



LILIAN GUILLEMENEY
ENS de Lyon
 Chimie - CPES 2021-2022
lilian.guillemeney@ens-lyon.fr

PARTIE 2 : CHIMIE DES SOLUTIONS

CHAPITRE 1 :

Réactions acido-basiques

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 2 |
| I Quelques définitions | 2 |
| II Forces relatives des acides et des bases | 3 |
| II.1 Constante d'acidité K_a | 3 |
| II.2 Autoprotolyse de l'eau | 4 |
| II.3 Études de cas : acide et base forts/faibles | 4 |
| II.3.1 Cas d'un acide totalement dissocié dans l'eau | 4 |
| II.3.2 Cas d'un acide partiellement dissocié dans l'eau | 5 |
| II.3.3 Cas d'une base totalement dissociée dans l'eau | 6 |
| II.3.4 Cas d'une base partiellement dissociée dans l'eau | 6 |
| II.3.5 Relation entre K_a et K_b : | 6 |
| III Distribution des espèces en fonction du pH | 7 |
| III.1 Définition du pH | 7 |
| III.2 Mesure du pH | 7 |
| III.3 Diagramme de prédominance | 8 |
| IV Réactions acido-basiques en solution aqueuse | 9 |
| IV.1 Définition | 9 |
| IV.2 Méthode de la réaction prépondérante | 10 |
| IV.3 Seconde approche : méthode analytique | 13 |
| IV.4 Etude systématique de différents cas | 14 |
| V Titrages acido-basiques | 15 |
| V.1 Généralités sur les titrages | 15 |
| V.2 Titrages acido-basiques | 18 |
| VI Solution des exercices | 21 |

CHAPITRE 1 :

Réactions acido-basiques

Introduction

Il sera décrit à travers cette partie quelques notions importantes de chimie des solutions, et nous commencerons tout d'abord par les réactions acido-basiques au sens de Brønsted. Ce cours aura entre autre été librement inspiré de celui de Bruno Vuillemin, professeur à l'Université de Bourgogne.

Le lecteur curieux pourra se référer pour plus d'informations aux ouvrages de Fosset (*Chimie Tout-en-Un PCSI* chez Dunod), de Paul Arnaud (*Chimie Physique* chez Dunod) ou de Bernard (*Techniques expérimentales en Chimie* chez Dunod).

I Quelques définitions

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de libérer un proton H^+ . Si cette espèce est susceptible de libérer plusieurs protons, on parle alors de **polyacide**.

Exemples ^(a) : *Acide chlorhydrique* : $HCl = H^+ + Cl^-$
Acide sulfurique (diacide) : $H_2SO_4 = HSO_4^- + H^+ = SO_4^{2-} + 2H^+$

Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ . Si cette espèce est susceptible de capter plusieurs protons, on parle alors de **polybase**.

Exemples : *Hydroxyde* : $OH^- + H^+ = H_2O$
Phosphate (tribase) $PO_4^{3-} + 3H^+ = HPO_4^{2-} + 2H^+ = H_2PO_4^- + H^+ = H_3PO_4$

Un acide AH et la base A^- qui lui est conjuguée au sein d'une même demi-équation acido-basique ($AH = A^- + H^+$) forme un **couple acido/basique**, noté AH/A^- .

Exemples : H_2SO_4/HSO_4^- ; $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$; H_2O/OH^-

Un **amphotère** ou **ampholyte** est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques, jouant ainsi soit le rôle d'acide, soit celui de base.

Exemples : *Eau* : couples H_2O/OH^- et H_3O^+/H_2O
Hydrogénocarbonate : couples HCO_3^-/CO_3^{2-} et H_2CO_3/HCO_3^-

(a). Dans les équations chimiques de cette partie figure le signe = plutôt que les signes \rightleftharpoons ou \rightarrow usuellement utilisés pour traduire respectivement un équilibre ou une réaction totale. Le signe = est en effet utilisé ici pour décrire ce que l'on appelle une **demi-équation acido-basique**, qui est une équation fictive mettant en évidence la perte (resp. le gain) d'un proton en ce qui concerne une unique entité chimique acide (resp. basique) considérée. Pour qu'il y ait réaction acido-basique à proprement parler, une seconde espèce chimique basique (resp. acide) doit être présente dans le milieu pour capter (resp. fournir) le proton mis en jeu.

Attention

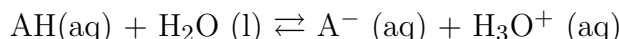
Nous nous intéressons ici à l'acido-basicité au sens de Brönsted. Une autre définition de l'acido-basicité, dite de **Lewis**, consiste à considérer un acide comme une espèce "pauvre" en électrons (cations, etc.) et une base comme une espèce "riche" en électrons (anions, etc.), menant à des considérations différentes.

II Forces relatives des acides et des bases

On choisit de classer les acides et les bases par rapport à l'eau pris comme référence. En effet, la force relative des acides ou des bases en solution aqueuse peut être évaluées à travers la valeur de la constante de réaction de ces espèces avec l'eau.

