

UNIVERSITE PARIS-SACLAY

U.F.R DE PHARMACIE DE CHÂTENAY-MALABRY

**DFGSP2 UE5
Sciences Analytiques**

Chimie des Solutions (UE5A)

FASCICULE

**COMPLEMENTS THEORIQUES ET
PRATIQUES**

(À connaître pour la préparation des ED et du TP)

PREAMBULE :

Ce complément a pour but de reprendre et préciser des notions de pH en milieu aqueux que vous avez acquises.

Il est centré sur :

- **L'utilisation de la méthode potentiométrique (à courant nul) appliquée à la mesure de pH de solutions tampons aqueuses :**

Le texte est organisé autour de la compréhension de phénomènes toujours présents dans les solutions aqueuses contenant des ions. Les différentes informations que vous pourrez juger compliquées autour de la **notion de pH** dans la littérature ou sur des sites internet sont très généralement liées à la **notion d'activité d'un ion**. Ces phénomènes, souvent négligés, ainsi que l'influence de la température, peuvent entraîner des erreurs sur des valeurs calculées ou mesurées, par exemple pour des valeurs de constantes d'équilibre. Il est indispensable d'avoir conscience de ces sources d'erreur et de les évaluer. Ils ne sont décrits ici que sur la base d'un exemple : la mesure de pH, leur influence sur les valeurs des constantes d'acidité et deux applications analytiques (mesure de pH et préparation de solutions tampons). Vous pourrez être amenés à les appliquer au moins dans la suite de vos études et pour certains d'entre vous au cours de votre vie professionnelle.

Plus concrètement, vous devez comprendre et donc savoir expliquer les écarts entre une valeur de pH calculée et la valeur que vous mesurez, et ainsi *développer votre sens critique*.

- **Le titrage (dosage) d'une solution de base faible :**

Un exemple de titrage acide base, non développé en cours est présenté et analysé en utilisant deux méthodes d'analyse de la courbe de titrage

Deux parties constituent le document :

Partie 1 : Notions à connaître impérativement pour les TP et l'examen final.

Partie 2 : Compléments d'informations pour aider votre compréhension.

Elle est organisée sous forme de notes de fin, numérotées dans l'ordre d'apparition dans la partie 1.

SOMMAIRE

	Page
Partie 1 :	
Notions à connaître impérativement pour les TP et l'examen final	1
1. pH, ions en solution et influence de la température	1
1.1. Calcul (prévision) du pH	2
1.1.1. Importance de la force ionique et son évaluation sur les valeurs de pH et de pK_A	
1.1.2. Influence de la température	
1.2. Mesure du pH à l'aide d'une électrode sélective	5
1.2.1. Généralités	
1.2.2. Electrodes (sondes utilisées)	
1.2.3. Ensemble des composantes de la valeur de ddp	
1.2.4. Influence de la température	
2. Solutions tampons, préparation	8
2.1. Sans réaction chimique utilisation de deux solutions Af et Bf	8
2.2. Avec réaction chimique (Bf+AF ou Af+BF)	9
2.2.1. Cas de la réaction d'un acide faible avec une base forte	
2.2.2. Cas de la réaction d'une base faible avec un acide fort	
2.3. Dilution d'une solution tampon	11
2.4. Influence de la température	11
3. Titrage (dosage) et détermination du pK_A' d'une base faible	12
3.1. Courbes de titrage d'une base par un acide	12
3.1.1. Cas du dosage d'une solution de base forte par un acide fort	
3.1.2. Cas du dosage d'une base faible par un acide fort	
3.2. Détermination du volume équivalent lors d'un titrage	13
3.2.1. Utilisation d'une valeur unique	
3.2.2. Utilisation de plusieurs valeurs	
3.3. Détermination du pK_A'	14
Partie 2 :	15
Compléments d'information	

PARTIE 1

1 pH, ions en solution, influence de la température

L'ensemble des ions en solution a une influence sur la valeur et la mesure du pH d'une solution aqueuse.

Dans le **calcul (ou prévision)** de la valeur du pH d'une solution aqueuse, vous avez utilisé les **formules usuelles** d'expression du pH (équations 1-3) basées sur les concentrations en composés acides ou basiques (mol L^{-1}) et la définition du pH suivante (équation 1):

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (1)$$

Pour un couple acide/base faible, de Bronstéd



les équations (Henderson-Hasselbalch) reliant les valeurs de pH et de K_A (constante thermodynamique d'équilibre¹) aux concentrations en acide et base faibles en milieu sont, en parallèle de (1) :

$$K_A = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{a}^-}}{C_{\text{Ha}}} \quad (2) \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_{\text{a}^-}}{C_{\text{Ha}}} \quad (3) \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{Q_{\text{a}^-}}{Q_{\text{Ha}}} \quad (3')$$

avec les notations habituelles (C = concentration en mol.L^{-1} , Q = quantité de matière en mol. ou mmol. dans le volume de solution, K_A = constante de l'équilibre acide/base).

Ces relations usuelles (1) à (3)

- sont insuffisantes pour rendre compte de la réalité des interactions en solution car elles ne tiennent compte que des composés qui agissent sur la valeur du pH par échange d'ions hydronium (proton, H_3O^+)
- peuvent conduire à des erreurs en négligeant les interactions entre les composés acides ou basiques et d'autres acteurs (ions dits « spectateurs »², solvant).

La **mesure du pH** à l'aide d'une **électrode sélective** est également influencée par tous les ions présents en solution.

Un autre paramètre agissant la valeur du pH est la **température**.

Les points calcul (prévision) et mesure du pH sont exposés successivement.

1.1 Calcul (prévision) du pH

Du fait de l'insuffisance des équations 1-3, une autre notion a été développée pour prendre en compte l'ensemble des composants d'une solution : la **notion d'activité** qui devrait être utilisée à la place de la concentration.

Elle prend en compte l'existence d'un état non idéal dû à différentes interactions entre les différents composés dissous dans une solution.

L'activité d'un ion (adimensionnelle) est donnée par la relation 4 :

$$a_{\text{ion}} = \gamma_{\text{ion}} * \frac{C_{\text{ion}}}{C_{\text{ion}}^0} \quad (4)$$

dans laquelle :

a_{ion} = activité de l'ion

γ_{ion} = coefficient d'activité compris entre 0 et 1, égal à 1 pour une molécule neutre

C_{ion} = concentration de l'ion dans la solution (mol. Kg⁻¹)

C_{ion}^0 = concentration de l'ion à l'état standard (égale à 1 mol. Kg⁻¹)

Les relations 1 à 3 sont alors remplacées, respectivement, par les équations 5 à 7 :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (5) \quad K_A = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} * a_{\text{a}^-}}{a_{\text{Ha}}} \quad (6) \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{a_{\text{a}^-}}{a_{\text{Ha}}} \quad (7)$$

C'est à partir de ces dernières relations que les valeurs de pH mesurées seront discutées en ED³.

K_A s'exprime en fonction des activités des produits et réactifs de l'équilibre. Les valeurs thermodynamiques des K_A indiquées dans les tables de K_A ne sont valables qu'à force ionique nulle ($I = 0$ M) et à 25°C et donc généralement inutilisables dans les calculs. La notion de constante d'équilibre apparente (K_A') sera développée. $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$

1.1.1 Importance de la force ionique et son évaluation sur les valeurs de pH et de pK_A

La première étape pour le calcul de l'activité d'un composé à partir de sa concentration est l'évaluation du coefficient d'activité (équation 4).

Ici ne seront considérées que les interactions entre les différents ions en solution, l'interaction ions/solvant sera négligée.

