

Solutions aqueuses et non aqueuses : Généralités, pH des solutions

Chimie des Ions en Solution

Introduction

- La plupart des réactions acide-base se font dans l'eau
- D'autres solvants peuvent être utilisés
→ Accéder au milieu super acide ou basique
- Les concepts sont les mêmes que dans l'eau

Acides – Bases & Solvants

Acides -bases

Définition de Brönsted :

acide : une espèce qui cède un proton (H^+)

base : une espèce qui accepte un proton

Couple acide - base : NH_4^+ $\leftrightarrow$ H^+ + NH_3
acide *base conjuguée*

*Remarque : H^+ n'existe en solution que sous forme solvatée,
notée $H^+_{solvaté}$ ou H_3O^+)*

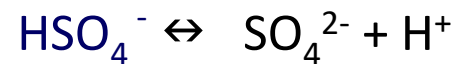
Classification des Acides et des Bases

Les acides ou bases peuvent être :

- **molécules** : HF, HCl, CH₃COOH
- **cations** : NH₄⁺
- **cations métalliques** : formation de complexes avec H₂O → comportement d'un acide



- **anions** : Cr₂O₇²⁻ + H₂O ↔ 2 CrO₄²⁻ + 2 H⁺
- **composés organiques** portant des doublets électroniques : N| O| S|
- certaines espèces (**ampholytes**) jouent le rôle d'acide ou de base :



acide



base

Classification des Solvants

A) solvants **amphiprotoniques** (amphotères) :

caractère **protophile** et **protogène**

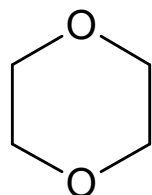
H_2O , alcools, $\text{R} - \text{COOH}$, NH_3 liquide, $\text{R}-\text{NH}_2$ (amine primaire)

Protophile = espèce qui peut accepter un proton par liaison hydrogène

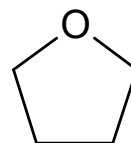
Solvant **protogène** (ou protique polaire) = solvant qui possède un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogène

Solvants

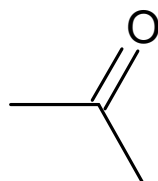
B) solvants à caractère **protophile** mais **non protogène** :



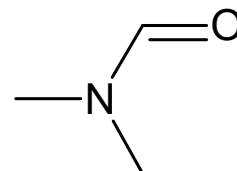
dioxane



tétrahydrofurane,



acétone



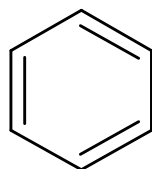
diméthylformamide

Ils contiennent des atomes d'hydrogène mais leur libération
provoque la destruction de la molécule

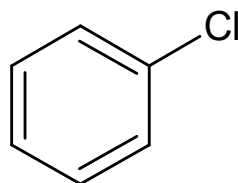
Solvants

C) solvants à caractère **aprotonique** : très peu **protophile** et pas **protogène**

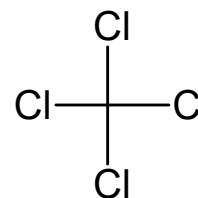
benzène



chlorobenzène



CCl_4



Propriétés des Solvants

La dissolution d'un soluté dans un solvant est un phénomène complexe qui fait intervenir plusieurs étapes :

- solvation,
- formation de paires d'ions,
- dissociation des paires d'ions.

Solvatation

= dispersion d'un soluté dans un solvant.

Différents types d'interactions :

- interaction ion-dipôle
- interaction dipôle-dipôle (Van der Waals)
(*cas des liaisons hydrogène*)

Nombre de solvation = nombre de molécules dans la première couche de solvation. Dans le cas des aqua-complexes (ion-eau), le nombre de solvation est généralement compris entre 4 et 8.