II.1 Constante d'acidité K_a

Si l'on considère un acide AH appartenant au couple AH/A⁻, alors il réagira avec l'eau selon l'équation de réaction :



En assimilant activités et concentrations, et en notant c° la concentration standard, la constante d'équilibre de cette réaction, appelée **constante d'acidité** du couple AH/A⁻ s'écrira :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \cdot c^\circ}$$

Si cette réaction est totale (donc si l'acide est totalement dissocié dans l'eau), on parlera d'**acide fort**. S'il n'est que partiellement dissocié, on parlera d'**acide faible**, que l'on pourra classer usuellement selon une échelle logarithmique de K_a , soit selon le pK_a du couple acido-basique où il intervient^(a). Ce dernier est défini comme $pK_a = -\log(K_a)$.^(b)

A retenir

Si l'on considère deux acides faibles en solution aqueuse, **l'acide le plus fort sera celui faisant partie du couple dont le pK_a est le plus faible** (ce qui correspond bien à la plus forte valeur de K_a).

Par un raisonnement similaire, en considérant cette fois-ci deux bases faibles en solution aqueuse, **la base la plus forte sera celle faisant partie du couple dont le pK_a est le plus fort**.

(a). On notera que pour un polyacide, si la deuxième acidité est bien inférieure à la première acidité (d'au moins 2 unités de pKa), alors un polyacide faible se comporte de la même façon qu'un monoacide faible. Le raisonnement est identique pour une polybase.

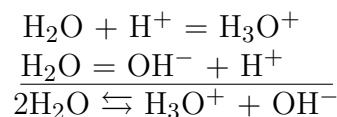
(b). Ces notions peuvent aussi être définies dans le cas d'une base : **constante de basicité** K_b , base faible (partiellement dissociée dans l'eau) ou base forte (totalement dissociée dans l'eau).

| Acide de force croissante ↑ | Acide | pKa | Base | |
|-----------------------------|---|-------|---|----------------------------|
| | H ₂ SO ₃ | 1,81 | HSO ₃ ⁻ | |
| | H ₃ PO ₄ | 2,15 | H ₂ PO ₄ ⁻ | |
| | HF | 3,20 | F ⁻ | |
| | CH ₃ COOH | 4,7 | CH ₃ COO ⁻ | |
| | H ₂ CO ₃ | 6,37 | HCO ₃ ⁻ | |
| | HSO ₃ ⁻ | 6,99 | SO ₃ ²⁻ | |
| | H ₂ S | 7 | HS ⁻ | |
| | H ₂ PO ₄ ⁻ | 7,20 | HPO ₄ ²⁻ | |
| | NH ₄ ⁺ | 9,25 | NH ₃ | |
| | HCN | 9,3 | CN ⁻ | |
| | HCO ₃ ⁻ | 10,32 | CO ₃ ²⁻ | |
| | HPO ₄ ²⁻ | 12,42 | PO ₄ ³⁻ | |
| | HS | 12,9 | S ²⁻ | Base de force croissante ↓ |

Table 1 – Quelques couples acido-basiques avec leur pKa.

II.2 Autoprotolyse de l'eau

Le caractère amphotère de l'eau peut l'amener à "réagir" avec elle-même selon la **réaction d'autoprotolyse de l'eau**, obtenue par combinaison des demi-équations :

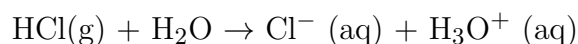


La constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est donné par $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{(c^\circ)^2}$ et vaut 10^{-14} à 25°C. K_e est parfois appelé **produit ionique de l'eau**. On définira également le cologarithme décimal de K_e noté $\text{p}K_e = -\log(K_e) = 14$ à 25°C.

II.3 Études de cas : acide et base forts/faibles

II.3.1 Cas d'un acide totalement dissocié dans l'eau

Prenons l'exemple de la dissociation d'acide chlorhydrique dans 1L d'eau :



Nous avons alors :

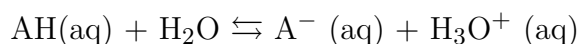
| Temps (s) | HCl (mol) | Cl ⁻ (mol) | H ₃ O ⁺ (mol) |
|-----------|-----------|-----------------------|-------------------------------------|
| t = 0 | 0,01 | 0 | 0 |
| t > 0 | 0 | 0,01 | 0,01 |

Si l'on utilisait dans les mêmes conditions (quantité d'acide et volume d'eau) un autre acide se dissociant totalement, comme l'acide nitrique HNO₃ ou l'acide sulfurique H₂SO₄, on aurait toujours in fine 0,01 mole d'ion oxonium H₃O⁺. H₃O⁺, acide conjugué de H₂O, est donc l'acide le plus fort pouvant se trouver en solution aqueuse. En solution aqueuse, il est donc impossible de différencier au niveau de

leur force respective deux acides totalement dissociés, que l'on appelle aussi **acides forts**. On notera que pour l'acide sulfurique et l'acide nitrique, seule leur première acidité est forte.