Il est impossible de mesurer l'activité d'un ion individuel. De nombreuses équations empiriques ont été proposées depuis les années 1930 et, à l'heure actuelle, il est reconnu que le modèle de Debye et Hückel et celui de Davies, modèles électrostatiques, permettent de calculer avec une bonne approximation le coefficient d'activité d'un ion (γ_{ion}) dans une solution de force ionique (I) connue.

La force ionique d'une solution est calculée par :

$$I = 0,5 * \sum_{i=1}^n z_{\text{ion}}^2 * c_{\text{ion}},$$

C'est sa concentration ionique totale exprimée en mol.L⁻¹ (ou M).

Le premier modèle est utilisé pour des forces ioniques $I \leq 0,1$ mol. L⁻¹ et le second pour des forces ioniques supérieures à 0,1 mol. L⁻¹ et inférieures à 0,5 mol. L⁻¹. D'autres modèles existent pour les calculs concernant des milieux de force ionique très élevée, par exemple l'eau de mer

a- Calcul du coefficient d'activité d'un ion individuel en solution aqueuse

Deux modèles de Debye et Hückel sont utilisables pour le calcul d'un γ_{ion} en fonction de la force ionique de la solution⁴.

La **loi limite** valable pour les valeurs de $I < 0,005$ mol. L⁻¹ est donnée par la relation (8) :

$$-\log\gamma_{ion} = Az_{ion}^2\sqrt{I} \quad (8)$$

Avec :

z_{ion} = charge de l'ion

A = constante dépendant du solvant et de la température⁵ Dans l'eau et à 25°C : A= 0,509

La **loi étendue** valable pour les valeurs de $I < 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ est donnée par la relation (9) :

$$-\log\gamma_{ion} = \frac{Az_{ion}^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (9)$$

B = constante dépendant du solvant et de la température = 3,28 dans l'eau et à 25°C⁶.

a = rayon de l'ion solvaté en milieu aqueux exprimé en nm⁷.

Les valeurs des constantes A et B dépendent de la température.⁸ Cet effet mineur sera négligé et les valeurs de 0,509 pour A et 3,28 pour B seront utilisées dans les calculs demandés en ED.

L'équation de Davies est donnée par la relation (10)⁹:

$$-\log\gamma_{ion} = Az^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I\right) \quad (10)$$

En résumé :

Les coefficients d'activité des ions dépendent de la charge portée par l'ion (z) et de la force ionique (I (mol L⁻¹)) de la solution comme représenté figure 1 par l'évolution de leur valeurs (γ_{ion}) en fonction de la force ionique quand la charge portée par l'ion est égale à 1, 2 et 3 (en valeur absolue).

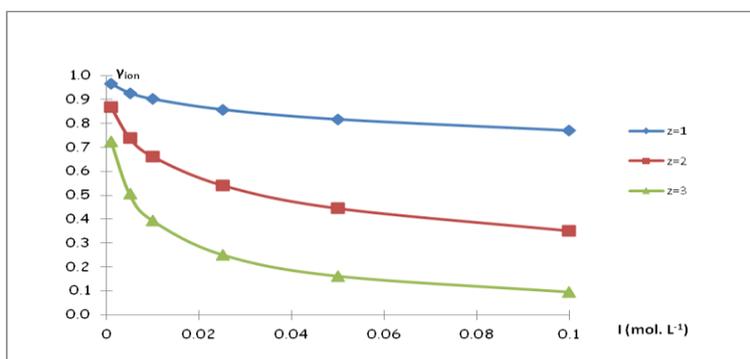
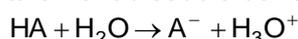


Figure 1 Variation de γ_{ion} en fonction de la force ionique de la solution pour $z= 1, 2$ ou 3

Un tableau récapitulant les calculs nécessaires à la construction de cette figure est donné dans la partie 2¹⁰

b- Influence de la force ionique sur la valeur du pH d'une solution d'acide fort ou de base forte

Par définition, un acide fort (AF) est totalement dissocié dans l'eau selon :



et sa base conjuguée (A^-) est une base de force nulle.

En considérant les équations 4 et 5, la valeur vraie du pH d'une solution aqueuse d'acide fort va dépendre de la force ionique de cette solution et donc de la concentration en acide, au moins. Plus la solution est concentrée, plus l'action de la force ionique se fera sentir.¹¹

c- Influence de la force ionique sur les valeurs de constantes d'équilibre d'un couple acide faible /base faible : Expression du pK_A apparent (pK_A')

L'usage de valeurs d'activités des ions acide et basique n'est pas aisé en pratique courante de laboratoire. Quand le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre qui **répond à l'activité des ions H_3O^+** , il est plus pratique d'utiliser une valeur de K_A apparente (K_A') qui dépend de la

composition exacte de la solution sous étude.

K_A' est défini par les relations (11 et 12) :

$$K_A' = a_{H_3O^+} * \frac{C_{a^-}}{C_{Ha}} \quad (11) \quad \text{ou} \quad K_A' = K_A * \frac{\gamma_{Ha}}{\gamma_{a^-}} \quad (12) \quad \text{ou} \quad pK_A' = pK_A + \log \frac{\gamma_{a^-}}{\gamma_{Ha}} \quad (13)$$

L'équation (7) devient :

$$pH = pK_A' + \log \frac{C_{a^-}}{C_{Ha}} \quad (14) \quad \text{ou} \quad pH = pK_A' + \log \frac{Q_{a^-}}{Q_{Ha}} \quad (14')$$

Des valeurs de pK_A' seront calculées au cours des ED.

En résumé :

La figure 2 montre les différences $pK_A - pK_A'$ pour 2 couples acide –base : (acide éthanique (acétique)/ éthanoate (acétate) et mono/dihydrogénophosphate) en fonction de la force ionique de la solution.

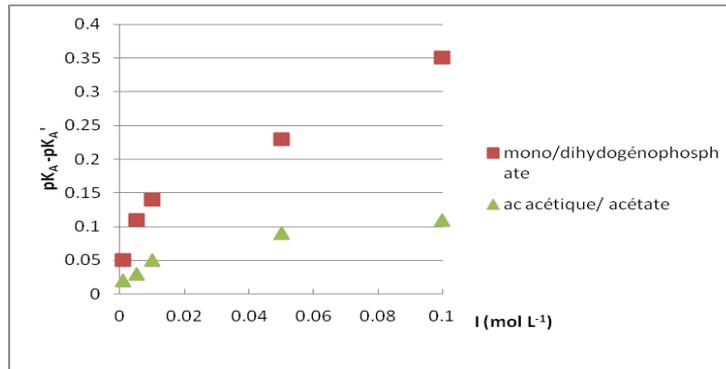


Figure 2 : Evolution de la différence $pK_A - pK_A'$ en fonction de la force ionique pour 2 couples acide/base

Il apparaît une nette différence entre ces 2 couples (HA/A^-) en fonction de la charge de la forme acide et de celle de la forme basique, en relation directe avec les variations des coefficients d'activité des ions acide et/ou base en fonction de la force ionique de la solution.¹²

1.1.2 Influence de la température

Comme pour toute constante d'équilibre, la valeur de K_A dépend de la température.

Sans entrer dans les détails, l'influence de la température n'est pas négligeable, elle dépend essentiellement de la nature du couple acide base considéré.

Pour des tampons inorganiques fréquemment utilisés en analyse, ammoniac et sels de l'acide phosphorique¹³, un comportement très différent des valeurs de pK_A et pK_i ($I=0$), en fonction de la température, est mis en évidence (figure 3)¹⁴.

