

CHAP 03-COURS L'eau et ses ressources

Pré-requis pour aborder le chapitre.

1. PH D'UNE SOLUTION

1.1. Définition

- C'est le **p**otentiel **H**ydrogène d'une solution
- Toutes les solutions aqueuses contiennent des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ en plus ou moins grande quantités
- Le pH est défini par :

Formule :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$$

- *pH* : Pas d'unité
- $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$: mol.L⁻¹

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = 10^{-\text{pH}}$$

ou :

Ex :

si $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = -\log[10^{-2}] = 2$$

Si pH = 3

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

1.2. Propriété fondamentale

- Le pH et la concentration en $[H_3O^+_{(aq)}]$ varie en sens inverse
- Donc si le pH augmente, alors la $[H_3O^+_{(aq)}]$ diminue et vice versa

A 25°C :

- La neutralité correspond à un pH = 7
- Une solution acide à un pH < 7
- Une solution basique à un pH > 7

1.3. Mesure du pH

- A l'aide d'un pH-mètre, la lecture se fait à 1 chiffre après la virgule

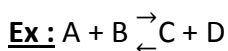
Substance	pH approximatif
Acide chlorhydrique molaire	0
Drainage minier acide (DMA)	< 1,0
Batterie acide	< 1,0
Acide gastrique	2,0
Jus de citron	2,4
Cola	2,5
Vinaigre	2,9
Jus d'orange ou de pomme	3,5
Bière	4,5
Café	5,0
Thé	5,5
Pluie acide	< 5,6
Lait	6,5
Eau pure	7,0
Salive humaine	6,5 – 7,4
Sang	7,34 – 7,45
Eau de mer	8,0
Savon	9,0 – 10,0
Ammoniaque	11,5
Hydroxyde de calcium	12,5
Hydroxyde de sodium molaire	14,0

Doc. 10 pH de quelques solutions acides ou basiques :
 - à 37 °C pour les solutions biologiques (acide gastrique, salive et sang);
 - à 25 °C pour les autres solutions.

2. TRANSFORMATIONS TOTALES ET LIMITEES

2.1. Définition

- Quand on mélange 2 réactif A et B avec A en défaut :
- En 2de et 1^{ère} on considère que la réaction est totale, càd que le réactif en défaut à entièrement disparu, càd qu'à la fin il ne reste que B et les produits
- En fait il existe des réactions non totales, ds un tel cas le réactif en défaut n'a pas entièrement disparu, càd qu'à la fin il ne reste A et B et les produits
- Si la réaction est limitée, dans l'équation de la réaction on met un signe \rightleftharpoons et pas une flèche



2.2. Détermination du caractère total ou non d'une transformation

- On suppose que la réaction est totale et on calcul x_{max}
- A l'aide du pH on détermine la $[H_3O^+_{(aq)}]$ puis on calcul x_f
- On compare x_{max} et x_f :
 - Si $x_{max} = x_f$ la réaction est totale
 - Si $x_f < x_{max}$ la réaction est limitée

Rem :

x_{max} se calcul à l'aide des réactifs, càd du côté gauche
 x_f se calcul à l'aide des produits, càd du côté droit

3. ACIDES ET BASES D'APRES BRONSTED

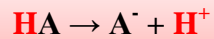
3.1. Acides

- Espèce chimique capable de libérer 1 ou plusieurs protons H^+
- L'espèce obtenue est une base

Notation :



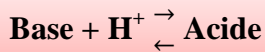
ou



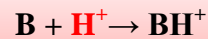
3.2. Bases

- Espèce chimique capable de capter 1 ou plusieurs protons H^+
- L'espèce obtenue est un Acide

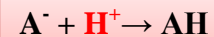
Notation :



ou :



ou :



3.3. Couples Acide/Base

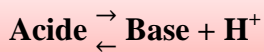
- C'est un ensemble constitué d'un acide et d'une base

Notation :

Acide / Base

- A un couple est associée une 1/2 équation acido-basique

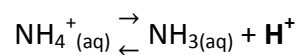
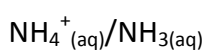
Notation :



On dit que l'acide et la base sont des espèces conjuguées

Rem : On peut écrire la 1/2 équation acido-basique ds les 2 sens

Ex :

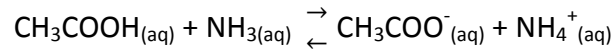
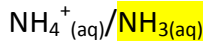
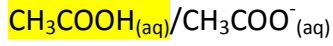


