

Sommaire

XVI - Questions-réponses autour du concept du pH

XVI-1. Le coefficient d'activité et la "constante" de réaction	3
XVI-1-1. La constante d'équilibre ne dépend-t-elle que des concentrations?	3
XVI-1-2. Pourquoi introduire un coefficient d'activité?	3
XVI-1-3. Dans quels systèmes d'unités définir les concentrations?	4
XVI-1-4. L'activité de l'eau est-elle constante?	4
XVI-1-5. Combien de molécules d'eau dans l'écriture de la réaction acide-base?	5
XVI-1-6. Comment quantifier la quantité d'ions en solution?	6
XVI-1-7. Quelles sont les caractéristiques expérimentales du coefficient d'activité?	6
XVI-1-8. Comment modéliser le coefficient d'activité?	7
XVI-1-9. Quel est le coefficient d'activité des espèces neutres?	10
XVI-1-10. Peut-on mesurer les coefficients d'activité individuels?	11
XVI-1-11. Quelle "constante" utiliser dans les calculs?	12
XVI-1-12. Quelle est l'utilité d'un sel de fond?	13
XVI-1-13. Quelle est l'influence de la force ionique sur le pH opérationnel?	13
XVI-1-14. Quelle est l'influence de la force ionique sur la solubilité?	14
XVI-1-15. Quel est l'effet de la force ionique sur le potentiel redox M^{n+}/M ?	14
XVI-1-16. Quel est l'effet de la force ionique sur les équilibres de complexation?	15
XVI-1-17. Quel est l'effet de la force ionique sur l'absorbance?	15
XVI-2. L'électrode de verre combinée et la mesure du pH	16
XVI-2-1. Quelle est la signification exacte de l'acronyme "pH"?	16
XVI-2-2. Comment mesurer le pH de la manière la plus exacte?	16
XVI-2-3. Comment une membrane de verre peut être sensible aux ions hydronium?	17
XVI-2-4. Comment est fermé le circuit électrique comprenant les électrodes?	19
XVI-2-5. Quelle est l'origine du potentiel de jonction?	19
XVI-2-6. Quelles sont les électrodes de référence utilisées?	20
XVI-2-7. Qu'est-ce qu'une électrode de verre combinée?	21
XVI-2-8. Quelles sont les limites acceptables pour le potentiel d'asymétrie et la pente?	24
XVI-2-9. La mesure du pH est-elle stable?	24
XVI-2-10. Quelle doit être la résistance du pH-mètre?	25
XVI-2-11. Quelle est la fonction du diaphragme sur une électrode combinée?	25
XVI-2-12. Qu'entend-on par le temps de réponse d'une électrode?	25
XVI-2-13. La température a-t-elle un effet sur la mesure du pH?	25
XVI-2-14. Doit-on agiter lors de la mesure de pH?	27
XVI-2-15. Quelle est la force ionique d'une solution tampon?	27
XVI-2-16. Quelle est la référence primaire de la mesure du pH?	27
XVI-2-17. Quelles sont les solutions tampon à utiliser en TP pour l'étalonnage?	28
XVI-2-18. Que contiennent les solutions tampon utilisées en TP ?	28
XVI-2-19. Quelle est l'utilité de l'orifice au sommet de l'électrode combinée?	30
XVI-2-20. Pourquoi certaines électrodes n'ont pas d'orifice au sommet de l'électrode?	31
XVI-2-21. Quelle doit être la position de l'électrode dans le bécher de réaction?	31
XVI-2-22. Peut-on mesurer le pH de l'eau distillée?	31
XVI-2-23. Quelle est la durée de vie d'une électrode de pH?	31
XVI-2-24. Comment évaluer l'état de l'électrode combinée?	32
XVI-2-25. Quelles sont les causes d'une mesure incorrecte de pH?	32
XVI-2-26. Comment nettoyer une électrode combinée souillée?	33
XVI-2-27. Comment utiliser une électrode combinée?	33
XVI-2-28. Quelles sont les causes d'erreur de la mesure du pH?	34
XVI-2-29. Quelle précision maximale peut-on attendre sur la mesure du pH?	34