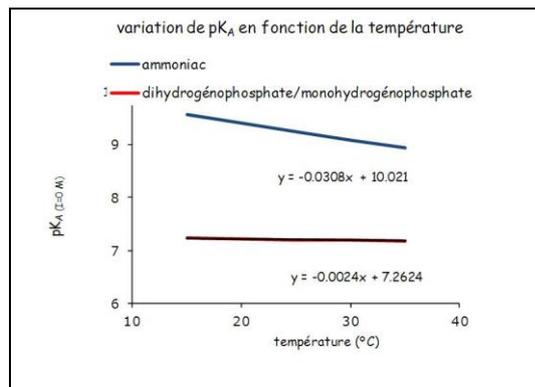


Figure 3 : variation de pK_A en fonction de la température pour 2 couples acide/base

Il est clair que si la valeur du pK_A du deuxième couple acide base de l'acide phosphorique est peu influencées par la température, il n'en est pas de même pour le couple ion ammonium/ammoniac

(NH₄⁺/NH₃). D'autres données existent dans la littérature pour les pK_A utilisées en biologie pour tamponner un milieu.¹⁵

1.2 Mesure de pH à l'aide d'une électrode sélective (électrode de verre)

La potentiométrie à courant nul est l'une des nombreuses méthodes électrochimiques utilisées en analyse. Elle concerne principalement les mesures de potentiel redox et de pH. Dans ce dernier cas, une électrode sélective des ions hydronium (H₃O⁺) est la plus utilisée : l'électrode de verre¹⁶.

1.2.1 Généralités

Dans le schéma 1, une cellule de mesure est représentée :

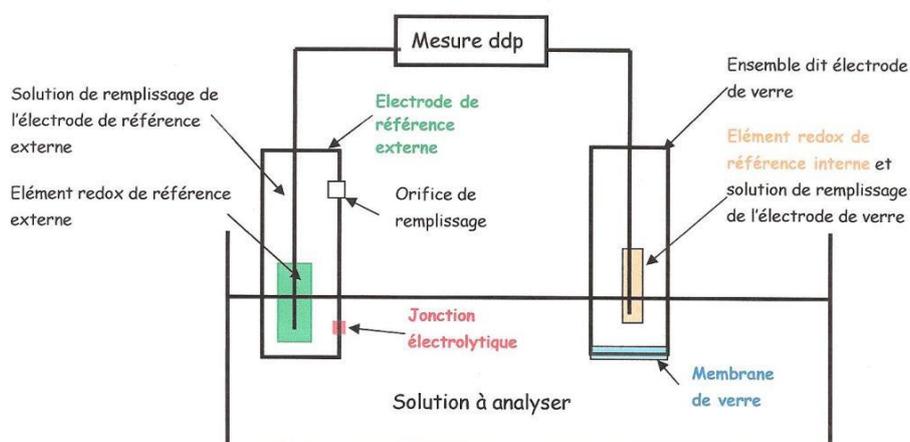


Schéma 1 : Schéma d'une cellule de mesure potentiométrique¹⁷

Dans cette illustration, les 2 électrodes entre lesquelles la différence de potentiel est mesurée

- électrode de verre, indicatrice (ou de mesure) et
- électrode de référence externe)

sont séparées.

1.2.2 Electrodes (sondes) utilisées;

a- Electrodes de référence

Chaque électrode de référence (interne et externe) est composée, à l'intérieur d'une allonge de verre,

- d'un élément redox solide mis en contact avec
- une solution de composition connue qui sera maintenue constante au cours du temps afin que son potentiel d'équilibre soit maîtrisé.

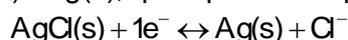
Deux électrodes de référence sont les plus utilisées :

- Electrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl)
- Electrode au calomel

Le fonctionnement redox des ces 2 électrodes de référence étant similaire, seul celui de l'électrode Ag/AgCl est développé en texte principal, celui de l'électrode au calomel est présenté en partie 2¹⁸.

Electrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl)

Elle contient le couple redox : AgCl(s) / Ag(s), qui répond à l'équilibre :



Les activités de AgCl (très peu soluble dans l'eau ($K_s = a_{\text{Ag}^+} * a_{\text{Cl}^-} \approx 10^{-10}$) et celle de Ag(s) sont égales à 1. Ceci conduit à la formulation du potentiel d'équilibre

$$E_{\text{équilibre(AgCl(s)/Ag(s))}} = E_{\text{AgCl(s)/Ag(s)}}^0 - \frac{2,303 * R * T}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (15)$$

Le schéma 2 illustre les différents constituants d'une électrode Ag/AgCl.

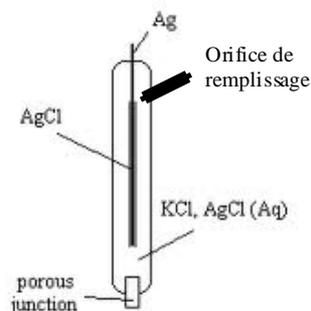


Schéma 2 : électrode de référence Ag/AgCl¹⁹

La jonction poreuse (porous junction) correspond à la jonction électrolytique (dite aussi jonction liquide) du schéma 1.

b- Electrode sélective

L'élément actif de l'électrode de verre²⁰ est constitué d'une membrane de verre très fine (membrane sélective), au niveau de laquelle les échanges d'ions H_3O^+ se feront du côté externe et du côté interne dans une faible épaisseur (couche hydratée)²¹. Le schéma 3 représente les constituants importants d'une électrode de verre:

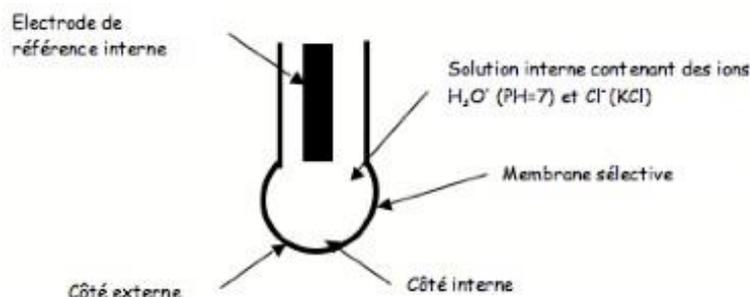


Schéma 3 : constituants d'une électrode de verre

Le potentiel de membrane (E_{membrane}) prend en compte les échanges d'ions hydronium

- entre la membrane et la solution à analyser du côté externe et
- entre la membrane et la solution interne du côté interne.

selon :

$$E_{\text{membrane}} \text{ (volts)} = 2,303 \frac{RT}{F} \log \frac{a_{H_3O^+}(\text{ext})}{a_{H_3O^+}(\text{int})} = k - a \text{ pH} \quad (16)$$

a = pente de la droite $E = f(\text{pH})$
 R = constante des gaz parfaits = $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 T = température (K)
 F = constante de Faraday = 96485 C mol^{-1}

Dans les laboratoires, les deux électrodes, l'indicatrice et la référence externe, sont souvent associées dans un dispositif unique : **l'électrode combinée**.²²

1.2.3 Ensemble des composantes de la valeur de la différence de potentiel mesurée

La chaîne potentiométrique est généralement schématisée (schéma 6) selon :

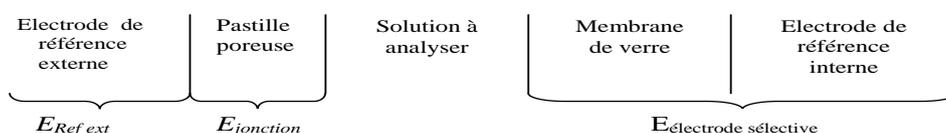


Schéma 4: Chaîne potentiométrique

Le principe de la mesure du pH est basé sur la différence de potentiel (dpp) entre les 2 électrodes immergées dans la solution à étudier

La dpp a différentes composantes :

- du côté électrode sélective : le potentiel de membrane (E_{membrane}) et le potentiel de l'électrode de référence interne ($E_{\text{ref int}}$)
- du côté de l'électrode de référence externe : son potentiel ($E_{\text{ref ext}}$) et le potentiel de jonction (E_j) dû à des transferts d'ions au niveau de la jonction électrolytique (jonction poreuse)²³.