2.4. Equation d'une réaction acido-basique

- Une réaction acido-basique fait intervenir 2 couples
- L'acide d'un couple réagit avec la base de l'autre couple

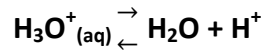
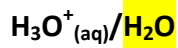
Ex : Réaction entre l'ammoniaque $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ et l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

Couples :



2.5. Les couples de l'eau

L'eau appartient à 2 couples



Et



- L'eau est la base du couple $\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}$ et l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$
- on dit que l'eau est une espèce ampholyte

3. PRODUIT IONIQUE DE L'EAU

3.1. pH de l'eau pure

- Elle se trouve que ds les labos spécialisées
- Le pH de l'eau pure est de 7 à 25 °C
- C'ad que $[H_3O^+_{(aq)}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

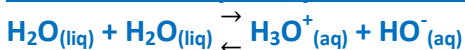
3.2. Autoprotolyse de l'eau

- La présence d'ions $H_3O^+_{(aq)}$ ds l'eau pure provient de l'ionisation partielle des molécules d'eau.
- Une molécule d'eau donne un proton H^+ qui est capté par une autre molécule d'eau
- H_2O à un caractère acide et un caractère basique, on appelle autoprotolyse de l'eau la réaction de l'eau en tant que base sur l'eau en tant qu'acide
- Cette transformation est **très limitée** et on la représente par :

Couples de l'eau



Réaction d'autoprotolyse de l'eau :



Rem :

Sur 10 millions de molécules d'eau il y en a une qui se transforme

3.3. Produit ionique de l'eau

- A la réaction d'autoprotolyse de l'eau est associée une constante d'équilibre, notée K_e ,
- K_e est appelée produit ionique de l'eau

$$- K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

On a :

$$K_e = [H_3O^+_{(aq)}]_f \cdot [HO^-_{(aq)}]_f$$

On a également :

$$pK_e = -\log(K_e)$$

$$K_e = 10^{-K_e}$$

Rem :

- Pour l'eau, comme $[H_3O^+_{(aq)}] = [HO^-_{(aq)}] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
- Alors : $K_e = [H_3O^+_{(aq)}]_f \cdot [HO^-_{(aq)}]_f = 10^{-14}$
- Et : $pK_e = -\log(K_e) = -\log(10^{-14}) = 14$

- Si la température augmente alors K_e augmente

4. CONSTANCE D'ACIDITE K_A ; pK_A

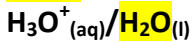
4.1. Définition

- La constante d'acidité, notée K_A , c'est la constante d'équilibre quand on met un acide dans l'eau (quand un acide réagit avec l'eau en tant que base)

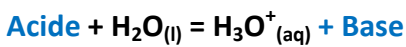
- Soit un acide noté Acide, que l'on met dans l'eau

Couples :

Acide/Base



- Réaction :



- La constante d'acidité K_A s'exprime par :

$$K_A = \frac{[H_3O^+_{aq}]_f \cdot [Base]_f}{[Acide]_f}$$

On a également :

$$pK_A = -\log(K_A)$$

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

4.2. Échelle des PKA dans l'eau

- *Le pK_a caractérise l'aptitude d'un acide à céder un proton ou celle d'une base à l'accepter.*
- *Pour une même concentration en soluté apporté :*
 - *un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton et donc que le pK_A du couple auquel il appartient est petit;*
 - *une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton et donc que le pK_A du couple auquel elle appartient est grand.*
- *Les valeurs extrêmes de l'échelle des pK_A sont celles des pK_A des couples de l'eau.*
- *En solution aqueuse, l'acide le plus fort est l'ion $H_3O^+_{(aq)}$*
- *La base la plus forte est l'ion $HO^-_{(aq)}$.*