XVI-3. Les étalons primaires et secondaires	35
XVI-3-1. Quelle est la différence entre titrage et dosage?	35
XVI-3-2. Quels sont les différents types de titrage acido-basique?	35
XVI-3-3. Qu'est-ce qu'un étalon primaire?	35
XVI-3-4. Est-il nécessaire de sécher à l'étuve les étalons primaires commerciaux?	37
XVI-3-5. Qu'est-ce qu'un étalon secondaire?	37
XVI-3-6. Qu'est-ce qu'une solution concentrée?	37
XVI-3-7. Pourquoi la soude et la potasse solides ne sont-ils pas des étalons primaires?	38
XVI-3-8. Comment manipuler et diluer les solutions concentrées d'acide?	39
XVI-3-9. Comment préparer un litre d' HCl 0,100 M?	40
XVI-3-10. Les solutions d'étalon secondaire sont-elles stables dans le temps?	41
XVI-4. Le pK_a : influence de la structure, de la température et du solvant	43
XVI-4-1. Quelles sont les valeurs des pK_a des couples de l'eau?	43
XVI-4-2. Qu'appelle-t-on nivellement des acides et bases par le solvant?	44
XVI-4-3. Peut-on calculer les pK_a des acides et des bases nivelés dans l'eau?	44
XVI-4-4. Comment évolue le pK_a dans le tableau périodique?	47
XVI-4-5. Quels facteurs structuraux influent sur le pK_a ?	48
XVI-4-6. Est-il simple d'assigner à chaque fonction acide son pK_a ?	52
XVI-4-7. Le pK_a dépend-t-il de la température?	54
XVI-4-8. Quelles sont les techniques expérimentales pour déterminer un pK_a ?	55
XVI-4-9. Comment définir et mesurer le pH dans un solvant autre que l'eau?	57
XVI-4-10. Tous les solvants ont-ils des propriétés acide-base analogues à l'eau?	58
XVI-4-11. Tous les solvants sont-ils amphiprotiques?	59
XVI-4-12. Quelles sont les interactions possibles entre un acide neutre et le solvant?	60
XVI-4-13. Peut-on faire correspondre les échelles d'acidité?	63
XVI-4-14. Quels facteurs influent sur les pK_a mesurés dans différents solvants?	65
XVI-4-15. Quelle est l'influence de ϵ_r sur le pK_a dans les solvants amphiprotiques?	65
XVI-4-16. Comment corréler les pK_a dans deux solvants amphiprotiques?	67
XVI-4-17. Que se passe-t-il dans les solvants aprotiques?	71
XVI-5. Les fonctions d'acidité de Hammett	73
XVI-5-1. Quelle est la définition de la fonction d'acidité de Hammett ?	73
XVI-5-2. Comment sont mesurés les rapports des concentrations?	74
XVI-5-3. Comment sont déterminés les constantes d'acidité?	75
XVI-5-4. Comment calculer les valeurs de H_0 ?	75
XVI-5-5. Existe-t-il d'autres fonctions d'acidité?	77
XVI-5-6. Est-il possible de mesurer des pK_a de bases organiques très faibles?	77
XVI-5-7. Peut-on utiliser d'autres méthodes que la spectrophotométrie?	78
XVI-6. Les indicateurs colorés acido-basiques	79
XVI-6-1. Quelles sont les propriétés et utilisations d'un indicateur acido-basique?	79
XVI-6-2. Quelle est l'origine de la couleur dans les molécules organiques?	79
XVI-6-3. Qu'appelle-t-on zone de virage ou teinte sensible?	83
XVI-6-4. La zone de virage dépend-elle de la concentration en indicateur?	83
XVI-6-5. Comment choisir l'indicateur pour un dosage colorimétrique?	84
XVI-6-6. Combien de familles d'indicateurs acido-basiques?	84
XVI-6-7. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs azoïques?	84
XVI-6-8. Comment sont synthétisés les indicateurs azoïques?	88
XVI-6-9. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs sulfonephthaléiques?	89
XVI-6-10. Pourquoi le pK_a n'est-il pas au milieu de la teinte sensible?	90
XVI-6-11. Comment sont synthétisés les indicateurs sulfonephthaléiques?	91
XVI-6-12. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs phthaléiques?	92
XVI-6-13. Comment sont synthétisés les indicateurs phthaléiques?	93
XVI-6-14. Pourquoi les phthaléines se décolorent-elles en milieu fortement basique?	94
XVI-6-15. Pourquoi les phthaléines se colorent-elles en milieu fortement acide?	94
XVI-6-16. La coloration des dérivés azotés du triphénylméthane est-elle stable?	95
XVI-6-17. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs anthocyaniques?	96
XVI-6-18. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs xanthéniques?	97