Pour que la valeur du potentiel d'équilibre d'une électrode de référence externe soit constant à température constante., il faut contrôler l'activité (concentration) en ions chlorure, et, pour cette dernière, l'utilisateur doit s'assurer que la composition de la solution de remplissage de cette électrode est correcte.

La valeur du potentiel de jonction est un problème récurrent dans l'utilisation d'électrodes sélectives.²⁴

De plus amples renseignements sont accessible sur internet²⁵:

En résumé la différence de potentiel mesurée est donnée par la relation suivante :

$$E_{\text{mesuré}} = K - a \text{ pH} \quad (17)$$

La constante K regroupe les valeurs maîtrisées dans un mode de fonctionnement optimal:

- le potentiel de membrane côté interne
- les potentiels des électrodes de référence interne et externe
- le potentiel de jonction

1.2.4 Influence de la température:

La réponse de la membrane sélective dépend de la température au travers de la dépendance de la pente a ²⁶.

2 Solutions tampons, préparation

Par définition, **une solution tampon est constituée d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée.**

L'intérêt majeur des systèmes tampons est leur capacité à **limiter la variation de pH** d'une solution lors de l'ajout de base forte (ou d'acide fort).²⁷

Il existe une série de solutions tampons de référence, c'est la liste de solutions tampons standards de référence établie par l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC)²⁸. Cette liste est composée de 9 solutions standards primaires²⁹ et 4 solutions standards secondaires. Les valeurs de pH des solutions tampons certifiées par un fournisseur sont mesurées par rapport à ces références.

En ce qui concerne le monde du médicament et de la biologie médicale, on les retrouve dans de très nombreuses circonstances, par exemple : l'analyse de médicaments par des méthodes physicochimiques ou biologiques et pour toute mesure de pH.

Dans le cadre d'un laboratoire, on peut être appelé

- soit à utiliser des solutions tampons prêtes à l'emploi
- soit à préparer soi-même des solutions tampons.

Dans le premier cas il existe différentes classes de solution tampons :

- Les solutions tampons standards de référence
- Les solutions tampons dont la valeur de pH est certifiée ou non par le fournisseur qui seront utilisées pour calibrer une sonde pH ou vérifier le pH d'une solution préparée au laboratoire

Dans le second cas, le seul qui sera exposé dans ce texte, il est possible :

- D'effectuer des calculs préliminaires à la préparation.
- De s'appuyer sur des documents, y compris la pharmacopée européenne, ou en utilisant des calculateurs disponibles sur le web, concernant ou non les tampons standards de référence.

Il existe deux modes généraux de préparation d'une solution tampon:

- Sans réaction acide/base: l'acide faible (A_i) et sa base conjuguée (B_i) sont tous les deux disponibles
- Avec réaction acide/base qui conduira à la présence dans la solution tampon de l'acide faible et de sa base conjuguée c'est le cas :
 - Lors de l'addition d'une solution base forte de concentration connue (ex : NaOH) à une solution d'acide faible de concentration connue dans l'eau
 - Ou lors de l'addition d'une solution aqueuse d'acide fort de concentration connue (ex : HCl) à une solution aqueuse de base faible de concentration connue.

2.1 Sans réaction chimique utilisation de deux solutions H_a et b (acide et base faibles d'un même couple acide base)

Un exemple, préparation d'une solution tampon « phosphate » à pH 7,2, est issu d'un document qui émane d'un fournisseur de réactifs de laboratoire. Le tableau complet de préparation de solutions de pH 5,8 à 8 à partir des 2 solutions 0,2 M est donné en partie 2.^{30,31}

La première étape est la préparation des 2 solutions (S , à une même concentration de 0,2 M) :

- L'une, S_{H_a} contient l'acide faible (dihydrogénophosphate de sodium ou phosphate monosodique, NaH_2PO_4) et
- L'autre, S_b la base faible (monohydrogénophosphate de sodium ou phosphate disodique, Na_2HPO_4).

La solution tampon est ensuite préparée en trois étapes en ajoutant dans une fiole jaugée de 100,0 mL :

- x mL de la solution 0,2M de Na_2HPO_4 et

- y mL de la solution 0,2M de NaH₂PO₄
- puis le volume est complété à 100,0 mL avec de l'eau déminéralisée et la solution est agitée.

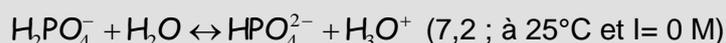
La concentration totale en ions phosphates est égale à 0,1 M.

Pour la solution pH 7,2 :

pH, 25 °C	x ml 0,2M-Na ₂ HPO ₄ S _{Ha}	y ml 0,2M-NaH ₂ PO ₄ S _b	[base]/ [acide]
7,2	36,0	14,0	2,57

Solution tampon Na₂HPO₄ – NaH₂PO₄ pH 7,2 at 25 °C (origine Sigma)

La simple observation des volumes des solutions S_{Ha} et S_b indiquées dans le tableau précédent doit vous surprendre si vous avez en mémoire la valeur du pK_A thermodynamique du couple acide base :



En effet, si l'influence de tous les ions présents en solution (ions spectateurs (ici Na⁺) ou ions à caractère acide ou basique responsables de la valeur de pH) est négligée, la réaction immédiate est

- Le rapport des concentrations B/A ([base] / [acide]) est égal à 1
- Les concentrations et quantités de matière (en moles) en acide et base faible sont égaux et
- Les 2 volumes sont égaux puisque les deux solutions d'acide et de base faibles ont des concentrations égales.

Or le rapport B/A est différent de 1 dans le document.

Souvenez vous de l'équation 13 : $pK_A' = pK_A + \log \frac{\gamma_b}{\gamma_{Ha}}$, l'explication s'y trouve.

L'estimation de la valeur de pK_A' se fait en calculant ou en estimant :

- La force ionique de la solution tampon
- Les coefficients d'activité de l'acide faible et de la base faible (équation choisie en fonction de la force ionique de la solution (équations 8, 9 et 10)
- Le pK_A' à la force ionique de la solution (équation 13)

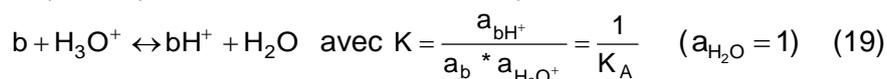
et enfin le pH de la solution tampon par les équations 18 ou 18'.

$$\text{pH} = pK_A' + \log \frac{C_b}{C_{Ha}} \quad (18) \quad \text{ou} \quad \text{pH} = pK_A' + \log \frac{Q_b}{Q_{Ha}} \quad (18')$$

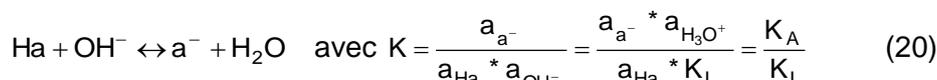
L'application numérique se trouve en partie 2³². La valeur calculée du pH est bien en accord avec le document.