II.3.2 Cas d'un acide partiellement dissocié dans l'eau

Lorsque les acides sont partiellement dissociés dans le solvant, on parle d'**acides faibles**. Dans l'eau, c'est le cas du sulfure d'hydrogène H_2S , de l'acide fluorhydrique HF, de l'acide carbonique H_2CO_3 , de la seconde acidité de l'acide sulfurique H_2SO_4 , des acides organiques (acide acétique CH_3COOH , acide formique $HCOOH$...), etc. Notons AH ces acides et A^- la base associée. La dissociation de AH dans l'eau donne :



| Temps (s) | AH | A^- | H_3O^+ |
|-----------|--|--------------------------------|--------------------------------|
| $t = 0$ | n_0 mol C_0 mol.L $^{-1}$ | 0 mol 0 mol.L $^{-1}$ | 0 mol 0 mol.L $^{-1}$ |
| $t > 0$ | $n_0 - \xi$ mol $C_0 - x$ mol.L $^{-1}$ | ξ mol x mol.L $^{-1}$ | ξ mol x mol.L $^{-1}$ |

Etant en phase homogène on écrira $x = \frac{\xi}{V}$ l'avancement volumique de la réaction avec V le volume de la solution considérée, ξ étant l'avancement (molaire) de la réaction.

A l'équilibre, la concentration de chaque espèce est alors donnée par la constante d'équilibre K_a nommée aussi (rappelons-le) **constante d'acidité du couple AH/ A^-** . En se plaçant dans le cadre de solution suffisamment diluée pour assimiler activités et concentrations :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH] \cdot c^\circ} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (1)$$

où α est le **taux de dissociation**, rapport entre le nombre de moles dissociées et le nombre de moles initial, soit $\alpha = \frac{\xi}{n_0} = \frac{x}{C_0}$. Ainsi, plus K_a est élevé (ou plus $pK_a = -\log(K_a)$ est faible), plus x tendra vers C_0 , donc plus α tendra vers 1 et plus la dissociation de l'acide est élevée. En outre, on en déduira la loi suivante :

Plus un acide faible sera dilué (C_0 faible), plus il sera dissocié (α élevé) : c'est la LOI DE DILUTION D'OSTWALD.

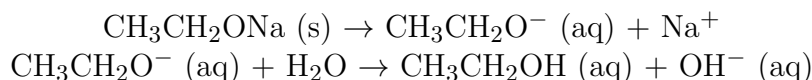
Contrairement aux acides forts, on pourra alors classer les acides faibles selon une **échelle de K_a** ou plus communément de pK_a . Ainsi, dire que A_1H est un acide plus fort que A_2H revient à dire que $K_a(A_1H/A_1^-) > K_a(A_2H/A_2^-)$ ou encore que $pK_a(A_1H/A_1^-) < pK_a(A_2H/A_2^-)$.

Attention

Il faut bien garder le solvant considéré en tête. Par exemple, si l'acide sulfurique est un diacide fort dans l'eau, du moins pour sa première acidité, il devient un monoacide faible s'il est utilisé dans l'acide éthanoïque anhydre.

II.3.3 Cas d'une base totalement dissociée dans l'eau

On parlera de **base forte**. Il n'existera pas de base plus forte que OH^- , base conjuguée de H_2O , dans l'eau. L'hydroxyde de sodium ou l'éthanoate de sodium sont des exemples de bases fortes :

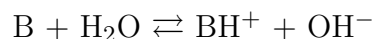


II.3.4 Cas d'une base partiellement dissociée dans l'eau

On parle alors de **base faible**. C'est le cas de l'ammoniac par exemple :



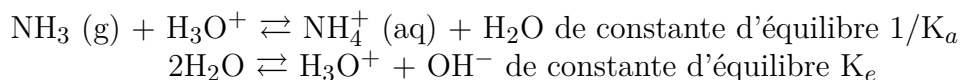
Si l'on note B la base faible considérée et BH^+ son acide conjugué, alors on pourra définir d'une manière analogue une constante d'équilibre à la réaction de dissolution de B dans l'eau K_b que l'on nommera constante de basicité du couple BH^+/B . Ainsi, en considérant l'équilibre :



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}].c^\circ} \quad ; \quad pK_b = -\log(K_b) \quad (2)$$

II.3.5 Relation entre K_a et K_b :

Si l'on reprend la dissolution de l'ammoniac dans l'eau, celle-ci est en fait la somme des équations :



Ainsi on remarque alors nettement que $K_b = \frac{K_e}{K_a}$ ou encore que $K_e = K_a \cdot K_b$.

