

# Acidimétrie

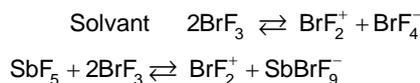
## I - Acidité - Basicité (*Rappels*)

### 1. Définitions :

- Arrhénius : n'envisage que le milieu aqueux - Dans l'eau un acide donne  $H^+$  ( $H_3O^+$ )  
une base donne  $OH^-$
- Bronsted-Lowry (1922) : Un acide libère des protons ( $H^+$ ) et une base accepte des protons  
Par exemple :  $HCH_3CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$   
Acide 1 Base 2 Base 1 Acide 2
- \* Notion de Couple acido-basique (acide-base conjugués) qui fait intervenir le solvant (protique) :  
 $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$   $pK_a = 14$   
 $2HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^-$   $pK_a = 10$   
 $2HCN \rightleftharpoons H_2CN^+ + CN^-$   $pK_a = 19$   
 $2HCH_3CO_2 \rightleftharpoons H_2CH_3CO_2^+ + CH_3CO_2^-$   $pK_a = 13$
- \* Exemples de solvants protiques :  $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$   $pK_a = 33$   
 $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$   $pK_a = 30$

Dans un solvant protique, la force de l'acide dépendra du solvant car celui-ci participe par son auto-dissociation. ( $HCH_3CO_2$  est un acide faible dans l'eau -  $pK_a=4.75$  - mais une base en milieu  $H_2SO_4$  pur).

*Un acide est une substance qui, dissoute dans un solvant ionisable, donne naissance à des cations identiques à ceux formés par le solvant dans sa réaction d'auto-dissociation.*



- \* Exemple d'un solvant aprotique :  $KF + BrF_3 \rightleftharpoons K^+ + BrF_4^-$   
Bilan :  $KF + SbF_5 \rightleftharpoons KSbF_6$  neutralisation

- LEWIS (1923) : Un acide est un accepteur d'électrons ( $BrF_3$ ,  $H^+$ ), une base est un donneur d'électrons ( $NH_3$ ,  $OH^-$ ). La plupart des coordinats usuels peuvent être considérés comme des bases de LEWIS et tous les cations sont des acides de LEWIS.

### 2. Mesure de l'acidité.

En fait  $pH = -\log a_{H^+} = -\log(\gamma_{H^+} \cdot [H^+])$  où  $a_{H^+}$  est l'activité,  $\gamma_{H^+}$  le coefficient d'activité et  $[H^+]$  la concentration. Dans le cas des solutions peu concentrées, le coefficient d'activité de  $H^+$  est voisin de 1; on confond alors activité et concentration et on écrit alors que  $pH = -\log[H^+]$ .

Ceci n'est qu'une approximation qui joue souvent sur la première décimale de la valeur du pH (un pHmètre mesure l'activité de  $H^+$ , il donne donc la valeur correspondant à la vraie définition du pH, par exemple, il mesure pour une solution HCl 0.1M un  $pH=1.1$  et non de 1). Les facteurs qui affectent l'activité d'un ion (son coefficient) sont la taille effective de l'ion, les autres ions et le solvant qui exercent un champ électrique sur l'ion (force ionique de la solution).

La force ionique  $I$  d'une solution est définie par la relation :  $I = \frac{1}{2} \sum_j c_j \cdot z_j^2$  où  $c_j$  est la concentration et  $z_j$  est la charge de

l'espèce ionique  $j$ .

Dans le cas de  $H^+$ , le tableau suivant illustre la variation du coefficient d'activité avec la force ionique de la solution:

$I_c$ (mole/l)	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
$\gamma$	0.975	0.966	0.931	0.914	0.86	0.83

On pourra calculer la différence de pH observée dans deux solutions acides de même concentration en  $H^+$  (mais de force ionique différente liée à la présence ou non d'autres espèces ioniques) correspondant aux valeurs extrêmes du coefficient d'activité fournies dans ce tableau..