2.2 Avec réaction acide/base (b+HA ou Ha+B) pour l'obtention des concentrations adéquates en acide et base faibles d'un même couple acide/base

Il faut tenir compte de la réaction de la base faible avec l'acide fort (HA, H₃O⁺) ou de l'acide faible avec la base forte (B, OH⁻) et calculer la constante d'équilibre de cette réaction :



ou



Comme pour toute réaction de titrage, la réaction est considérée comme quantitative si $K \geq 10^4$.³³

Si cette réaction est quantitative :

- Calculer les concentrations en acide faible ou base faible d'une part et BF ou AF d'autre part avant réaction
- Calculer les concentrations en acide et base faibles après réaction

- Calculer le pH et le
- Comparer à la valeur cible donnée par le document vous servant de base à la préparation de la solution tampon

2.2.1 Cas de la réaction d'une base faible avec un acide fort

Illustré par la préparation d'une solution tampon pH référencée dans la pharmacopée européenne. Il s'agit de la préparation d'une solution tampon imidazole à pH= 7,3.

L'équation du couple acide/base de l'imidazole (Im), une base faible et de son acide faible conjugué, l'ion imidazolium (ImH⁺), est :



Ce couple acide/base fait partie de la classe des couples HB⁺/B.

Dans le protocole pharmacopée, il est demandé de préparer 1,00 L d'un mélange contenant :

- 3,4 g d'imidazole (MM= 68,08 g.mol⁻¹)
- 5,8 g de KCl (MM= 74,55 g.mol⁻¹),
- 18,6 mL d'une solution de HCl 1,0 M
- eau qsp 1L.³⁴

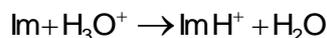
- L'imidazole réagit-il quantitativement avec l'acide chlorhydrique ?

Pour répondre à cette question, il faut utiliser l'équation 19.

La valeur de K_{eq} est égale à 10⁷, et la réaction d'équilibre:



devra être écrite comme une équation de réaction chimique quantitativement (totalement) déplacée vers la droite.



- Le calcul des concentrations en mol/L des réactifs acide ou basique ajoutés en solution à l'état initial (avant réaction) montre que la concentration en imidazole est supérieure à celle de l'acide chlorhydrique .³⁵
- Les concentrations après réaction quantitative sont :

ImH ⁺ (mol.L ⁻¹)	Im (mol.L ⁻¹)
0,0186	0,0313

Et le rapport B/A = 1,69

- Le calcul du pH de la solution préparée (à partir de l'équation (3)) donne une valeur de 7,2 différant donc de 0,1 unité pH de la valeur spécifiée dans la pharmacopée.
- Origine de l'erreur par rapport à la valeur cible

L'origine de l'erreur est encore ici de ne pas avoir pris en compte dans le calcul la présence de tous les ions en solutions. L'ion imidazolium est un contributeur de la valeur de la force ionique de la solution mais il ne faut oublier ni les ions chlorure, ni les ions potassium issus

- de la dissolution de la quantité de KCl présente en solution
- et de l'acide chlorhydrique ajouté pour atteindre le pH cible.

Le détail de calcul de la force ionique (égale à 0,0964 mol. L⁻¹) de la solution est donné en partie 2.³⁶

Après cette étape, il est possible d'appliquer la relation 13

$$\text{pK}_A' = \text{pK}_A + \log \frac{\gamma_b}{\gamma_{\text{bH}^+}}$$

Ici la base faible n'est pas chargée et son coefficient d'activité est égal à 1. Le calcul de celui de l'ion imidazolium est donné en note.³⁷

A partir de cette valeur de pK_A' et le rapport B/A, la valeur de pH calculée est, cette fois ci, égale à 7,3, valeur cible de la pharmacopée européenne.

$pK_A(I=0 \text{ M}, 25^\circ\text{C})$	7,0
pK_A'	7,1
$pH=$	7,3

2.2.2 Cas de la réaction d'un acide faible avec une base forte:

Il ne sera pas développé ici puisqu'il est absolument calqué sur le cas précédent.

2.3 Dilution d'une solution tampon

On peut observer une variation de la valeur de pH lors de dilutions d'une solution tampon, alors que le rapport B/A est constant. Ceci est dû à la variation de force ionique, engendrée par la dilution. **Cet effet sera analysé en ED.**

2.4 Influence de la température

La valeur de pH d'une solution tampon suit l'influence de la température sur la valeur de K_A (ou K_A').

Tous les couples acide/base n'ont pas le même comportement en fonction de ce paramètre. **Le pH d'une solution tampon commerciale certifiée n'est valable qu'à la température de certification et il est important de rester prudent sur cette valeur en cas d'utilisation à une température différente.**

3 Titrage (dosage) et détermination du pK_A' d'une base faible

Une réaction de dosage (titrage) doit s'appuyer sur un système quantitativement déplacé vers la droite³⁸. En complément du cours sont données ici les allures de graphes

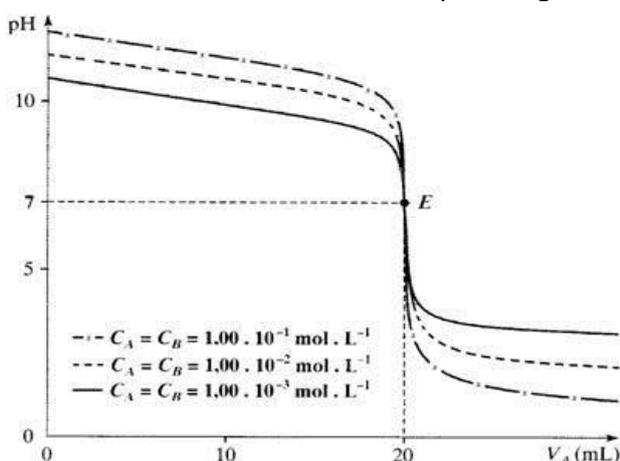
$$pH=f(\text{volume de titrant acide ajouté})$$

obtenus lors du dosage quantitatif d'une base par un réactif titrant acide et des éléments sur les méthodes de détermination d'un pK_A' . Ces thèmes font l'objet du TP.

3.1 Courbes de titrage d'une base par un acide:

3.1.1 Cas du dosage d'une solution de base forte (par exemple NaOH) par une solution d'un monoacide fort (par exemple HCl) dont la concentration est exactement connue:

La courbe de titrage de 20 mL d'une solution de base forte à 3 concentrations différentes (0,1, 0,01 et 0,001 mol. L⁻¹) par une solution d'acide fort, dont la concentration initiale exacte varie comme celle de la base forte, est illustrée par la figure 4³⁹ :



La courbe de titrage est symétrique par rapport à celle du titrage d'un acide fort par une base forte (voir cours).

Avant le début du titrage ($x=0$) le pH est fixé par la concentration en ions OH⁻

Avant le point équivalent ($0 < x < 1$), le pH est régi par la concentration en base forte toujours présente en solution.

Le pH à l'équivalence ($x=1$) est à la neutralité de l'eau. Il est voisin de 7⁴⁰.

Après le point équivalent ($x > 1$), le pH est régi par la concentration en acide fort ajouté en excès après l'équivalence.

