acides (H_2O et AH).

A noter que sa base conjuguée se trouve dans l'eau en très faible quantité puisque l'acide faible est peu dissocié.

Les ions oxoniums ne proviennent que de l'autoprotolyse de l'eau et de l'acide réagissant sur l'eau alors que les ions hydroxydes ne sont apportés que par l'autoprotolyse de l'eau. Les seules réactions possibles entre ces espèces sont donc les suivantes :



Le bilan de ces deux équilibres ayant lieu simultanément est :

$$\boxed{[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HO}^-]}$$

Pour estimer le pH de cette solution aqueuse à 0,05 unité de pH, il est possible de négliger toutes espèces acido-basiques minoritaires par rapport à une espèce acido-basique majoritaire pour lesquelles le rapport des concentrations est de plus de 10.

Un terme est en effet considéré comme petit (et donc négligé) devant un autre dès qu'il est 10 fois plus petit. Ceci est dû au fait que le pH est mesuré expérimentalement à 0,05 unités de pH près par l'électrode de verre, ce qui revient à négliger une espèce dès l'instant où sa concentration est 10 fois plus faible que la concentration d'une espèce considérée comme majoritaire.

En général si la solution est acide, soit $\text{pH} < 6,5$, la concentration en ion hydroxyde est négligeable devant celle des protons (on néglige alors la quantité de protons produit par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, de constante très faible). On en déduit :

$$[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-]$$

Cette hypothèse est vérifiée si $\text{pH} < 6,5$

Trois cas possibles se présentent selon que l'acide est :

- *faiblement dissocié*,
- *moyennement dissocié*
- ou *fortement dissocié* car très dilué, l'excès d'eau conduisant au déplacement de l'équilibre (a)

○ 1^{er} cas : acide faiblement dissocié

Si AH est *faiblement dissocié*, on peut supposer que $[\text{AH}] \approx c_0$, on est dans un domaine de prédominance de l'acide AH par rapport à sa base conjuguée.

Cette hypothèse est vérifiée si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$.

On a alors à partir de la constante d'acidité K_a (les équilibres étant atteint) :

$$K_a \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{c_0} \quad \text{soit} \quad \text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}(K_a \cdot c_0)$$

*avec comme hypothèses
 $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ et $\text{pH} < 6,5$*

○ 2nd cas : acide moyennement dissocié

si AH est *moyennement dissocié*, AH et sa base conjuguée coexistent, on est alors amené à résoudre une équation du second degré déduite de K_a :

$$K_a \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{c_0 - [\text{H}^+]}$$

soit à résoudre une équation du 2nd degré :

$$[\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot c_0 = 0$$

○ 3^{ième} cas : acide fortement dissocié

Si AH est *fortement dilué*, il a alors un comportement d'acide fort à haute dilution (en présence d'excès d'eau, l'équilibre (a) est déplacé vers la droite).

On est donc dans un *domaine de prédominance* de la base par rapport à son acide conjugué AH.