Nom des couples acide/base	Formule		pK_A	K_A
** éthanol/ ion éthanolate	$CH_3-CH_2OH (aq) /$ $CH_3-CH_2O^- (aq)$		16,0	10^{-16}
eau/ ion hydroxyde	$H_2O / HO^- (aq)$	↑	14,0	10^{-14}
ion méthylammonium/ méthylamine	$CH_3-NH_3^+ (aq) /$ $CH_3-NH_2 (aq)$	↑	10,7	$1,9 \times 10^{-11}$
ion hydrogénocarbonate/ ion carbonate	$HCO_3^- (aq) /$ $CO_3^{2-} (aq)$	↑	10,3	$4,8 \times 10^{-11}$
ion ammonium/ ammoniac	$NH_4^+ (aq) /$ $NH_3 (aq)$	↑	9,20	$6,3 \times 10^{-10}$
acide hypochloreux/ ion hypochlorite	$HClO (aq) /$ $ClO^- (aq)$	↑	7,30	$5,0 \times 10^{-8}$
dioxyde de carbone/ ion hydrogénocarbonate	$CO_2, H_2O /$ $HCO_3^- (aq)$	↑	6,35	$4,5 \times 10^{-7}$
acide éthanoïque/ ion éthanoate	$CH_3-COOH (aq) /$ $CH_3-COO^- (aq)$	↑	4,75	$1,8 \times 10^{-5}$
acide benzoïque/ ion benzoate	$C_6H_5-COOH (aq) /$ $C_6H_5-COO^- (aq)$	↑	4,20	$6,3 \times 10^{-5}$
acide méthanoïque/ ion méthanoate	$H-COOH (aq) /$ $H-COO^- (aq)$	↑	3,75	$1,8 \times 10^{-4}$
fluorure d'hydrogène/ ion fluorure	$HF (aq) /$ $F^- (aq)$	↑	3,17	$6,8 \times 10^{-4}$
acide chloroéthanoïque/ ion chloroéthanoate	$CH_2Cl-COOH (aq) /$ $CH_2Cl-COO^- (aq)$	↑	2,86	$1,4 \times 10^{-3}$
ion oxonium/ eau	H_3O^+ / H_2O	↓	0	1
* acide nitrique/ ion nitrate	$HNO_3 (aq) /$ $NO_3^- (aq)$	↓	- 3,0	$1,0 \times 10^{-3}$
* chlorure d'hydrogène/ ion chlorure	$HCl (aq) /$ $Cl^- (aq)$	↓	- 7,0	$1,0 \times 10^{-7}$

BASE DE PLUS EN PLUS FORTE

ACIDE DE PLUS EN PLUS FORT

Ex :

Soit



Ion ammonium/ammoniaque



Acide méthanoïque/ion méthanoate

L'ammoniaque est une base plus « forte » que l'ion méthanoate

5. DIAGRAMME DE PREDOMINANCE

cf doc

5.1. Définition

Une espèce A est prédominante
par rapport à une espèce B si : $[A] > [B]$

5.2. Relation fondamentale entre pH et pK_A

Soit un couple : Acide/Base qui a pK_A comme
valeur de sa constante d'acidité

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

5.3. Domaine de prédominance

a) Si $\text{pH} = \text{pK}_A$

D'après ce qui précède, si $\text{pH} = \text{pK}_A$ alors

$$\log \frac{[\text{Base}]_f}{[\text{Acide}]_f} = 0 \quad \frac{[\text{Base}]_f}{[\text{Acide}]_f} = 1 \text{ donc } [\text{Base}]_f = [\text{Acide}]_f$$

Il n'y a pas de prédominance

b) Si $\text{pH} > \text{pK}_A$

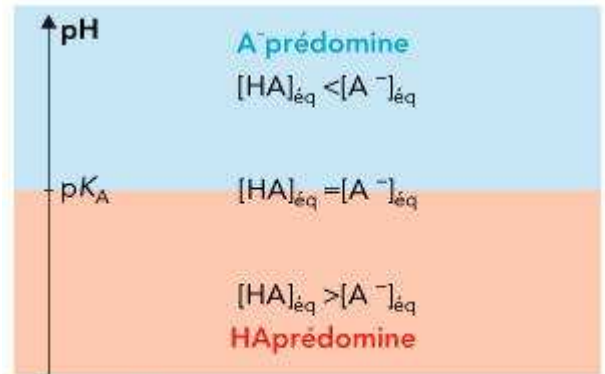
$$\log \frac{[\text{Base}]_f}{[\text{Acide}]_f} > 0 \quad \frac{[\text{Base}]_f}{[\text{Acide}]_f} > 1 \text{ donc } [\text{Base}]_f > [\text{Acide}]_f$$

La base prédomine sur l'acide

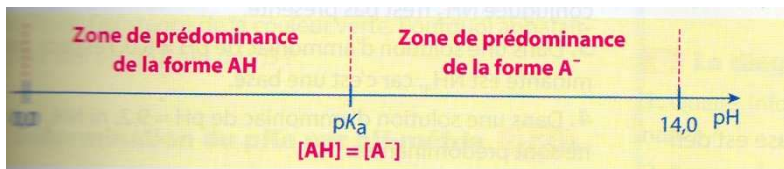
c) Si $\text{pH} < \text{pK}_A$

$$\log \frac{[\text{Base}]_f}{[\text{Acide}]_f} < 0 \quad \frac{[\text{Base}]_f}{[\text{Acide}]_f} < 1 \text{ donc } [\text{Base}]_f < [\text{Acide}]_f$$

L'acide prédomine sur la base



Doc. 13 Diagramme de prédominance d'un couple acide/base HA/A^- .