Formation de Paires d'Ions

Le solvant, s'il est polaire et selon sa structure, peut agir comme accepteur ou donneur d'électrons

La liaison covalente A-B d'une molécule devient une liaison **partiellement ou purement ionique** A^+B^- , par fixation de A (ou B) par le solvant

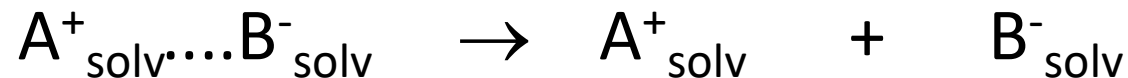
C'est la solvololyse : $AB + nS \rightarrow A^+_{solv} \cdots B^-_{solv}$

On obtient des **paires d'ions**

Dissociation des Paires d'Ions

Le pouvoir diélectrique du milieu constitué par le solvant agit sur la liberté relative des ions présents.

La paire d'ions peut alors subir la dissociation ionique :



Les interactions entre les deux ions sont régies par la force de Coulomb :

$$F_{(r)} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Dissociation des Paire d'Ions

$\epsilon_r < 10$ ou 15 : solvants peu dissociants ; pratiquement pas d'ions libres en solution

$\epsilon_r > 40$: solvants dissociants ; pratiquement pas de paires d'ions, elles sont toutes dissociées

$15 < \epsilon_r < 40$: dissociation importante, sans être totale

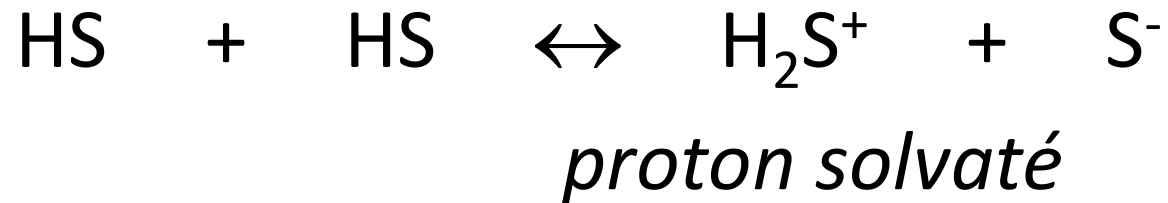
ϵ_r de l'eau = 78,5

Autoprotolyse d'un Solvant Amphiprotique

Autoprotolyse d'un Solvant Amphiprotonique

H₂O : solvant le plus courant

HS : symbole d'un solvant amphiprotonique



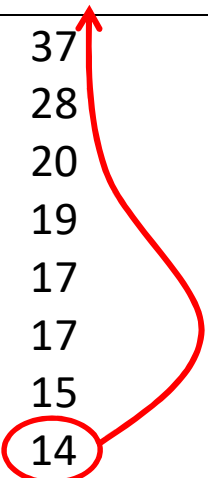
$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{HS}}^2} \longleftarrow 1$$

Autoprotolyse d'un Solvant Amphiprotique

Produit ionique :

$$K_i = a_{H_2S^+} a_{S^-}$$

HS	H ₂ S ⁺	S ⁻	pK _i (25°C)
Diméthyl sulfoxyde	C ₂ H ₆ SOH ⁺	C ₂ H ₅ SO ⁻	37
Ammoniac (liquide)	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	28
Acétonitrile	CH ₃ CNH ⁺	CH ₂ CN ⁻	20
Ethanol	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	C ₂ H ₅ O ⁻	19
Méthanol	CH ₃ OH ₂ ⁺	CH ₃ O ⁻	17
Formamide	HCONH ₃ ⁺	HCONH ⁻	17
Acide acétique	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻	15
Eau	H ₃ O ⁺	HO ⁻	14
Hydrazine	N ₂ H ₅ ⁺	N ₂ H ₃ ⁻	13
Acide sulfurique	H ₃ SO ₄ ⁺	HSO ₄ ⁻	3



Evolution du pK_i de l'Eau avec T

K_i est une constante thermodynamique qui dépend de la température ; elle augmente quand la température croît.