Enfin, on a vu que H_3O^+ , acide conjugué de H_2O est l'acide le plus fort pouvant se trouver en solution aqueuse et que OH^- , base conjuguée de H_2O , est la base la plus forte pouvant se trouver en solution aqueuse : l'eau produit donc un **effet de nivellement** des forces des acides forts et bases fortes. On ne pourra donc discerner dans l'eau la force d'un couple acide/base faible d'un autre couple que si leur pK_a sont dans l'intervalle $[0,14]$.

III Distribution des espèces en fonction du pH

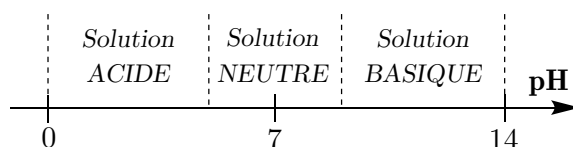
III.1 Définition du pH

Dans les solutions aqueuses, la valeur de $[H_3O^+]$ peut varier énormément, d'où la nécessité d'utiliser une échelle logarithmique plus commode : on définira alors une nouvelle grandeur, le pH, qui est ainsi une mesure de l'acidité libre en solution, résultant de la présence des ions $[H_3O^+]$.

Le **pH** est une grandeur thermodynamique permettant la mesure de l'acidité libre en solution, résultant de la présence d'ions oxonium H_3O^+ en solution. On la définit comme une fonction de l'activité des ions oxonium : $pH = -\log_{10}(a_{H_3O^+})$ soit en solution diluée (où activité et concentrations peuvent être assimilées) :

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H_3O^+] \\ \Leftrightarrow [H_3O^+] &= 10^{-pH} \end{aligned}$$

Dans le cas d'une solution aqueuse, si son pH est tel que $0 < pH < 7$ elle sera dite acide. Si son pH est voisinant de 7, elle sera alors dite neutre et si son pH est tel que $7 < pH < 14$, elle sera dite basique.



III.2 Mesure du pH

Le pH est une grandeur mesurée expérimentalement à l'aide d'une électrode indicatrice spécifique aux protons, appelée **électrode de verre**, qui est associée à une **électrode de référence** pour former un dispositif pH-métrique.

Une **électrode de verre** est constituée d'un bulbe de verre qui plonge dans la solution dont on veut connaître le pH. À l'intérieur du bulbe se trouve une solution d'acide chlorhydrique de concentration fixée et dans laquelle plonge un fil d'argent recouvert d'un précipité de chlorure d'argent, constituant une électrode de référence interne $Ag(s)|AgCl(s)$ permettant de mesurer le potentiel de la solution à l'intérieur du bulbe. On utilisera l'électrode de verre conjointement avec une électrode de référence (Électrode au calomel saturé par exemple).



Figure 1 – Electrode de verre

Ces deux électrodes sont alors reliées aux deux bornes d'un **pHmètre**, qui n'est autre qu'un voltmètre en somme, mesurant la **différence de potentiel** ΔE entre l'électrode de verre et l'électrode de référence. On peut ensuite relier ΔE au pH de la solution par une relation affine :

$$\Delta E = a + b \cdot \text{pH}$$

où a et b sont des valeurs fonction du dispositif et de la température de l'expérience et que l'on détermine par **étalonnage** préalable du pHmètre avec des solutions de pH différents et connus.

Ces solutions d'étalonnage sont un exemple de ce qu'on appelle être des **solutions tampons** :

Une **solution tampon** est une solution dont le pH reste invariant et fixe avec un ajout modéré d'eau, de base ou d'acide.

Elles permettent alors plus généralement de fixer le pH d'un milieu qui pourrait être modifié par l'évaporation de l'eau, des réactions de précipitation (d'hydroxydes par exemple), de réduction ou d'oxydation de l'eau, etc...

Enfin, on les prépare généralement en mélangeant un acide faible avec sa base conjuguée, conduisant à l'équilibre $\text{AH} + \text{A}^- = \text{A}^- + \text{AH}$. En repartant de l'expression de K_a donné à l'équation 1, en en prenant le logarithme décimal puis l'opposé, on aboutit aisément à la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \quad (3)$$

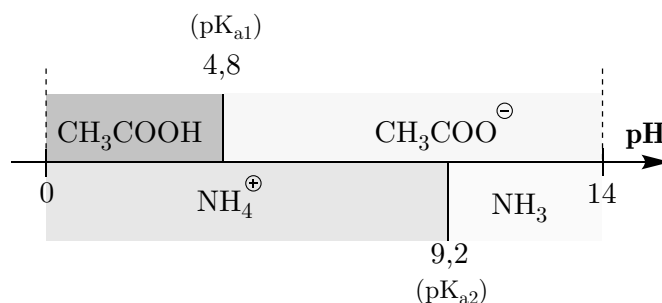
Si $[\text{AH}] \sim [\text{A}^-]$, alors le pH sera voisin du $\text{p}K_a$ du couple considéré. On peut également préparer des solutions tampons par un mélange d'un acide fort (respectivement base forte) avec une base faible (respectivement acide faible).