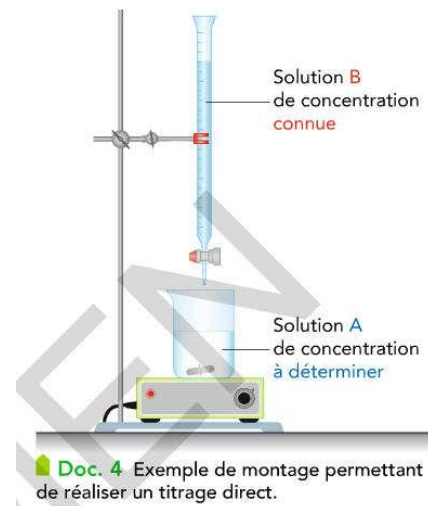
6. DOSAGE PAR TITRAGE DIRECT

6.1. Définition

- Un dosage par titrage direct est une technique mettant en jeu une réaction chimique
- Un réactif titrant, de concentration connue, réagit avec un réactif titré dont on cherche la concentration
- La réaction de titrage doit être quantitative, c'est-à-dire totale, rapide et unique.
- Le réactif titré peut être placé, selon les circonstances, dans un bécher ou dans une burette graduée (doc. 4).

- Le suivi du titrage peut être réalisé de différentes façons : par conductimétrie, par pH-métrie, par colorimétrie, etc.

- Cette méthode de dosage est destructive, car la réaction chimique consomme l'espèce à doser.



Doc. 4 Exemple de montage permettant de réaliser un titrage direct.

6.2. Équivalence d'un titrage

a) Définition

- L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique du réactif titrant et du réactif titré.
- Les deux réactifs sont alors totalement consommés.

Le repérage de l'équivalence dépend de la technique de titrage utilisée.

b) Relation à l'équivalence

Soit A le réactif initialement présent dans le bêcher et B le réactif ajouté à la burette graduée. La relation entre les quantités de matière mélangées à l'équivalence peut se déduire d'un tableau d'avancement :

		aA + bB		→	cC + dD	
		Avancement				
		x				
Etat initial	x = 0	$n_0(\mathbf{A}) = C_A \cdot V_A$	$n_0(\mathbf{B}) = C_B \cdot V_B$		$n_0(\mathbf{C}) = 0$	$n_0(\mathbf{D}) = 0$
Etat final à l'équivalence	$x_{\max} = x_E$	$n_E(\mathbf{A}) = n_0(\mathbf{A}) - a \cdot x_E$	$n_E(\mathbf{B}) = n_0(\mathbf{B}) - b \cdot x_E$		$n_E(\mathbf{C}) = c \cdot x_E$	$n_E(\mathbf{D}) = d \cdot x_E$

b.1. À l'équivalence, les réactifs sont totalement consommés donc :

$$n_0(\mathbf{A}) - a \cdot x_E = 0 \quad \text{et} \quad n_0(\mathbf{B}) - b \cdot x_E = 0$$

$$\text{D'où :} \quad n_0(\mathbf{A}) = a \cdot x_E \quad \text{et} \quad n_0(\mathbf{B}) = b \cdot x_E$$

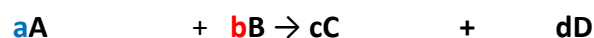
$$x_E = \frac{n_0(\mathbf{A})}{a} \quad \text{et} \quad x_E = \frac{n_0(\mathbf{B})}{b}$$

D'où :

$$\frac{n_0(\mathbf{A})}{a} = \frac{n_0(\mathbf{B})}{b} \quad \text{soit :} \quad \frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_B}{b}$$

b.2. Les relations précédentes peuvent être obtenues directement

À l'équivalence, les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation support du titrage :