XVI-6-19. Quel est l'ordre de grandeur du ϵ d'un indicateur?	100
XVI-7. Le pH des solutions aqueuses et la <i>CEP</i>	102
XVI-7-1. Quelle est l'expression de la fraction molaire d'une espèce acido-basique?	102
XVI-7-2. Quelle est l'utilité des diagrammes bilogarithmiques?	102
XVI-7-3. Tous les points du diagramme bilog sont-ils accessibles expérimentalement?	104
XVI-7-4. Quel est le critère pour qu'une espèce prédomine devant une autre?	104
XVI-7-5. Existe-t-il une expression analytique pour le pH d'une solution d'acide faible?	105
XVI-7-6. Quelles approximations pour calculer le pH d'une solution d'acide faible?	106
XVI-7-7. Qu'appelle-t-on équation de conservation des échanges protoniques?	107
XVI-7-8. Peut-on déterminer graphiquement le pH d'un acide faible?	109
XVI-7-9. La seconde acidité influe-t-elle sur le pH d'une solution d'un diacide?	113
XVI-7-10. Peut-on déterminer graphiquement le pH d'une solution d'acide citrique ou de l'un de ses sels?	114
XVI-7-11. Peut-on déterminer graphiquement le pH d'un mélange A/B conjuguée?	115
XVI-7-12. Que se passe-t-il lorsque l'acide et la base ne sont pas conjugués?	116
XVI-7-13. Peut-on déterminer graphiquement le pH d'un mélange complexe?	117
XVI-8. Le pH des solutions d'acide et le concept de contribution protonique	119
XVI-8-1. Qu'appelle-t-on contribution protonique d'un équilibre acido-basique?	119
XVI-8-2. La contribution protonique dépend-t-elle de la force ionique?	119
XVI-8-3. Les contributions protoniques d'un diacide sont-elles indépendantes?	120
XVI-8-4. Peut-on calculer les contributions protoniques pour un triacide?	122
XVI-8-5. Peut-on évaluer les contributions protoniques pour un polyacide?	123
XVI-9. Le calcul et l'interprétation des courbes de titrage	125
XVI-9-1. Le volume équivalent correspond-t-il au point d'inflexion de la courbe?	125
XVI-9-2. Peut-on calculer la courbe du titrage d'un acide fort par une base forte?	126
XVI-9-3. Peut-on calculer la courbe du titrage d'un acide faible par une base forte?	132
XVI-9-4. Peut-on calculer la courbe du titrage d'un polyacide par une base forte?	135
XVI-9-5. Peut-on différencier la courbe d'un polyacide de celle d'un monoacide?	137
XVI-9-6. Peut-on calculer la courbe du titrage d'un mélange d'acides par une base forte?	138
XVI-9-7. Quelle est l'influence de l'ajout d' HCl sur la courbe d'un acide aminé?	138
XVI-9-8. Comment est modifiée la courbe de titrage si la soude est carbonatée?	139
XVI-9-9. Peut-on titrer l'acide citrique par les ions phosphate?	140
XVI-9-10. Peut-on utiliser les diagrammes bilogarithmiques dans les titrages?	141
XVI-9-11. Quelles précautions prendre pour repérer la fin du titrage?	147
XVI-9-12. Quels sont les facteurs qui influent sur l'erreur relative de titrage?	148
XVI-9-13. Qu'appelle-t-on index de qualité du titrage?	150
XVI-9-14. Peut-on corrélérer index de qualité du titrage et diagramme bilog?	152
XVI-9-15. Comment varient les concentrations avec l'avancement du titrage?	153
XVI-10. Le fit des courbes de titrage et la dérivation numérique	157
XVI-10-1. Existe-t-il une fonction permettant de modéliser une courbe de titrage?	157
XVI-10-2. Quel est l'effet du bruit sur la dérivation numérique?	160
XVI-10-3. Quel est l'effet de la moyenne mobile sur la dérivée seconde?	162
XVI-10-4. Est-ce que fitter la courbe permet d'éliminer le bruit sur les dérivées?	163
XVI-10-5. La fonction arctangente permet-elle de déterminer l'équivalence?	163
XVI-10-6. Quelle fonction décrit le mieux l'évolution du pH autour de v_e ?	165
XVI-10-7. La fonction $\text{argsh}(x)$ fitte-t-elle la courbe de titrage Af/BF ?	167
XVI-10-8. La fonction $\text{argsh}(x)$ décrit-elle la courbe de titrage Af/BF ?	170
XVI-10-9. Quelle fonction utiliser pour fitter la courbe de titrage des polyacides?	172
XVI-11. La cellule de conductimétrie et le conductimètre	174
XVI-11-1. Quelle est la définition de la conductivité?	174
XVI-11-2. La mesure de la conductivité se fait-elle en courant continu ou alternatif?	174
XVI-11-3. Dans quel domaine varie la conductivité?	174
XVI-11-4. Quel type de cellule utilise-t-on?	175
XVI-11-5. Pourquoi recouvrir les plaques d'une cellule à 2 pôles de noir de platine?	176
XVI-11-6. Comment déterminer la constante d'une cellule?	176