Température (°C)	pK_i
0	14,96
10	14,53
20	14,16
25	14,00
30	13,83
40	13,53
50	13,26
60	13,02
70	12,80
80	12,60
90	12,42
100	12,26

pH, échelle de pH

pH d'une solution

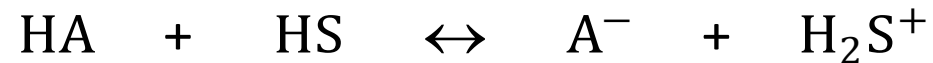
Lorsque l'on introduit des acides ou des bases dans l'eau pure, les réactions d'échange de protons conduisent à un état d'équilibre, qu'on peut caractériser par la **quantité de protons hydratés**. On utilise à cet effet le pH de la solution, grandeur mesurable expérimentalement :

$$pH = -\log(a_{H^+_{solvat\acute{e}}})$$

La limitation des concentrations introduites à 1 mol/L entraîne celle de l'échelle de pH dans l'eau de **0 à 14**.

Echelle de pH

- Limite inférieure de l'échelle : introduction d'une mole d'acide fort :



$$\rightarrow pH_{\text{minimal}} = -\log[\text{H}_2\text{S}^+] = -\log(1) = 0$$

- Limite supérieure de l'échelle : introduction d'une mole de base forte :



$$\rightarrow pH_{\text{maximal}} = -\log[\text{H}_2\text{S}^+] = -\log(K_i/[\text{S}^-]) = pK_i$$

Echelle de pH

- Electro-neutralité :

$$[\text{H}_2\text{S}^+] = [\text{S}^-] = \sqrt{K_i}$$

$$\rightarrow pH_{neutre} : pH = pK_i/2$$

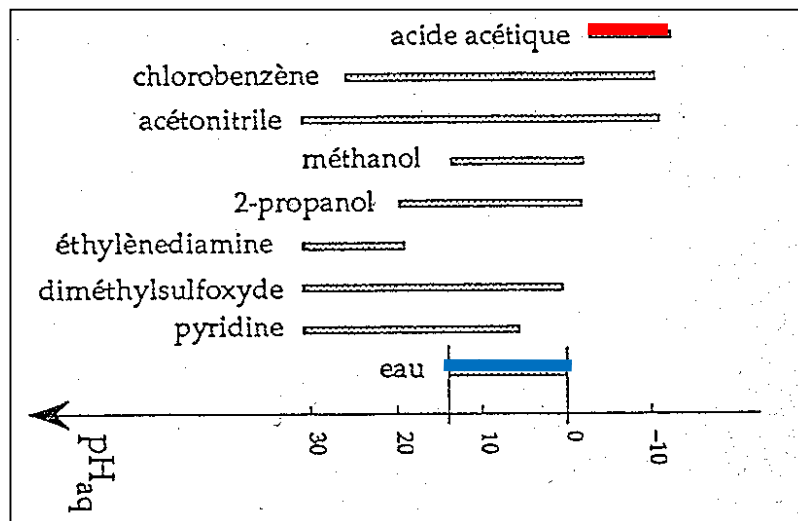
Dans l'eau à 25°C :

- pH minimal = 0
- pH maximal = $pK_i = 14$
- pH neutre = $pK_i/2 = 7$

Etendue de l'Echelle de pH

Les propriétés mises en jeu dans l'étendue de l'échelle des pH sont :

- la **basicité du solvant** (l'affinité pour le proton) : plus un solvant est acide et plus l'échelle sera déplacée vers les pH faibles.
- du **pouvoir dissociant du solvant** lié à la permittivité relative. Pour les solvants de faible ϵ_r , l'étendue des valeurs de pH est plus faible que celle attendue théoriquement en considérant le pK_i .