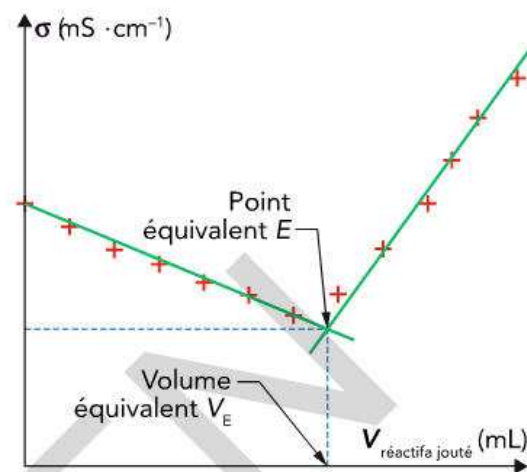
D'où :

$$\frac{n_0(\mathbf{A})}{a} = \frac{n_0(\mathbf{B})}{b} \quad \text{soit :} \quad \frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_B}{b}$$

7. REPERER L'EQUIVALENCE D'UN TITRAGE DIRECT

7.1. Méthode

- Un titrage conductimétrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage fait intervenir des ions.
- Si au cours d'un titrage conductimétrique la dilution est négligeable, le graphe $\sigma = f(V_{\text{réactif ajouté}})$ ajouté est constituée de deux droites.
- Le point d'intersection de ces droites permet de repérer l'équivalence du titrage.
- On note V_E le volume versé à l'équivalence (doc. 6).



Doc. 6 Exemple de suivi conductimétrique d'un titrage et détermination du point équivalent E.

Exemple :

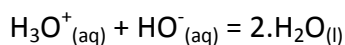
Soit le titrage d'une base forte, l'hydroxyde de sodium, $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ par un acide fort, l'acide chlorhydrique, d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

La réaction de titrage a alors pour équation :

Les couples sont :

pour l'acide chlorhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ $pK_A = 0$

Pour la soude : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ $pK_A = 14$



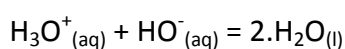
$$K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_f [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_f} = \frac{1}{K_e} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

La réaction est rapide et totale

- À l'équivalence, on a réalisé un mélange stœchiométrique d'ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et d'ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ainsi :

$$\frac{n_0(\text{HO}^-_{(\text{aq})})}{1} = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})}{1} \quad \text{soit :} \quad \frac{C_A \cdot V_A}{a} = \frac{C_B \cdot V_B}{b}$$

7.2. Etude de la courbe



a) Avant l'équivalence

- Les ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ sont apportés par la solution d'acide chlorhydrique.
- Les ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ne réagissant pas, leur conductivité $\sigma(\text{Cl}^-_{(\text{aq})})$ augmente.
- Les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ sont tous consommés par les ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ présents : la conductivité $\sigma(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})$ est nulle et la conductivité $\sigma(\text{HO}^-_{(\text{aq})})$ diminue

$\sigma(\text{HO}^-_{(\text{aq})})$ diminue plus fortement que $\sigma(\text{Cl}^-_{(\text{aq})})$ n'augmente.

Ainsi, avant l'équivalence, la conductivité σ de la solution dans le bêcher diminue; la pente du graphe $\sigma = f(V)$ est négative.

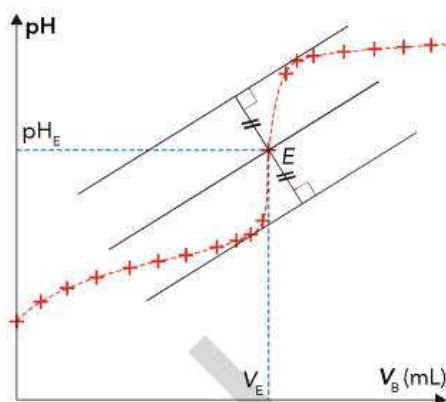
b) Après l'équivalence

- Les ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ont tous réagi, leur conductivité est nulle.
- L'apport croissant d'ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et d'ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ conduit à l'augmentation des conductivités
- Ainsi, après l'équivalence, la conductivité σ de la solution dans le bêcher augmente ; la pente du graphe $\sigma = f(V)$ est positive

8. TITRAGE PAR PH-METRIE

8.1. Définition

- *Un titrage pH-métrique peut être envisagé lorsque la réaction support du titrage est une réaction acido-basique.*
- *On représente la courbe donnant les variations du pH en fonction du volume de solution titrante versée : $\text{pH} = f(V_{\text{titrante}})$*
- Ce graphe présente une variation brusque de pH*
- Le point équivalent E du titrage est situé dans cette zone*
- *Lors d'un titrage pH-métrique, la brusque variation de pH du graphe $\text{pH} = f(V_{\text{titrante}})$ permet de repérer l'équivalence du titrage.*