XVI-11-7. Quelle doit être la valeur de la constante de cellule?	177
XVI-11-8. Quels sont les paramètres physiques qui influent sur la mesure?	177
XVI-11-9. La conductivité dépend-t-elle de la concentration?	178
XVI-11-10. Comment mesure-t-on les λ° ?	182
XVI-11-11. La loi de Kohlrausch a-t-elle un fondement mathématique?	183
XVI-11-12. La température a-t-elle un effet sur la mesure de la conductivité?	184
XVI-11-13. Doit-on agiter lors de la mesure de conductivité?	184
XVI-11-14. Pourquoi utiliser la conductivité corrigée?	184
XVI-11-15. Comment nettoyer la cellule de conductimétrie?	185
XVI-11-16. Comment stocker la cellule de conductimétrie?	185
XVI-11-17. Quelle est la durée de vie d'une cellule de conductimétrie?	185
XVI-11-18. Quelles sont les causes d'une mesure de conductivité incorrecte?	185
XVI-11-19. Quelles sont les applications de la conductimétrie?	185

XVII- Les manipulations

Thème 160. La mesure du pH et la force ionique. 191

I) Réponse de l'électrode de verre.	192
II) Influence de la force ionique sur le pH.	193
III) Mise en évidence colorimétrique de la force ionique.	194
IV) Effet de la force ionique sur la constante d'acidité apparente.	195
V) Validité de l'équation simplifiée $\text{pH} = \text{p}c$ pour un acide fort.	196
VI) Influence de I sur le pH des solutions d'acide faible.	197
VII) Effet de la charge des ions sur le pH d'un tampon équimolaire.	198
VIII) Effet de I sur le pH d'une solution de base polychargée.	199
IX) Réponse de l'électrode à quinhydrone.	201
X) Réponse de l'électrode de graphite.	204
XI) Mesure du pH par spectrophotométrie.	206
XII) Mesure spectro du pH à l'aide d'un mélange d'indicateurs.	208