Figure 4 : courbe de titrage d'une base forte par un acide fort ($pH=f(V_A)$)

3.1.2 Cas du dosage d'une solution de base faible (par exemple ammoniac) par une solution d'un monoacide fort (par exemple HCl) :

La courbe de titrage de 20 mL d'une solution de base faible à 3 concentrations différentes (0,1, 0,01 et 0,001 mol. L⁻¹) par une solution d'acide fort dont la concentration varie en fonction de celle de la base faible est ⁴¹:

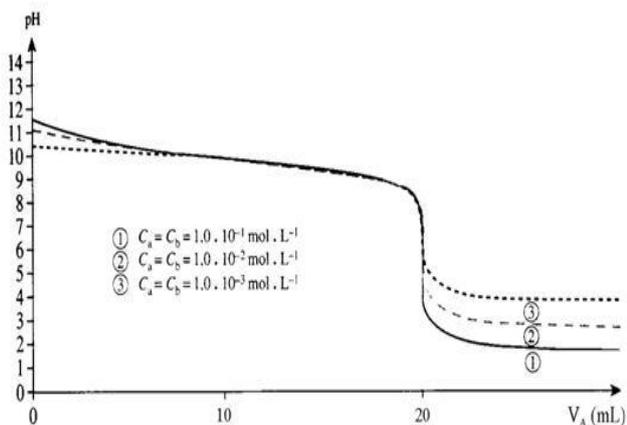


Figure 5 : courbe de titrage d'une base faible (ammoniaque) par un acide fort ($pH=f(V_A)$)

Comme pour le dosage d'une base forte par un acide fort, la courbe de titrage est symétrique par rapport à celle du titrage d'un acide faible par une base forte (voir cours).

Avant le début du titrage ($x=0$), le pH est fixé par la concentration de base faible

Avant le point équivalent ($0 < x < 1$), le pH est régi par le rapport des concentrations en base et acide faibles conjugués (tampon)

Le pH à l'équivalence ($x=1$) est fixé par la concentration de l'acide faible conjugué de la base titrée.

Après le point équivalent ($x > 1$), le pH est régi par la concentration en acide fort ajouté en excès après l'équivalence.

Un site destiné à des élèves de terminale S est très complet en ce qui concerne la simulation des courbes de titrage⁴².

3.2 Détermination du volume équivalent lors d'un titrage:

Lors de dosages potentiométriques, des mesures de pH (ou de potentiel) sont réalisées (pH ou potentiel en fonction du volume de réactif titrant ajouté). Le volume équivalent (V_{eq}) peut être repéré à partir des mesures :

- d'une valeur unique, sur le graphe obtenu, par différentes méthodes : la méthode des tangentes parallèles et la méthode de la dérivée⁴³ ou
- de plusieurs valeurs après linéarisation de la courbe de titrage et analyse de la droite obtenue (méthode de Gran)

Un site internet vous permettra d'obtenir des compléments d'information⁴⁴.

3.2.1 Utilisation d'une valeur unique :

En TP, vous utiliserez la méthode des tangentes parallèles qui est une méthode graphique. Un rappel de vous souvenirs de lycée est donné en note.⁴⁵

Il existe d'autres techniques de détermination du point d'inflexion correspondant à V_{eq} : le calcul des dérivées première ou seconde en fonction de la quantité de réactif titrant additionnée. Dans le premier cas, le point d'inflexion est caractérisé par un maximum et dans le second par une valeur égale à 0⁴⁶.

3.2.2 Utilisation de plusieurs valeurs :

C'est la méthode de Gran. Elle utilise la linéarisation de la courbe de titrage. Dans le cas du titrage d'une base faible par un acide fort l'équation de linéarisation (21) est:

$$V_A * 10^{+pH} = \frac{1}{K_A'} * (V_{eq} - V_A) \quad (21)$$

Avec :

V_A = volume d'acide fort ajouté en mL

pH = valeur de pH mesurée pour un volume d'acide fort donné

K_A' = valeur du pK_A apparent à une force ionique et température données

V_{eq} = volume équivalent

La figure 6 est un graphe de Gran typique :

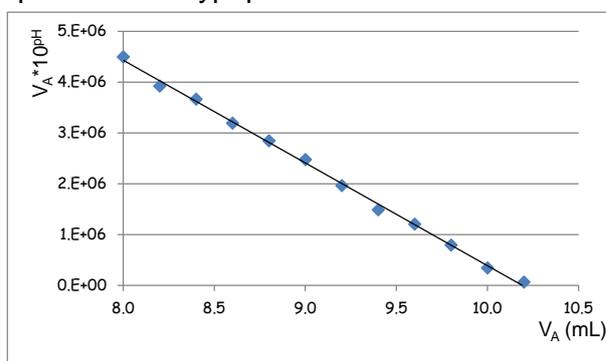


Figure 6 : linéarisation de la courbe de titrage d'une base faible par un acide fort

La valeur de V_{eq} est obtenue à partir de l'équation de la droite obtenue en traçant le graphique de $V_A * 10^{+pH}$ en fonction de V_A , **pour des valeurs de V_A comprises ente $0,8 * V_{eq}$ et V_{eq}** . C'est une droite de pente qui coupe l'axe des x pour V_{eq} .

Le cas du dosage d'une prise d'essai d'hydrogénocarbonate de potassium par une solution d'acide chlorhydrique 0,100 M sera développé en TP.

De nombreux d'autres exemples sont donnés dans la littérature (ouvrage⁴⁷ ou internet^{48,49}).

3.3 Détermination du pK_A' :

La méthode potentiométrique est largement utilisée dans la mesure du pK_A' d'un acide ou d'une base faible, à condition que l'acide et la base faibles à étudier soient solubles dans l'eau à une concentration suffisante (supérieures à 0,001 M).

Deux techniques sont utilisées :

- **Directement à partir des valeurs des données relevées** (pH, volume de réactif titrant ajouté) **pendant le titrage** dans une zone où l'acide et la base faibles conjugués sont présents dans la solution dans un rapport compris entre 0,1 et 10. Il est possible d'utiliser les équations décrites précédemment pour les solutions tampons. Pour une valeur de pH les concentrations ou les quantités de matière de Af ou Bf sont facilement calculées à partir du degré d'avancement du titrage correspondant.⁵⁰
- **Après linéarisation de la courbe de neutralisation K_A'** (voir figure 6). La pente de l'équation de la droite de linéarisation est égale à $-1/K_A'$.

Quelle que soit la méthode utilisée, la valeur de pK_A' déterminée dépend de la force ionique de la solution. En l'absence de l'addition dans la solution dosée d'une forte concentration (typiquement 0,1M) d'un électrolyte n'intervenant pas sur la quantitativité de la réaction acide/base, la force ionique varie tout au long du titrage.

PARTIE 2

Compléments d'informations

1 Valeur à force ionique nulle ($I = 0$ M) et à 25°C.

2 Ions non susceptibles d'échange de protons

3 Dans les ED prévus l'utilisation de la formule générale ne sera pas nécessaire. De plus une autre approximation sera utilisée : l'assimilation des concentrations, exprimées en mol kg⁻¹ (molalité), unité utilisée dans de nombreux documents de référence, à des concentrations exprimées en mol.L⁻¹ (molarité).

4 Les formules 8 à 10 ne sont pas à mémoriser. Elles vous seront indiquées en cas de besoin à une évaluation.

5

$$A = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \cdot d_0^{1/2}$$

Avec ϵ : permittivité relative du solvant
 T : température en kelvin (K)
 d_0 : densité du solvant à 298 K.