III.3 Diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance permet de prédire quelle espèce d'un couple acide/base sera majoritairement présente en fonction du pH de la solution considérée. D'après la relation 3, si $\text{pH} > \text{p}K_a$ alors $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ et l'espèce basique est majoritaire. Si $\text{pH} < \text{p}K_a$, alors $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$ et c'est l'espèce acide qui est majoritaire.

D'une manière plus précise, une espèce sera dite prédominante sur d'autres si sa concentration est dix fois supérieure à celles des autres. (AH est prédominante pour sûr dès que $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$, A^- est prédominante dès que $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$)

Exemple : On considère un mélange d'acide éthanoïque CH_3COOH et d'ammoniaque NH_3 . $\text{p}K_{a1} = \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{p}K_{a2} = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$. Le diagramme de prédominance des différentes espèces sera :



Exercice 1 : *Considérons l'acide phosphorique. Sachant qu'il s'agit d'un triacide, donner les trois couples acides-bases impliqués. Sachant que leur pKa respectifs sont de 2,1; 7,2 et 12,1, construire le diagramme de prédominance en espèces acido-basiques dérivées de l'acide phosphorique.*

↪ *Correction à la fin du polycopié.*

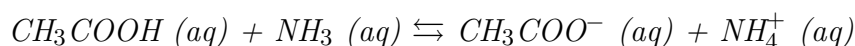
Il devient maintenant intéressant de s'intéresser au calcul de concentrations et de pH après une réaction acide-base entre différentes espèces mises en présence.

IV Réactions acido-basiques en solution aqueuse

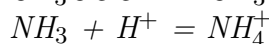
IV.1 Définition

Le caractère acide d'une espèce ne peut se manifester que vis-à-vis d'une base, donc dans le cas d'une réaction chimique dite acido-basique. Il y a alors transfert d'un proton H^+ entre un donneur (l'acide) et un accepteur (la base).

Par exemple :



réaction de constante d'équilibre $K=10^{4,5}$ à 25°C et correspondant à la somme des demi-équations :



Deux couples acide/base sont alors impliqués, les couples CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3 .

Pour calculer les concentrations et le pH d'une solution à l'issue d'une réaction acido-basique, nous appliquerons la méthode suivante^(b) qui s'appuie sur l'assertion ci-dessous :

A retenir

L'acide le plus fort réagira avec la base la plus forte présente dans le milieu.

Toutes les réactions acide-base considérées dans ce cours auront lieu en solution aqueuse et il faudra parfois tenir compte des réactions acido-basiques pouvant avoir lieu entre les espèces acides et/ou basiques considérées et l'eau qui est une espèce amphotère.

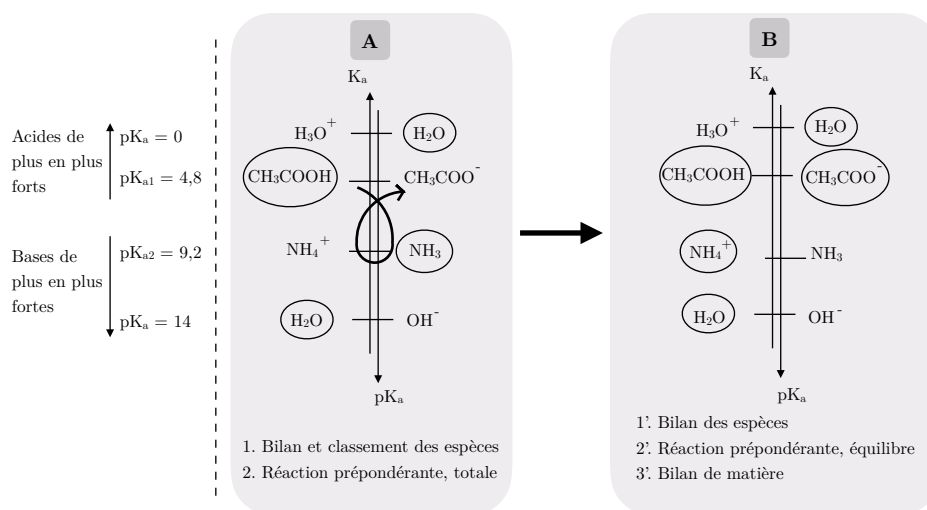
(b). Aussi connue sous le nom de méthode de la réaction prépondérante.

IV.2 Méthode de la réaction prépondérante

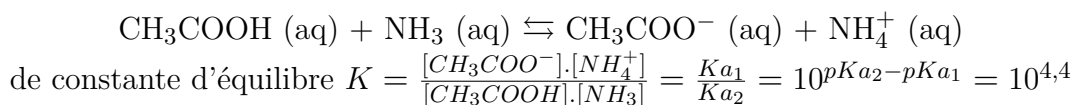
Nous reprendrons l'exemple d'un mélange d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration initiale $c_{0,1} = 0,2 \text{ mol/L}$ et d'ammoniaque NH_3 de concentration initiale $c_{0,2} = 0,1 \text{ mol/L}$.