### 3. Notions de solvant :

● Caractéristiques :

Solvant	Domaine liquide (°C)	$\epsilon/\epsilon_0$
H <sub>2</sub> O	0→100	82
Acetonitrile CH <sub>3</sub> CN	45→82	38
DMSO (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	18→189	47
THF	-65→66	8
NH <sub>3</sub>	-78→-33	23 (-50°C)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-14→26	107
HF	-82→20	84 (0°C)

◇ *Domaine liquide :*

◇ *Constante diélectrique  $\epsilon$  :* C'est la grandeur utilisée pour traduire l'aptitude à dissoudre les solides ioniques (NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,...). Dans un composé solide ionique, la force d'attraction électrostatique qui s'exerce entre 2 ions de charge

opposée est du type :  $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q^+ \cdot q^-}{r^2}$ , où  $q^+$  est la charge du cation et  $q^-$  celle de l'anion. Pour un solide dans l'air

$\epsilon \approx \epsilon_0$  mais dans l'eau  $\epsilon = 82\epsilon_0$ , la force se trouve divisée par 82, l'agitation thermique des ions (due à la température) est suffisante pour détruire les liaisons et provoquer la dissolution.

◇ *Propriétés "donneur" ou "accepteur" d'électrons :* Au sens de LEWIS, un solvant est donneur lorsqu'il solvate les cations facilement :

DMSO>DMF>H<sub>2</sub>O>Acetone>Acetonitrile>Sulfolane>Nitromethane>Nitrobenzene>Dichloromethane

● Différents solvants :

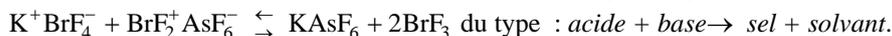
◇ Solvants protiques: H<sub>2</sub>O, HF, NH<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S....

◇ Solvants aprotiques

\* Non polaires ou faiblement polaires: non dissociés et peu solvatants ( $\epsilon$  faible): CCl<sub>4</sub>, hydrocarbures

\* Non ionisés mais polaires: bons solvatants. Acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN), DMF, DMSO, THF, SO<sub>2</sub>

\* Polaires et auto-ionisés: Exemple des interhalogénés BrF<sub>3</sub>, BrF<sub>5</sub> ou PCl<sub>5</sub>. Ils forment des milieux réactionnels intéressants comme BrF<sub>3</sub> (liquide de 9 à 125°C) dans lequel on peut faire des réactions acido-basiques comme :



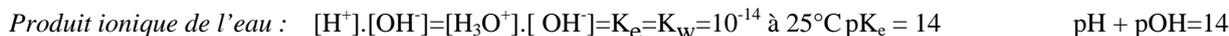
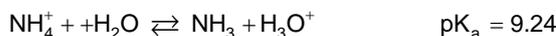
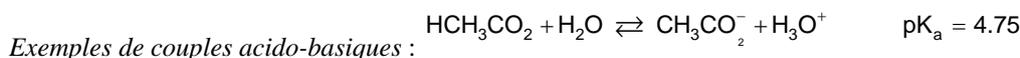
## II - Calculs de pH en milieu aqueux (*Rappels*)

Utilisation des logarithmes décimaux :

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b \quad \log(a / b) = \log a - \log b \quad \log(1/a) = -\log a = \text{colog} a = p(a)$$

### 1. Constantes d'acidité et domaine de pH.

● Seule la notion d'acidité compte et on ne définit que des constantes d'acidité.



● Le domaine d'acidité s'étend de -1.74 (-log55.5) à 15.74 (14+log55.5).

### 2. pH des électrolytes forts.

● On écrit les réactions des équilibres chimiques des espèces en présence :  $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

● On écrit les relations existant entre les concentrations des espèces ( $c_0$  est la concentration introduite d'acide) :



◇ Constantes d'équilibres - (pas d'équilibre car la dissociation de l'acide est totale).



- Des relations { 1, 2 } on tire :  $[H_3O^+] = c_0 + [OH^-]$ , le milieu étant très acide,  $[OH^-]$  est négligeable devant  $c_0$ . Il reste :  $[H_3O^+] = c_0$  et  $pH = -\log c_0$ 
  - ◊ Si le milieu est très dilué  $[OH^-]$  n'est plus négligeable.
  - ◊ Si le milieu est très concentré, le pH diminue car la dissociation n'est plus totale.