6

$$B = \frac{0,503}{(\epsilon T)^{1/2}} \cdot d_0^{1/2}$$

7 Comme indiqué dans le tableau suivant, les valeurs de a (en nm) sont variables selon les ions et différentes des rayons des ions sous forme non hydratée :

Ions organiques ou inorganiques			
Charge =± 1	Charge =± 2	Charge =± 3	a (nm)
H ₃ O ⁺			0,9
C ₆ H ₅ COO ⁻	C ₆ H ₄ (COO) ₂ ²⁻		0,6
		Citrate ³⁻	0,5
Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	Hcitrate ²⁻		0,45
CH ₃ COO ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	0,4
OH ⁻ , H ₂ citrate ⁻			0,35
K ⁺ , Cl ⁻			0,3
NH ₄ ⁺			0,25

Valeurs de rayon ionique hydraté pour une sélection d'ions

J. Kielland, J.Am.Chem.Soc, 1937, 59, 1675 ; D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis ; W.H. Freeman (ed), 1991. Dans ces deux ouvrages, les valeurs calculées des coefficients d'activité sont données à 25°C pour un nombre limité de forces ioniques

8 Il existe encore une autre forme de la loi de Debye et Hückel étendue qui exprime la dépendance d'un coefficient d'activité vis-à-vis de la température. Elle montre que dans les conditions habituelles d'un laboratoire, une variation de 20°C (de 15 à 35°C) n'entraîne qu'une variation d'environ 0,01 sur la valeur d'un pK_A' (ou d'un pH).

9 Cette relation est reprise par un site internet complet de calcul de pH :

<http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot.html>

10 Dans le tableau 4 sont rassemblées les valeurs des coefficients d'activité (γ_{ion}), pour les ions étudiés au cours des 2 séances de TP/ED, pour un choix réduit de valeurs de force ionique.

charge de l'ion	a (nm)		I (mol L ⁻¹)					
			0,001	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
$z = \pm 1$	0,90	H ₃ O ⁺	0,967	0,913	0,890	0,854	0,826	0,747
	0,45	HCO ₃ ⁻						
		,H ₂ PO ₄ ⁻	0,965	0,903	0,872	0,821	0,777	0,747
		CH ₃ COO ⁻	0,965	0,902	0,870	0,817	0,77	0,747
0,25	NH ₄ ⁺	0,965	0,897	0,862	0,801	0,745	0,747	
$z = \pm 2$	0,40	HPO ₄ ²⁻	0,867	0,661	0,572	0,445	0,351	0,258

Valeurs de γ_{ion} en fonction de la charge de l'ion, le rayon d'ion solvaté et la force ionique de la solution

11

C _{HCL} (mol/L)	I (mol/L)	log($\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$)	$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$	a _{H₃O⁺}	pH
1,00E-01	1,00E-01	-0,1474	0,71	7,12E-02	1,15
1,00E-02	1,00E-02	-0,0495	0,89	8,92E-03	2,05
1,00E-03	1,00E-03	-0,0160	0,96	9,64E-04	3,02
1,00E-04	1,00E-04	-0,0051	0,99	9,88E-05	4,01
1,00E-05	1,00E-05	-0,0016	1,00	9,96E-06	5,00

Relation concentration /activité/ pH de solutions dans l'eau d'un monoacide fort pour différentes concentrations

12 <http://analytical.biochem.purdue.edu/221/wwwboard/handouts/supplemental/buffer.pdf>

Un site internet qui propose un tableau intéressant indiquant des valeurs de variations du pK_A' par rapport au pK_A en fonction

- du nombre de charge de l'acide
- de la force ionique et
- de la température

13 Voir le cours concernant les polyacides.

14 extraits d'une compilation de valeurs de pK_A publiée par la Division de Chimie Analytique avec les valeurs suivantes :

	t °C	15	20	25	30	35
pK _A	NH ₄ ⁺ /NH ₃	9,564	9,401	9,246	9,093	8,947
pK _A	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	2,107	2,127	2,148	2,171	2,196
pK _A	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	7,231	7,213	7,200	7,190	7,183
pK _i	Eau	14,346	14,167	13,997	13,833	13,680

Influence de la température sur les pK_A de quelques couples acide/base

15 En biologie analytique, il existe de nombreux composés utilisés pour fixer le pH et leurs pK_A sont listés dans différents supports de la littérature. Deux exemples sont rassemblés dans le tableau suivant, montrant clairement que l'influence de la température sur une valeur de pK_A est loin d'être négligeable, influençant la valeur du pH de la solution tampon (en dehors de l'influence de la température sur la réponse de la sonde elle-même).

tampon	pK _A (à 20°C)	pK _A (à 25°C)	pK _A (à 37°C)
HEPES	7,55	7,48	7,31
TRIS	8,20	8,06	7,72

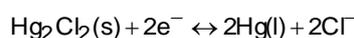
16 Voir cours.

17 Cette cellule comprend :

- Le récipient qui contient la solution à analyser et 2 électrodes immergées dans la solution :
- L'électrode indicatrice : électrode de verre qui comprend une membrane sélective des ions hydronium, une électrode de référence interne et une solution de remplissage. L'ensemble est clos lors de la fabrication, l'expérimentateur n'y a pas accès.
- Et une électrode de référence externe.

Les deux électrodes sont reliées à un voltmètre (potentiomètre), qui mesure la différence de potentiel total (E_{total} (V) souvent appelée potentiel, ou ddp).

18 L'électrode de référence au calomel contient le couple redox : Hg₂Cl₂(s) / Hg (l) , qui répond à l'équilibre



Le calomel Hg₂Cl₂ (poudre grisâtre) est peu soluble dans l'eau

$$K_s = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2 \approx 10^{-18}$$

Son activité ainsi que celle de Hg (l) sont égales à 1.

Le potentiel d'équilibre de ce couple redox est régi par la loi de Nernst:

$$E_{\text{équilibre}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})) = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})}^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} \log a_{\text{Cl}^-}$$

Cette électrode est dite électrode au calomel saturé (ECS) quand la solution dans laquelle est immergé l'ensemble calomel/mercure est une solution aqueuse saturée en KCl (environ 3,5 mol.L⁻¹). Le schéma représente cette électrode (sonde).

La pastille poreuse correspond à la jonction électrolytique (dite aussi jonction liquide) du schéma.

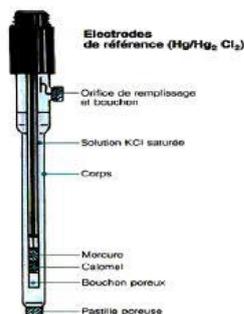


Schéma : électrode de référence au calomel

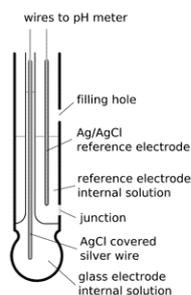
19 Le chlorure d'argent est déposé sur un fil d'argent par électrolyse, et la solution de remplissage de cette électrode contient du KCl et du chlorure d'argent à saturation dans l'eau.

20 Voir Cours.

21 Voir le cours pour la sélectivité de la membrane et la linéarité de la dépendance du potentiel en fonction de pH.

22

Au cours des TP vous aurez à utiliser soit un montage avec les 2 électrodes physiquement séparées (électrode de verre + électrode de référence externe ECS), soit un montage avec les 2 électrodes rassemblées (électrode de verre + électrode de référence externe Ag/AgCl) dans un dispositif unique : une électrode combinée (schéma)



Électrode de verre combinée

23 Si pour l'électrode de référence interne, la composition en ions chlorure de la solution de remplissage de l'électrode de verre est fixée par le fabricant, il n'en est pas de même pour l'électrode de référence externe.

24 Un potentiel de jonction s'établit à l'interface entre deux solutions contenant différents électrolytes ou différentes concentrations d'un même électrolyte. Il résulte de la distribution inégale des cations et des anions dans la jonction, en raison de la différence de vitesse de transport électrochimique des espèces à travers la jonction. Il est connu que, parmi les nombreux électrolytes incluant des ions chlorures utilisables dans les solutions internes d'une électrode de référence, le choix d'une solution très concentrée de chlorure de potassium est le plus satisfaisant car minimisant la valeur du potentiel de jonction.