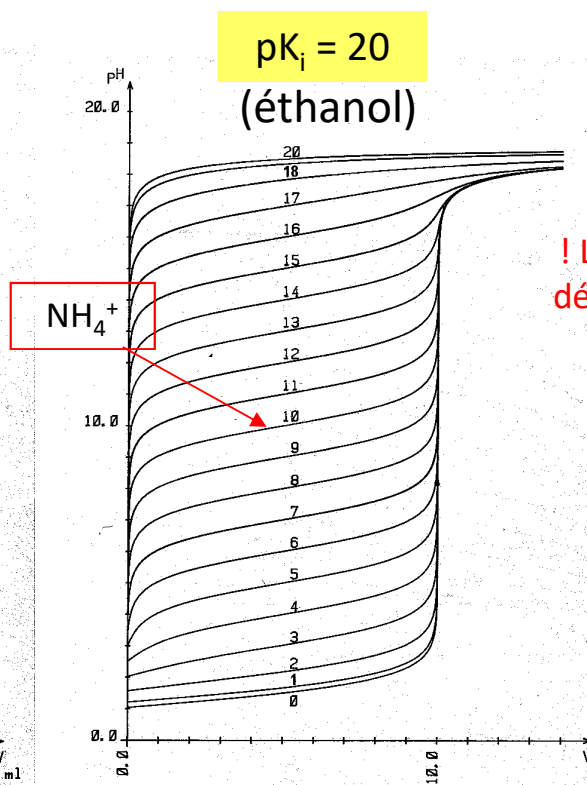
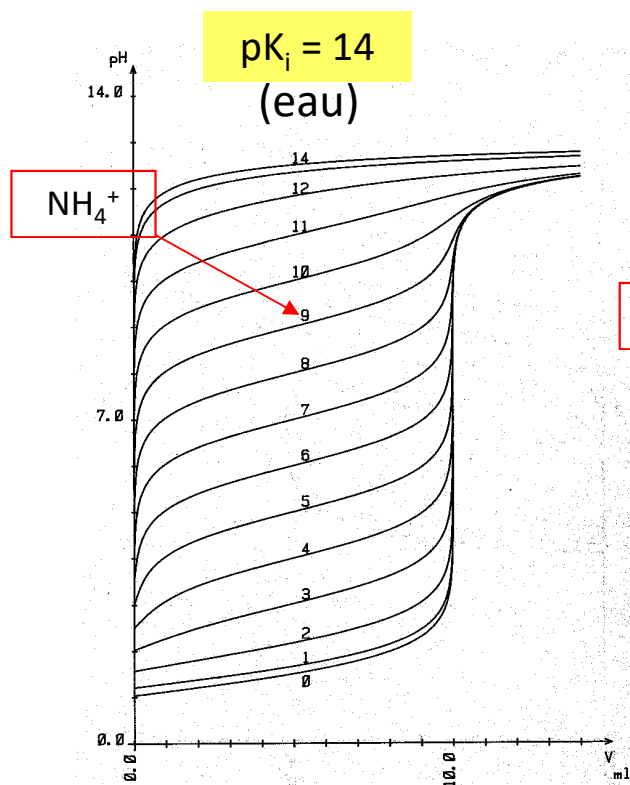
Acide acétique :

- 1) plus acide que H₂O
- 2) $pK_i = 15$ mais $\epsilon_r = 6,2$

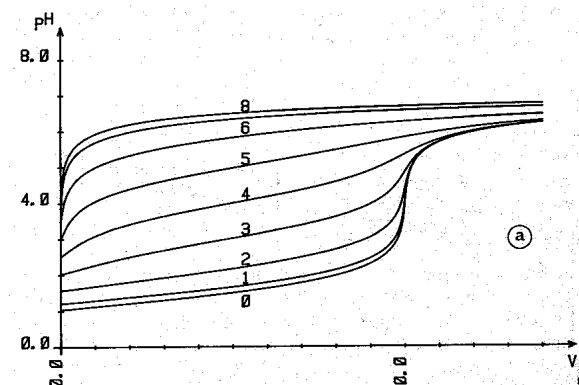
Interêt des Solvants Non Aqueux

Influence du produit ionique K_i du solvant .