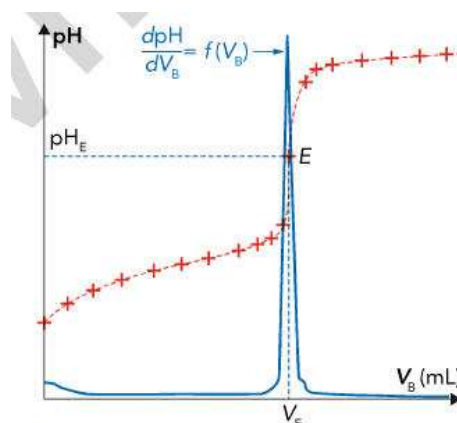


Doc. 9 Détermination du point équivalent par la méthode des tangentes parallèles, pour le titrage réalisé à l'activité 3.

8.2. Comment déterminer graphiquement l'équivalence

a) méthode de la fonction dérivée

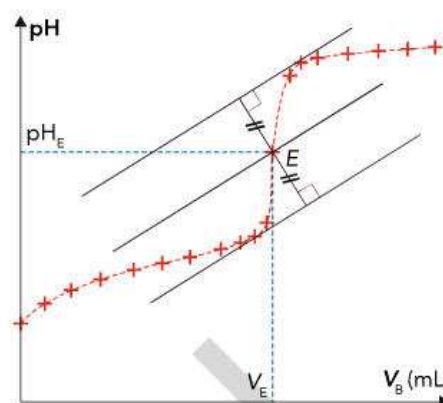
Il est possible, à l'aide d'un logiciel de traitement de données, de tracer la courbe : $\frac{dpH}{dV} = f(V)$ et de déterminer le volume versé correspondant à l'extremum



Doc. 10 Détermination du point équivalent par la méthode de la courbe dérivée (en bleu), pour le titrage réalisé à l'activité 3.

b) Méthode des tangentes

Pour déterminer le point d'équivalence, on peut utiliser la méthode des tangentes parallèles. On mène, de part et d'autre du saut de pH, deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles. La droite équidistante des deux tangentes coupe la courbe au point d'équivalence E.



Doc. 9 Détermination du point équivalent par la méthode des tangentes parallèles, pour le titrage réalisé à l'activité 3.

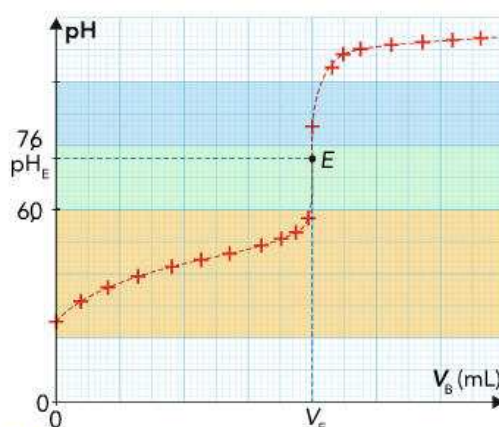
9. TITRAGE PAR COLORIMÉTRIE

9.1. Par changement de couleur du mélange

- Lors d'un titrage colorimétrique, un changement de teinte du mélange réactionnel permet de repérer l'équivalence. Ce repérage peut être facilité par l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

9.2. Par utilisation d'un indicateur coloré acido-basique

- Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base dont les deux espèces n'ont pas la même teinte.
- Si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence pH_E il peut être utilisé comme indicateur de fin de réaction.



Doc. 14 Un indicateur coloré adapté, ici le bleu de bromothymol, permet de repérer l'équivalence du titrage acido-basique de l'activité 3.

10. EXPRESSION DU RESULTAT D'UN TITRAGE

Un titrage doit être réalisé avec beaucoup de soin. En effet, plusieurs sources d'erreurs peuvent avoir pour conséquence une incertitude sur le résultat de la mesure.

-incertitudes liées aux manipulations :

Mauvais ajustement des niveaux lors du pipetage, lors de la lecture du volume V_E sur la burette, etc. ;

- incertitudes liées à la méthode de titrage employée :

Imprécisions des méthodes graphiques ou visuelles lors de la détermination du volume équivalent V_E ; imprécision de la valeur de la concentration de la solution titrante, etc.;

- incertitudes liées à la verrerie :

Par exemple une tolérance de $\pm 0,02$ mL pour une pipette jaugée et de $\pm 0,05$ mL pour une burette graduée.

La concentration de la solution titrée est déterminée avec un intervalle de confiance tenant compte de l'ensemble des sources d'erreur et s'exprime avec un nombre de chiffres significatifs égal à celui de la donnée la moins précise.