### 3. pH des électrolytes faibles.

- Equilibres :  $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$  { 1 }
- Relation d'électroneutralité :  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$  { 2 }
- Relation de conservation des espèces :  $[A^-] + [HA] = c_0$  { 3 }
- Constantes d'équilibres :  $K_a \cdot [HA] = [H_3O^+] \cdot [A^-]$  { 4 }
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  { 5 }

Dans la relation { 4 } on remplace les termes de concentration de HA et A<sup>-</sup> évalués respectivement dans { 2,3 }. On obtient :  $[H_3O^+]^2 - K_e = K_a(c_0 - ([H_3O^+] - [OH^-]))$ . On peut faire les approximations suivantes (à valider postérieurement):

- ◊ Le milieu est acide: (si  $K_a$  n'est pas trop faible), alors  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ , il reste :  $[H_3O^+]^2 = K_a(c_0 - [H_3O^+])$
- ◊ Le milieu est un milieu acide faible (peu dissocié) :  $[H_3O^+] \ll c_0$ , il reste :  $[H_3O^+]^2 = K_a \cdot c_0$   
 $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log c_0$

- Application numérique :  $HCH_3CO_2$  0.05M,  $pK_a = 4.75$   $pH = 3.03$  ;  $[H_3O^+] \approx 10^{-3} \Rightarrow [OH^-] \approx 10^{-11}$ . La seconde approximation est moins valide car  $[H_3O^+] = 10^{-3.03}$  et  $c_0 = 5 \cdot 10^{-2} = 50 \cdot 10^{-3}$ , l'approximation se fait à 2% .

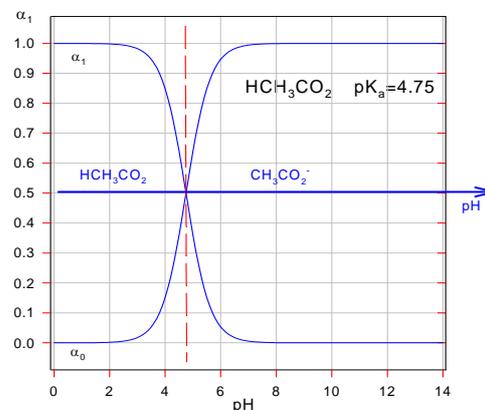
### III - Diagramme de prédominance.

Coefficient de dissociation :  $\alpha_0 = \frac{\text{nombre de moles HA dissociées}}{\text{nombre total de moles HA}} = \frac{[A^-]}{c_0} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$

Coefficient de formation :  $\alpha_1 = \frac{[HA]}{c_0} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$  avec  $\alpha_0 + \alpha_1 = 1$ .

On trace  $\alpha_0 = f(pH)$  et  $\alpha_1 = f(pH)$  (point d'inflexion à  $pH = pK_a$ ). Toute verticale permet d'obtenir les proportions relatives des formes acido-basiques.

Le graphe linéaire de prédominance des espèces (ultérieurement appelé - *Diagramme de prédominance* -) est obtenu pour  $\alpha_0 = \alpha_1 = 0.5$  où on a  $pH = pK_a$ .



### IV - Diagrammes logarithmiques de molarité (D.L.M.).

Le diagramme logarithmique de molarité s'obtient en traçant les courbes  $\log [c_i] = f(pH)$  représentant la variation des concentrations en fonction du pH pour toutes les espèces présentes dans la solution.

#### 1 - Construction d'un D.L.M.

On choisit comme exemple un diacide H<sub>2</sub>A (A.N. : H<sub>2</sub>S,  $pK_1=7.05$  et  $pK_2=12.92$ ,  $c_0=0.1M$ ).

- Espèces présentes :  $H_3O^+, OH^-, H_2A, HA^-, A^{2-}$ ,
- Relations :  $\log[H_3O^+] = -pH$   $\log[OH^-] = pH - 14$

$$[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = c_0 \text{ que l'on peut écrire : } [A^{2-}] \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right) = c_0$$

si on pose :  $D = \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right)$  on obtient l'expression des valeurs des concentrations :

$$[A^{2-}] = \frac{c_0}{D} \quad ; \quad [HA^-] = \frac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_2 \cdot D} \quad ; \quad [H_2A] = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot c_0}{K_1 \cdot K_2 \cdot D}$$

Il faut déterminer les valeurs possibles pour D dans les domaines de prédominance des 3 espèces  $H_2A$ ,  $HA^-$  et  $A^{2-}$  :