Calcul de concentrations finales et de pH

1. Placer sur une échelle de $\text{p}K_a$ les différents couples acido-basiques mis en jeu et entourer les espèces présentes initialement en solution.
2. Ecrire l'équation de réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (réaction prépondérante). Si la constante d'équilibre K est grande (typiquement $K > 10^4$), la réaction est totale. Faire alors un bilan des espèces restantes en solution et recommencer à l'étape 1. Sinon, si K est faible (typiquement $K < 1$), alors un état d'équilibre est atteint : passer à l'étape 3.
3. Lorsque un équilibre est atteint, réaliser un bilan de matière afin d'obtenir les concentrations finales en espèces dans le système, en déduire le pH.



• **A** : L'acide acétique, qui est l'acide le plus fort dans le milieu, réagit avec l'ammoniaque, qui est la base la plus forte du milieu, selon la réaction :



La réaction est alors considérée comme totale^(a) et l'ammoniaque sera entièrement consommée.

• **B** : On réalise un nouveau bilan des espèces. La réaction entre acide et base les plus forts est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$ de constante d'équilibre valant 1. Cet équilibre ne modifiant pas les concentrations en présence, on a ainsi à l'état final $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol/L}$. Dans ce cas particulier, le pH de la solution peut être calculé suivant la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = \text{p}K_{a1} = 4,8$$

(a). Nous aurions pu intuitivement d'ailleurs le sens de déplacement de l'équilibre vers la droite par le tracé du diagramme de prédominance des espèces.

💡 Pour aller plus loin - vocabulaire

La réaction prépondérante est la réaction qui modifie de façon la plus significative l'état du système. Il s'agit de la réaction la plus avancée en terme d'avancement volumique. En pratique, la réaction prépondérante engage très souvent **l'acide le plus fort avec la base la plus forte** du milieu (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

On distinguera les **réactions prépondérantes quantitatives** ($K > 1$) des réactions prépondérantes pour lesquelles $K < 1$ et qui sont alors qualifiées d'**équilibres de contrôle**.

Enfin, toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de **solution équivalente** au système initial : il s'agira plus de systèmes fictifs servant d'étapes de raisonnement que d'états intermédiaires dans le milieu réactionnel.

Exercice 2 : Calculer le pH des solutions suivantes avec la méthode dite de la réaction prépondérante :

- Solution d'acide acétique CH_3COOH à $0,1 \text{ M}$
- Mélange de solutions de 10 mL de HCl à $0,1 \text{ M}$ et de 20 mL de Na_2HPO_4 à $0,3 \text{ M}$.
- Mélange de solutions de 5 mL de CH_3COONa à 10^{-3} M et de 20 mL de H_3PO_4 à 10^{-4} M

Données : $pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2$; $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7$;
 $pK_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12$; $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,65$

↔ Correction à la fin du polycopié.

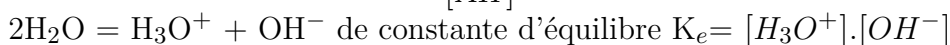
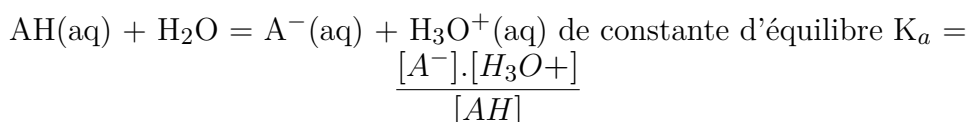
IV.3 Seconde approche : méthode analytique

En connaissant les conditions initiales, il est également possible de calculer les concentrations des espèces après une réaction acide-base avec la méthode suivante :

Calcul de concentrations finales et de pH (seconde méthode, analytique)

1. Ecrire toutes les réactions chimiques
2. Faire un bilan des espèces présentes en solution
3. Ecrire toutes les équations entre les concentrations des différentes espèces en solution : **constantes d'équilibre, conservation de la matière et d'électroneutralité** de la solution. La connaissance de toutes les concentrations s'effectue ainsi rigoureusement en posant autant d'équations indépendantes qu'il y a d'espèces dans le milieu. (soit mathématiquement autant d'équations que d'inconnues).
4. Résoudre le système d'équation obtenu.

Prenons par exemple le cas d'une solution d'acide faible comme CH_3COOH , de concentration C_0 . Nous noterons le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ de la manière suivante : AH/A^- .



A l'équilibre, l'électroneutralité impose que : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

La conservation de la matière donne : $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = (C_0 - x) + x = C_0$

En partant de l'équation d'électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_a \cdot C_0}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$

d'où la résolution nécessaire d'un polynôme de degré trois :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_a C_0 + K_e) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0.$$

Dans des cas plus complexes, on conçoit alors que le traitement mathématique peut devenir bien plus ardu et qu'on aura nécessairement recours à des **approximations**.