Thème 161. La fonction de Gran et autres linéarisations des courbes pH-métriques. 234

I) Linéarisation de la courbe de titrage : AF /soude.	235
II) Linéarisation de la courbe de titrage : Af /soude.	237
III) Linéarisation de la courbe de titrage d'un mélange AF+AF .	239
IV) Linéarisation de la courbe de titrage d'un polyacide par la soude.	239
V) Linéarisation du dosage : acide fort par la soude carbonatée.	242
VI) Etalonnage en concentration de l'électrode de verre.	243

Thème 162. Les solutions tampon. 266

I) Mise en évidence colorimétrique de l'effet tampon.	269
II) pH des solutions tampon équimolaires.	269
III) Préparation des solutions tampon 7 et 4.	273
IV) Pouvoir tampon à la neutralisation et pH.	275
V) Pouvoir tampon à la neutralisation et courbe de dosage.	276
VI) Evolution du pouvoir tampon à la dilution avec c .	277
VII) Effet de sel sur le pH des solutions tampon.	278
VIII) Dosage des solutions tampon commerciales 7 et 4.	279
IX) Additivité du pouvoir tampon.	280
X) Tampon universel.	281
XI) Utilisation d'une solution tampon dans un dosage à pH stat.	283
XII) Pouvoir tampon en milieu biphasique.	284
XIII) Pouvoir tampon d'un comprimé de Vitascorbol .	286

Thème 163. Les courbes de dosage $v = f(\text{pH})$. 316

I) Mise en évidence de l'influence de I sur la qualité du fit.	318
II) Dosage d'un acide faible par la soude : l'acide acétique.	318
III) Quelles valeurs limites de $\text{p}K_a$ peut-on extraire du fit?	321

IV) Dosage des ampholytes de type AH .	323
V) Dosage de diacides.	324
VI) Dosage d'un triacide : l'acide citrique.	326
VII) Détermination du nombre d'acidités par fit.	328
VIII) Allure du premier palier et nombre de H échangés.	329
IX) Dosages acide et basique des ampholytes.	330
X) Dosage des mélanges d'acides : les acides aminés.	332
XI) Etalonnage des solutions d'acide et de base.	334
Thème 164. Le nombre d'entités liées et les courbes de Bjerrum.	374
I) Valeur du pK_a de AcOH par la méthode de Bjerrum .	376
II) Corrélation entre n_{m/2} et pH_a pour un diacide.	378
III) Courbe de Bjerrum pour un triacide.	380
IV) Courbe de Bjerrum des ligands amino-acides.	381
V) Influence de la précipitation sur la courbe de Bjerrum .	382
VI) Détermination des constantes de formation avec HIDA .	385
VII) Limites de la mesure pH des constantes de formation.	386
VIII) Complexation de métaux divalents par l'ion glycinat.	389
IX) Complexation entre les ions Ag⁺ et le tris .	390
X) Méthode d' Irving-Rossotti .	391
XI) Mise en évidence de complexes ternaires.	393
Thème 165. Les dosages acido-basiques à pH stationnaire.	430
I) Dosage d'un acide fort à pH stationnaire.	432
II) Dosage d'un acide faible à pH stationnaire.	434
III) Dosage d'une base faible à pH stationnaire.	435
IV) Dosage d'un mélange d'acide fort et faible.	437
V) Dosage d'un diacide à pH stationnaire.	438
VI) Dosage à pH stationnaire des ions ClO⁻ par les ions S₂O₃²⁻ .	439
VII) Dosage à pH stationnaire des ions ClO⁻ par les ions Br⁻ .	440
VIII) Dosage à pH stationnaire des ions ClO⁻ par les ions I⁻ .	442
IX) Dosage à pH stationnaire de la vitamine C .	443
X) Notion d'isohydricité.	444
XI) Point isohydrique.	446
Thème 166. Synthèse et propriétés chimiques des phtaléines.	473
I) Synthèse des phtaléines : la phénolphtaléine.	474
II) Bromation de la phénolphtaléine.	476
III) Estérification de la phénolphtaléine.	478
IV) Nitration de la phénolphtaléine.	481
V) Dosage potentiométrique des phtaléines par I-Cl .	482
VI) Dosage pH-métrique des phtaléines et des sulfonephtaléines.	483
VII) Mise en évidence spectrophotométrique du caractère diacide de la phénolphtaléine.	485
VIII) Constante de tautomérisation lactone/quinone (K_T) des phtaléines.	486
IX) La constante K_T dépend-t-elle de la substitution?	488
X) La constante K_T dépend-t-elle du solvant?	489
XI) Caractère électrophile de la phénolphtaléine.	490
XII) Caractère basique des phénolphtaléines.	494
XIII) Extraction dans CHCl₃ des phtaléines.	495
XIV) Etude RMN de l'équilibre acide-base de la phénolphtaléine.	498
Thème 167. Synthèse et propriétés chimiques des sulfonephtaléines.	538
I) Synthèse des sulfonephtaléines : le rouge de phénol.	540
II) Détermination des pK₂ par fit des courbes A = f(pH) .	541
III) Détermination du pK_{app} d'un indicateur à c variable.	543
IV) Détermination du pK_{app} d'un indicateur sans mesure des absorbances limites.	545
V) Estimation du pK₁ du VBC et du BBT .	547