⊗ Si  $pH < pK_1$  :  $H_2A$  est l'espèce majoritaire :

$$[H_2A] \approx c_0 \text{ et } D \approx \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \text{ alors ; } [HA^-] = \frac{K_1 \cdot c_0}{[H_3O^+]} \text{ ; } [A^{2-}] = \frac{c_0 \cdot K_1 \cdot K_2}{[H_3O^+]^2}$$

$$\text{d'où } \log[H_2A] = \log c_0 \text{ ; } \log[HA^-] = pH - pK_1 + \log c_0 \text{ ; } \log[A^{2-}] = 2pH - pK_1 - pK_2 + \log c_0$$

⊗ Si  $pK_1 < pH < pK_2$  :  $HA^-$  est l'espèce majoritaire :

$$[HA^-] \approx c_0 \text{ et } D \approx \frac{[H_3O^+]}{K_2} \text{ alors ; } [H_2A] = \frac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_1} \text{ ; } [A^{2-}] = \frac{c_0 \cdot K_2}{[H_3O^+]}$$

$$\text{d'où } \log[H_2A] = -pH + pK_1 + \log c_0 \text{ ; } \log[HA^-] = \log c_0 \text{ ; } \log[A^{2-}] = pH - pK_2 + \log c_0$$

⊗ Si  $pK_2 < pH$  :  $A^{2-}$  est l'espèce majoritaire :

$$[A^{2-}] \approx c_0 \text{ et } D \approx 1 \text{ alors ; } [HA^-] = \frac{[H_3O^+] \cdot c_0}{K_2} \text{ ; } [H_2A] = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot c_0}{K_1 \cdot K_2}$$

$$\text{d'où } \log[H_2A] = -2pH + pK_1 + pK_2 + \log c_0 \text{ ; } \log[HA^-] = -pH + pK_2 + \log c_0 \text{ ; } \log[A^{2-}] = \log c_0$$

◇ Points singuliers :

⊗ Si  $pH = pK_1$  :  $HA^-$  et  $[H_2A]$  sont majoritaires :  $[H_2A] = [HA^-] = \frac{c_0}{2}$

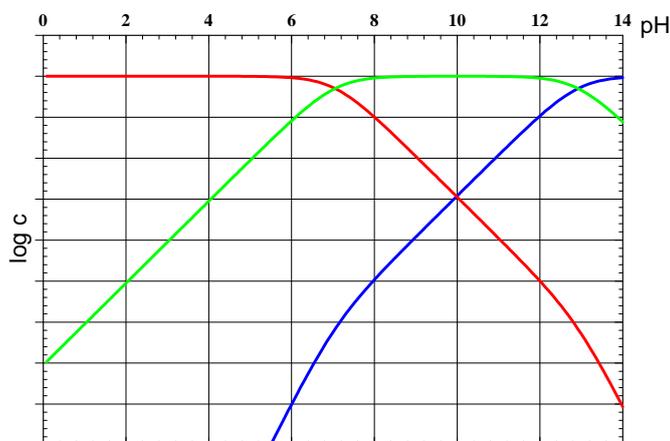
$$\text{d'où } \log[H_2A] = \log[HA^-] = \log c_0 - 0.3$$

⊗ Si  $pH = pK_2$  :  $HA^-$  et  $[A^{2-}]$  sont majoritaires :  $[HA^-] = [A^{2-}] = \frac{c_0}{2}$

$$\text{d'où } \log[HA^-] = \log[A^{2-}] = \log c_0 - 0.3$$

◇ Remarques :

- \* à  $pH = pK$ , les courbes concernées se coupent à 0.3 au-dessous de la droite  $\log c_0$ .
- \* toutes les expressions  $\log c_i = f(pH, pK, c_0)$  contiennent le terme  $\{+\log c_0\}$  : ceci permet de tracer un DLM valable pour toute concentration initiale. Il suffit de fixer l'ordonnée avec la valeur locale  $c_0$ .
- \* quand l'origine des concentrations est fixée, on peut alors tracer  $\log[H_3O^+]$  et  $\log[OH^-]$  - (on peut aussi ici superposer le DLM de  $H_2S$  avec le DLM de l'eau en faisant coïncider les 2 origines).