Titration d'un monoacide par une base forte, $c_A = c_B = 0,1 \text{ mol/L}$



! La valeur du pK_a
dépend du solvant



Acides $pK_a < 10$: bonne précision

Acides $pK_a < 15$: bonne précision

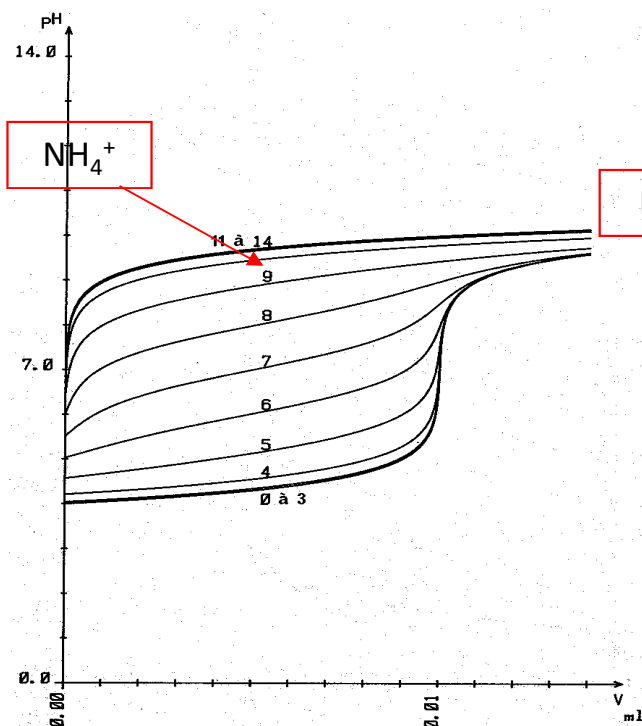
Acides $pK_a < 3$: bonne précision

plus le pK_i du solvant est grand, plus le ΔpH lors d'un titrage est grand

Titration d'un monoacide **très dilué** par une base forte.

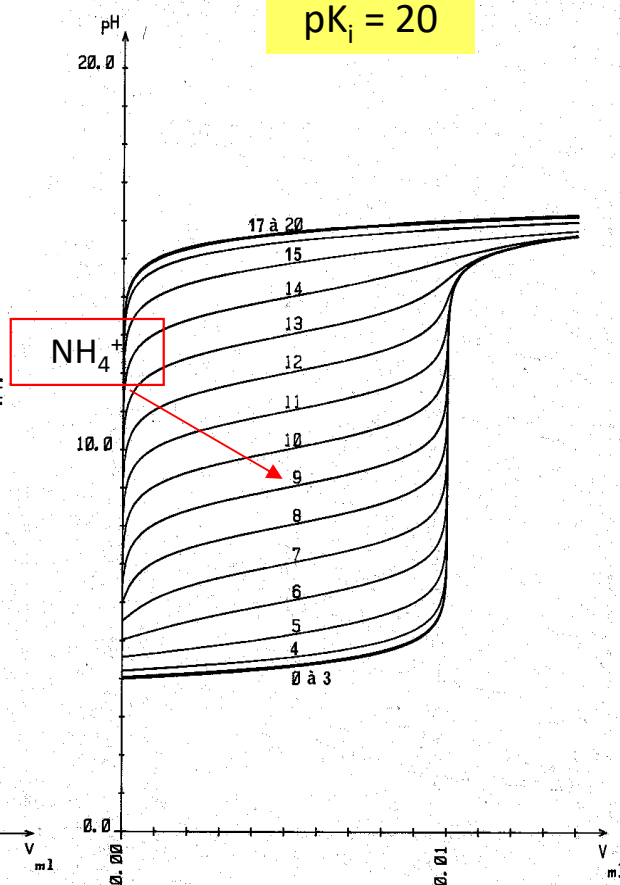
$$c_A = 10^{-4} \text{ mol/L} \quad c_B = 0,1 \text{ mol/L}$$

$pK_i = 14$

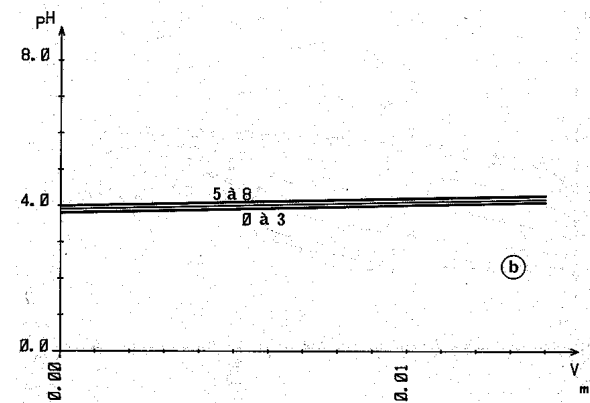


NH_4^+ ne peut pas être titré dans H_2O si $c_A = 10^{-4} \text{ mol/L}$

$pK_i = 20$



$pK_i = 8$



Aucun acide n'est titrable à $c = 10^{-4} \text{ mol/L}$

Intérêt des solvants non aqueux :