25 <http://www.vl-pc.com/default/index.cfm/continuing-education/practical-ph-theory-and-use/continuing-education-1-ph-theory-page-2/>

26 $a = \frac{2,303 \cdot RT}{F} (V)$

27 L'effet tampon est mesuré par :

- le **pouvoir tampon** correspondant à l'ajout d'un nombre de moles noté Q d'ions OH⁻ (ou H₃O⁺) faisant varier le pH d'une quantité ΔpH. Il s'exprime par le rapport ΔQ/ΔpH et dépend fortement des concentrations totales d'acide et de base conjugués utilisées. Il est exprimé par :

$$\beta = \frac{dQ_{BF}}{dpH} = -\frac{dQ_{AF}}{dpH}$$

Le pouvoir tampon pratique est défini par Q_{BF} et Q_{AF} = nombre de moles de base forte ou d'acide fort ajouté à 1 L de solution tampon pour observer une variation de pH de 1 unité.

- **le volume de débordement** correspondant au volume de base forte (ou d'acide fort) à ajouter pour sortir de la zone de capacité tampon ($pH > pK_A + 1$ ou $pH < pK_A - 1$)

Une solution tampon n'est totalement efficace que si la concentration totale en acide et base conjugués est suffisante et que le rapport de leurs concentrations varie de 0,1 à 10.

28 Pour plus de renseignements, se reporter une publication de l'IUPAC dans Pure and Applied Chemistry : 74(11) ; 2002 ; 2169-220)

29 Leur préparation est décrite dans la Pharmacopée Européenne.

30 <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/core-bioreagents/biological-buffers/learning-center/buffer-reference-center.html>.

Les phosphates de sodium existent sous différents états d'hydratation:

$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, M= 178,0 g mol⁻¹; une solution 0,2M contient 35,61 g/L.

$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, M= 358,1 g mol⁻¹; une solution 0,2M contient 71,64 g/L

$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, M= 138,0 g mol⁻¹; une solution 0,2M contient 27,6 g/L

$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, M= 156,0 g mol⁻¹; 0 une solution 0,2M contient 31,21 g/L

31 <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/core-bioreagents/biological-buffers/learning-center/buffer-reference-center.html>. La colonne de droite n'existe pas dans le document original.

pH, 25 °C	x ml 0,2M- Na_2HPO_4	y ml 0,2M- NaH_2PO_4	base/ [acide]
5,8	4,0	46,0	8,70E-02
6,0	6,15	43,85	1,40E-01
6,2	9,25	40,75	2,27E-01
6,4	13,25	36,75	3,61E-01
6,6	18,75	31,25	6,00E-01
6,8	24,5	25,5	9,61E-01
7,0	30,5	19,5	1,56E+00
7,2	36,0	14,0	2,57E+00
7,4	40,5	9,5	4,26E+00
7,6	43,5	6,5	6,69E+00
7,8	45,75	4,25	1,08E+01
8,0	47,35	2,65	1,79E+01

32 Application numérique:

- Calcul de la force ionique de la solution tampon pH 7,2 (revoir les ED UE14)

ions monovalents		vérification de l'électroneutralité	
Na^+	0,1720 mol.L-1	charges +	charges -
$H_2PO_4^-$	0,0280 mol.L-1	0,1720	0,1720
ions divalents			
HPO_4^{2-}	0,0720 mol.L-1		
I=	0,2440 mol.L⁻¹		

- Estimation des coefficients d'activité des ions $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}

La valeur de la force ionique est supérieure à 0,1 mol.L-1, l'estimation des coefficients d'activité se fait à partir de la relation de Davies

	I mol.L ⁻¹	-log γ	γ
charge 1			
$H_2PO_4^-$	0.244	-0.1310	0.74
charge 2			
HPO_4^{2-}	0.244	-0.5252	0.30

- Valeur du pK_A'

$$pK_A' = 6,82$$

- Valeur du pH calculée à partir des équation 14 et 14'

$$pH = 7,2$$

Cette valeur est bien conforme à celle indiquée dans le document.

33 Voir la partie *constantes d'équilibre* de réaction dans le cours.

34 qsp= quantité suffisante pour

35

Calcul des concentrations avant réaction (mol/L) de tous les composés constitutifs de la solution tampon pH 7,3

		concentrations initiales en mol/L
imidazole	3.4 g	0.0499
KCl	5.8 g	0.0778
HCl 1M	18.6 mL	0.0186
eau qsp	1000 mL	

36

calculs de la force ionique après réaction

ions monovalents		électroneutralité	
		charges +	charges -
Cl ⁻	0,0964 mol.L ⁻¹		
K ⁺	0,0778 mol.L ⁻¹	0,0964	0,0964
ImH ⁺	0,0186 mol.L ⁻¹		
espèce non chargée			
imidazole	0,0313 mol.L ⁻¹	B/A	1,69
I=	0,0964 mol.L⁻¹		

37

calcul du coefficient d'activité de l'ion imidazolium

Debye Huckel étendue

I mol.L ⁻¹	log γ	γ
0,0964	-0,1521	0,70

38 Voir la partie *constantes d'équilibre de réaction* dans le cours.

39 http://passeport.univ-lille1.fr/site/chimie/scc1034/C10dosab/C10dosab_web.publi/web/co/03_1_dosage_fort.html

40 La neutralité pour une solution aqueuse ne correspond pas exactement à pH=7, à cause de l'influence de la force ionique et de la température sur la constante K_i de l'eau.

41 http://passeport.univ-lille1.fr/site/chimie/scc1034/C10dosab/C10dosab_web.publi/web/co/05_1_dosage.html

42 <http://www.scientillula.net/logiciels/dosa/dosa.html>

43 Voir cours.

44 www.chem.sc.edu/analytical/chem321L/labs/Expt5.pdf

45

- Tracer, de part et d'autre du saut de pH, deux tangentes (T1 et T2) à la courbe, parallèles entre elles.
- Tracer une droite perpendiculaire (D) à ces deux tangentes : elle coupe en 2 points ces 2 tangentes.
- Tracer la médiatrice au segment formé par les 2 points précédents: elle coupe la courbe pH=f(Vb) en un point qui est le point équivalent.

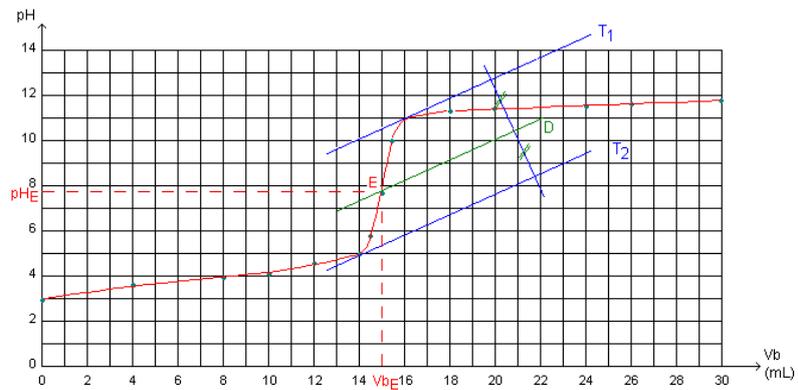


Illustration de la méthode des tangentes

- 46 Les postes de titrage automatiques utilisent ces techniques.
- 47 D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis ; W.H. Freeman (ed), 1991.
- 48 http://en.wikipedia.org/wiki/Gran_plot
- 49 chemistry.depaul.edu/wwolbach/205_207/9.pdf
- 50 Voir cours.