## 2 - Applications et exemples:

- pH d'une solution d'acide faible :  $H_2S$ ,  $pK_1=7.05$ ,  $pK_2=12.92$ ,  $c_0=0.1M$

◇ Relation d'électroneutralité :  $[H_3O^+] = 2 \cdot [S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-]$  {1}

◇ Relation de conservation des espèces :  $[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = c_0$  {2}

C'est un milieu acide :  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$  et  $[S^{2-}] \ll [HS^-]$ . Dans la relation {1}, il reste  $[H_3O^+] = [HS^-]$ . On lit graphiquement  $pH=4$  après avoir tracé  $\log[H_3O^+]$  à l'origine fixée par la valeur choisie pour  $c_0$

- pH d'une solution de sel(s) :  $NaHS$  0.1M - La dissociation du sel est totale -  $NaHS \rightarrow Na^+ + HS^-$

◇ Relation d'électroneutralité :  $[H_3O^+] + [Na^+] = 2 \cdot [S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-]$  {1}

◇ Relation de conservation des espèces :  $[Na^+] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = c_0 = 0.1$  {2}

{1} - {2} = {3}  $[H_3O^+] = [S^{2-}] + [OH^-] - [H_2S]$  {3}

HS<sup>-</sup> est l'espèce prédominante (elle évoluera peu car l'acide est faible) : donc 7.05 < pH < 12.92 . Dans ce domaine de pH :

$$[H_2S] \ll [H_3O^+] \quad \text{et} \quad [OH^-] < [S^{2-}]$$

il reste:  $[H_2S] = [S^{2-}]$  On trouve pH=9.8

Un traitement plus rigoureux ne tenant pas compte de la 2ème approximation ( $[OH^-] < [S^{2-}]$ ) donne pH=9.85

- pH d'un mélange d'acide et de base : 20mL de NaOH 0,25M, 30 mL de Na<sub>2</sub>S<sub>03</sub> 0,33M, 50mL de H<sub>2</sub>S 0,2M

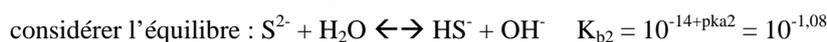
◇ Les concentrations sont au départ :  $[Na^+] = 0,25M$ ,  
 $[H_2S] = 0,1M$ ,  $[S^{2-}] = 0,1M$   $[OH^-] = 0,05M$

◇ réaction de neutralisation (base plus forte avec acide plus fort) :  $NaOH + H_2S \rightarrow Na^+ + HS^- + H_2O$   
 on a alors une solution de concentration :

$[Na^+] = 0,25M$ ,  $[H_2S] = 0,05M$ ,  $[HS^-] = 0,05M$   $[S^{2-}] = 0,1M$

◇ puis  $H_2S + S^{2-} \rightarrow 2 HS^-$  ( $K = 10^{5,92} \gg 1$ ) d'où  $[HS^-] = 0,15M$   $[S^{2-}] = 0,05M$

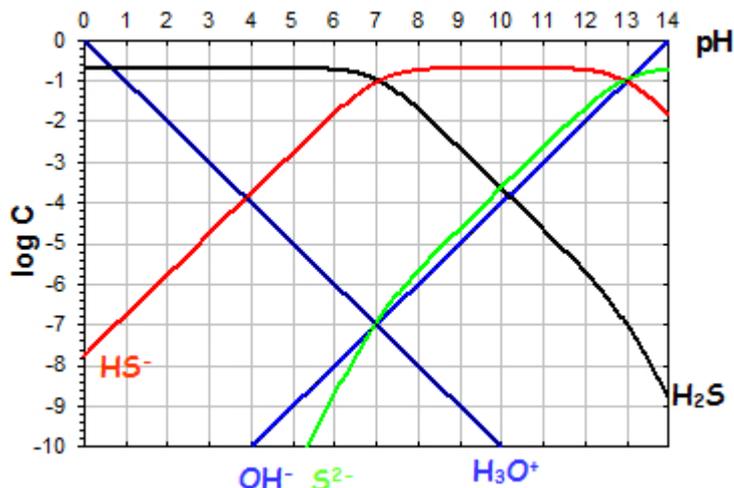
◇ S<sup>2-</sup> est une base relativement forte : ( on voit bien sur le DLM que OH<sup>-</sup> n'est pas négligeable ) il faut



soit  $K_{b2} = \frac{[OH^-][HS^-]}{[S^{2-}]}$  avec  $[HS^-] + [S^{2-}] = 0,2M$  on néglige H<sub>2</sub>S  
 $[Na^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}]$  on néglige H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

on trouve une équation du 2<sup>ème</sup> degré  $[OH^-] = 0,017 M$  soit pH=12,2

ou on utilise le DLM tracé pour C<sub>0</sub>=0,2M: on voit que  $[S^{2-}] = 2[OH^-]$  avec  $[OH^-] + [S^{2-}] = 0,05M$ ,  
 d'où  $[OH^-] = 0.05/3 = 0.0167$  et pH=12.2