- 1) Augmenter la constante **K** de réaction acide/base : $K = K_a / K_i$
- 2) Accéder au milieu *superacide* ou *superbasique* (pouvoir discriminant)

Solvants **moins basiques que l'eau** :

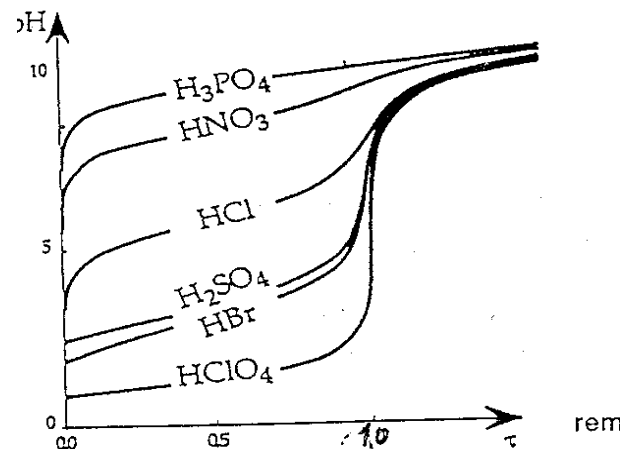
Exemple : CH_3COOH , HF , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ “pompe” moins efficace pour les protons

→ on peut différencier les acides forts :

on peut accéder au milieu *superacide*

→ pouvoir nivelant vis à vis des bases

(la base la plus forte : S^-)

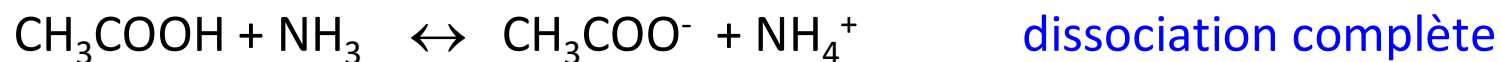


Courbes de titrage dans
le solvant CH_3COOH

Solvants **plus basiques que l'eau:**

Exemple : NH_3 liquide : “pompe” plus efficace pour les protons

l'acide acétique ($\text{pK}_a = 4,75$) devient fort dans NH_3 :



→ pouvoir nivelant vis-à-vis des acides (NH_4^+ : acide le plus fort)

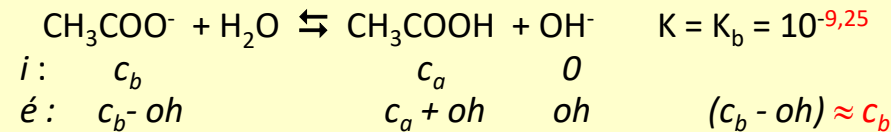
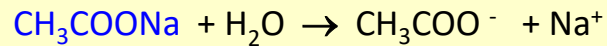
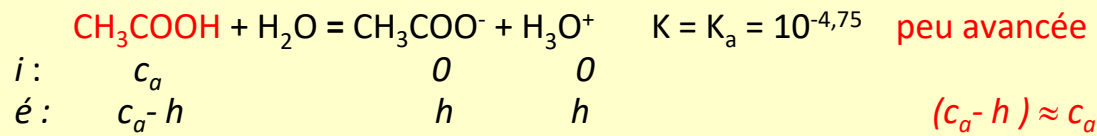
→ pouvoir discriminant vis-à-vis des bases : on peut atteindre le milieu **superbasique**

Solutions de pH connu et Tampon de pH

Solutions de pH connu

Solutions d'un acide et de sa base conjuguée:

CH_3COOH c_a et CH_3COONa c_b on étudie la réaction avec l'eau



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[c_b][\text{H}_3\text{O}^+]}{[c_a]} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[c_b]}{[c_a]}}$$

Conditions : $h \ll c_a$ et $oh \ll c_b$

Solutions de pH connu

- préparation simple à partir d'un acide et de sa base conjuguée (par pesée pour obtenir c_a et c_b désirées)
- peu sensibles à la dilution (*exemple : étalons pour les électrodes*)