VI) Mesure du pK_{2c} du VBC sans pH-mètre.	548
VII) Peut-on mesurer le pH de l'eau distillée sans pH-mètre?	550
VIII) Diagramme de distribution du BBT par déconvolution.	552
IX) Existence de la sultone en milieu organique.	554
X) Réaction entre une amine et le VBC en milieu organique.	555
XI) Mesure de la cmc et de la cac avec l'aide du BBT .	556
XII) Evolution du pK_{app} avec la concentration de surfactant.	559
XIII) Formation de paire d'ions entre le BBT et le CPC .	560

Thème 168. Déplacement des équilibres acide-base (précipitation, complexation, extraction, micelle, association, température). 596

I) Dosage biphasique des acides neutres peu solubles.	597
II) Dosage biphasique des bases neutres peu solubles.	599
III) Complexation de l'acide borique par le mannitol.	600
IV) Association du rouge neutre.	602
V) Influence de l'interaction micelle/ RCOOH sur le pK_{app} .	605
VI) Dosage des carboxylates d'acides gras.	607
VII) Mesure des pK_{app} dans des mélanges eau/ EtOH .	608
VIII) Dosage des polymères hydrosolubles acido-basiques.	610
IX) Adsorption et propriétés acide-base.	613
X) Détermination des microconstantes de la cystéine.	616
XI) Evolution du pK_a avec la température.	619

XVIII- Les tables

XVIII-1. Les solutions tampon.	651
a) Caractéristiques de quelques tampons standard.	651
b) Variation du pH des tampons primaires standard en fonction de la température.	652
c) Quelques tampons d'intérêt biologique.	653
d) Tampon universel.	654
e) Solutions tampon à valeurs décimales.	655
XVIII-2. pH de référence pour quelques solvants aqueux.	656
XVIII-3. Les diamètres effectifs des ions hydratés.	657
XVIII-4. Les fonctions $v = f(pH)$.	658
a) Définition des fractions molaires.	658
b) Fraction de dissociation d'un acide ou d'un sel.	658
c) Les fonctions $v = f(pH)$.	659
XVIII-5. Les principaux indicateurs colorés acido-basiques.	660
XVIII-6. Les valeurs de pK_a des couples acide-base.	663
a) pK_a de quelques acides inorganiques.	663
b) Acido-basicité des groupements fonctionnels.	664
c) pK_a de quelques acides organiques.	665

XIX- Les index

XIX-1. Les mots-clefs.	671
XIX-2. Les réactifs et les substrats.	685