Dans notre cas d'étude, une première approximation consisterait à considérer le milieu comme acide, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$. L'équation d'électroneutralité se résumerait alors à $[\text{H}_3\text{O}^+] \sim [\text{A}^-]$. Une seconde approximation reposerait sur le fait qu'un acide faible est très faiblement dissocié, d'où $[\text{AH}] \gg [\text{A}^-]$ et donc l'équation de conservation de la matière deviendrait alors $C_0 \sim [\text{AH}]$.

D'où finalement $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_0}$ soit **pH** = $\frac{1}{2} \cdot (pK_a - \log(C_0))$.

Il resterait enfin à confronter les résultats aux hypothèses émises pour valider ou non le calcul effectué.

IV.4 Etude systématique de différents cas

Tout d'abord un petit exercice :

Exercice 3 : Le propionate de sodium, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$, est employé comme agent de conservation dans l'industrie alimentaire. Calculer le pH d'une solution de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ à $c=0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ sachant que le K_a de l'acide propionique est égal à $1,34 \cdot 10^{-5}$. \rightsquigarrow Correction à la fin du polycopié.

Il existe ensuite différents cas classiques aboutissant à des formules que l'on retrouve souvent dans les bouquins mais qui sont toutes facilement redémonstrables à l'aide des méthodes exposées précédemment.

Monoacide forts de concentration c_0 dans l'eau :

L'acide étant totalement dissocié, $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0$ et $\text{pH} = -\log c_0$

Monobases fortes de concentration c_0 dans l'eau :

La base étant totalement dissociée, $[\text{HO}^-] = c_0$ et $\text{pH} = 14 + \log c_0$

Acide faible de concentration initiale c_0 dans l'eau :

On a montré analytiquement dans le paragraphe [IV.3](#) que $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_a - \log(C_0))$.

Base faible de concentration initiale c_0 dans l'eau :

On pourra réaliser un traitement de la même manière que celui effectué pour un acide faible. Prenons l'exemple d'une solution d'éthanoate de sodium CH_3COONa de concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ M}$ et qui est un électrolyte fort. On rappelle que $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.



En réalisant un tableau d'avancement, à $t > 0$: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_0 - x$

et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = x = [\text{OH}^-]$. Si l'on considère un déplacement faible de l'équilibre vers la droite, (soit que $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$), $c_0 - x \sim c_0$ et $x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \sqrt{Kb \cdot c_0} = \sqrt{Ke/Ka \cdot c_0}$.

En injectant l'expression de $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ dans celle de K_a , on obtient que $K_a = \sqrt{Ke/(Ka \cdot c_0)} \times [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où $\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot (\text{pK}_a + \log c_0)$.

Solution d'un acide et de sa base conjuguée :

C'est le cas traité lors de la discussion sur les mélanges tampons aboutissant à la formule 3.

Solution d'un acide faible et d'une base faible non conjuguée :

La méthode de la réaction prépondérante permet alors de traiter des cas de mélange quelconque d'acide et de base.

Dans le cas précis de ce paragraphe, on considérera les couples $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ tel que $\text{pK}_{a2} > \text{pK}_{a1}$. Un mélange de A_2H de concentration initiale $c_{0,2}$ avec A_1^- de concentration initiale $c_{0,1}$ peut conduire à une évolution spontanée du système :

$\text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H} = \text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^-$ de constante $K = K_{a2}/K_{a1} < 1$.

En notant x l'avancement volumique de la réaction, un bilan de matière conduit à considérer $K = x^2 / [(c_{0,1}-x)(c_{0,2}-x)]$. En considérant $x \ll c_{0,1}, c_{0,2}$ du fait de la faible valeur de K , il vient $x = [\text{A}_1\text{H}] = [\text{A}_2^-] = \sqrt{K a_2 / K a_1 \cdot c_{0,1} c_{0,2}}$. En utilisant l'expression d'une des constantes d'acidité, on remonte ainsi à $\text{pH} = 1/2 \cdot (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} + \log (c_{0,1}/c_{0,2}))$.

V Titrages acido-basiques

V.1 Généralités sur les titrages

1) Quelques généralités et définitions

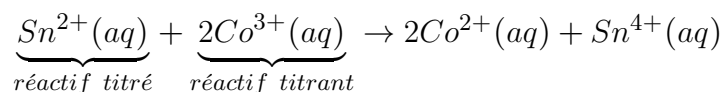
Un **dosage** consiste en la détermination de la quantité de matière d'une espèce chimique présente au sein d'un échantillon.

Un dosage peut se faire soit par **étalonnage** (suivi d'une grandeur physique, méthode non destructive), soit par **titrage** (réaction chimique consommant l'espèce à doser, méthode destructive).

Dans le cas des titrages, l'espèce dont on cherche à déterminer la concentration est le **réactif titré**. L'espèce utilisée pour la doser est le **réactif titrant**.