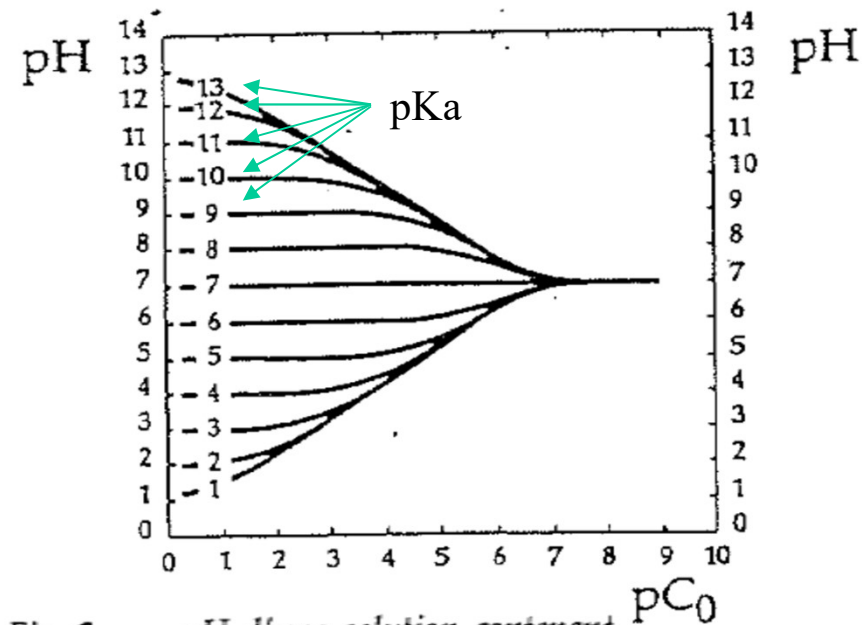


Fig 6 — pH d'une solution contenant l'acide et la base conjuguée chacun à la concentration $C_0/2$ en fonction de pC_0 pour différents pK_a — repérés sur les courbes.

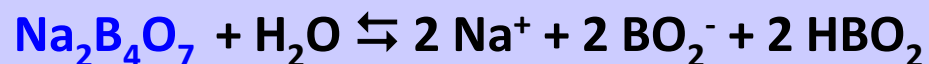
Solutions Tampon de pH

A concentrations suffisamment élevées, les mélanges acide + base conjuguée sont des solutions tampon de pH

Solution tampon de pH : solution dont le pH varie très peu lorsqu'on ajoute des quantités limitées d'acide ou de base appartenant à d'autres couples

Le **pouvoir tampon** d'une solution est défini par : $\beta = |dn| / |dpH|$

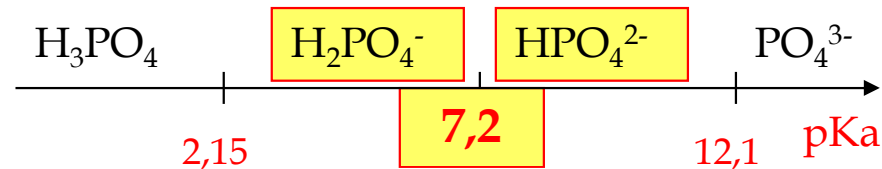
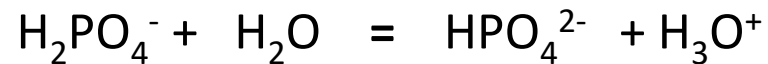
Dissolution dans l'eau du **tétraborate du sodium** : on obtient un mélange équimoléculaire d'acide borique et de sa base conjuguée



→ solution tampon de pH = pKa = **9,25**

Mélange de deux Ampholytes du Même Polyacide

C'est le cas de la solution obtenue à partir de H_2PO_4^- et de HPO_4^{2-} en concentrations Co et Co' (*pH neutre, milieu biologique*) :



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \text{Co}'/\text{Co} = 7,2 + \log \text{Co}'/\text{Co}$$

modulation fine du pH autour de 7,2