### V - Neutralisation acide - base.

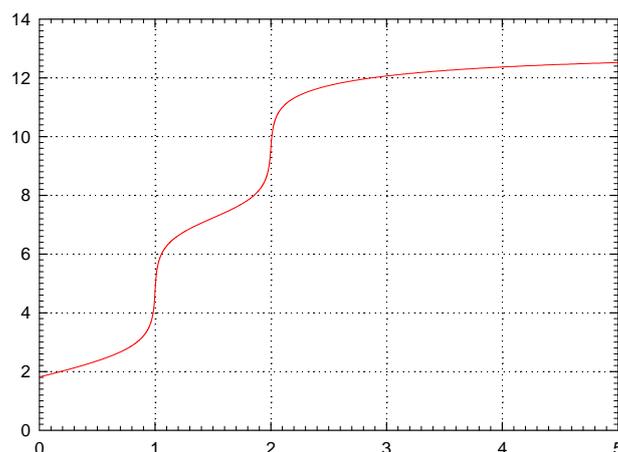
A un acide HA (pK<sub>a</sub>, concentration initiale c<sub>0</sub>), on ajoute une base forte BOH (volume versé V<sub>b</sub>).

On trace la courbe pH=f(V<sub>base</sub>), les points importants sont les suivants:

- Points d'équivalence à :  $pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log c_0$
- Demi-équivalence (domaine tampon) pour  $pH = pK_a$ ,  
 autour de cette valeur on a :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

On peut remarquer ici que la neutralisation de la 3ème acidité de l'acide phosphorique n'est pas visible.



## VI - Pouvoir tampon.

On définit le coefficient tampon de Van Slyke pour un mélange de couples acido-basiques  $HA_i / A_i^-$  :

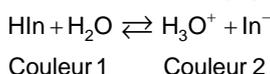
$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = - \frac{dC_a}{dpH} \quad \text{soit} \quad \beta = 2.3 \cdot \left( [H_3O^+] + [OH^-] + \sum_i \frac{[A_i^-] \cdot [HA_i]}{c_i} \right)$$

- Le pouvoir tampon croît avec  $\beta$
- Exemples de mélanges tampon:

Acide fort	$\beta=2.3 [H_3O^+]$	Base forte	$\beta=2.3 [OH^-]$
$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	0.025M	$\beta=0.03$ à pH=6.86	(utilisé dans le dentifrice)
$KH_3(C_2O_4)_4 \cdot 2H_2O$	0.05M	$\beta=0.07$ à pH=1.68	

## VII - Les indicateurs de virage.

L'indicateur est un acide faible dont les formes acide et base conjuguées ont des couleurs différentes :



Théoriquement le virage se produit dès l'égalité des concentrations, mais le virage visuel a lieu quand une espèce prédomine. On considère que cette condition est réalisée quand une forme de l'indicateur est 10 fois plus concentrée que l'autre.

On a alors  $[In^-] = 10 \cdot [HIn]$  si la forme basique est majoritaire. D'où :

$$K_a = \frac{[In^-] \cdot [H_3O^+]}{[HIn]} = \frac{10 \cdot [HIn] \cdot [H_3O^+]}{[HIn]} = 10 \cdot [H_3O^+]$$

Le domaine de virage de l'indicateur d'acidité est donc :  $pK_a \pm 1$

Indicateur	$pK_a$	Zone de virage - couleurs
Hélianthine	3.4	(3.9-4.5) Rouge au Jaune Orangé
Bleu de bromophénol	4.10	(3.0-4.6) Jaune au Bleu violet
Rouge de phénol	6.25	(6.4-8.0) Jaune au Rouge
Phénolphtaléine	9.20	(8.0-9.6) Jaune au Violet