Exemple : On désire titrer des ions étain (II) Sn^{2+} , de concentration inconnue C_i dans un volume fixé V_i de solution, par des ions cobalt (III) Co^{3+} de concentration connue C_T dont on verse un volume donné V_T .

La réaction de titrage est une réaction d'oxydoréduction, commençons le verrons dans le chapitre suivant, de constante $K = 2,9 \cdot 10^{56}$ à 298 K (et donc totale), et elle sera :



2) Détermination des espèces en solution

Méthode

Le suivi des quantités de matières des espèces en solution peut s'effectuer à l'aide d'un tableau d'avancement. Lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, on dit que l'on a atteint **l'équivalence**. A ce point, le volume versé de réactif titrant, appelé **volume à l'équivalence** V_e , est relevé et permet de remonter à la valeur inconnue de la concentration en réactif titré.

On évaluera expérimentalement le volume équivalent soit en suivant **l'évolution d'une grandeur physique** qui est fortement modifiée à l'équivalence (pH, potentiel, conductance, absorbance), soit par **méthode colorimétrique** où on repère un changement de couleur à l'équivalence, du fait des entités réactives en jeu ou d'un indicateur coloré tierce introduit initialement dans le milieu.

Exemple : Un tableau d'avancement, avec les quantités de matière exprimées en mol et en notant ξ l'avancement chimique, pour la réaction de titrage précédente des ions Sn^{2+} par les ions Co^{3+} peut être établi :

| Temps t | Sn^{2+} | + | 2Co^{3+} | \rightarrow | 2Co^{2+} | + | Sn^{4+} |
|-----------------------------|--|---|---------------------------|---------------|-----------------------------|---|--|
| $t=0$ | $C_i \cdot V_i$ | | $C_T \cdot V_T$ | | 0 | | 0 |
| $0 < t < t_{\text{éq}}$ | $C_i \cdot V_i - \xi$ $= C_i \cdot V_i - \frac{1}{2} \cdot C_T \cdot V_T$ | | $C_T V_T - 2\xi$ $= 0$ | | 2ξ $= C_T \cdot V_T$ | | ξ $= \frac{1}{2} \cdot C_T \cdot V_T$ |
| $t_{\text{éq}} (V_T = V_e)$ | 0 | | 0 | | $C_T V_e$ | | $\frac{C_T V_e}{2}$ |
| $t > t_{\text{éq}}$ | 0 | | $C_T V_T - 2C_i V_i$ | | $C_T V_e$ | | $\frac{C_T V_e}{2}$ |

À l'équivalence ($t=t_{\text{éq}}$), on a $2 \cdot n_{(\text{Sn}^{2+})} = n_{(\text{Co}^{3+})_{\text{versé}}}$, soit $2 \cdot C_i V_i = C_T V_e$. En déterminant expérimentalement V_e , la concentration recherchée en ions étain (II) peut alors être calculée : $C_i = \frac{C_T V_e}{2 \cdot V_i}$.

Attention

Le titrage volumétrique précédent fait partie des **titrages direct** : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques et le point d'équivalence est facilement repéré. Quand ceci n'est pas le cas, on peut être amené à déterminer indirectement la quantité de réactif titré par la détermination de la quantité d'un autre produit de la réaction ou de la quantité restante en réactif titrant dans le milieu : on parle alors de **titrage indirect**.

3) Détermination de l'équivalence

❖ Différentes réactions de titrages

A retenir - choix de la réaction de titrage

Une réaction de titrage doit être : **unique, totale et rapide.**

- Une **réaction acido-basique** de constante d'équilibre très élevée ($K > 10^4$) peut être utilisée comme support de dosage pour mesurer la concentration d'une espèce, acide ou base, dans un milieu. Le point d'équivalence sera mis en évidence par l'**évolution du pH** (saut de pH à l'équivalence) à l'aide d'un pHmètre ou le changement de couleur d'un **indicateur coloré acido-basique**.

- Une **réaction d'oxydoréduction** peut également être utilisée selon l'espèce à doser : on réalise alors le dosage par **potentiométrie** en utilisant une électrode indicatrice et une électrode de référence, ou sinon en utilisant un **indicateur coloré d'oxydoréduction**.

- De la même manière, des titrages par **complexation** ou **précipitation** peuvent être mis en œuvre selon l'espèce à doser, avec des techniques de repérage de l'équivalence variées (**conductimétrie, spectroscopie UV-visible**, etc).

❖ Indicateurs colorés

Un **indicateur coloré acido-basique** est une molécule organique possédant des fonctions acido-basique (faibles : $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$...) et dont la forme acide H-Ind a une couleur différente de la forme basique Ind^- . L'indicateur, introduit en faible concentration dans le milieu, ne doit pas avoir d'incidence sur le pH de la solution.

Lors d'un dosage acido-basique impliquant un indicateur coloré, le pH attendu à l'équivalence doit correspondre à la zone de changement de couleur de cet indicateur, appelé **zone de virage**.

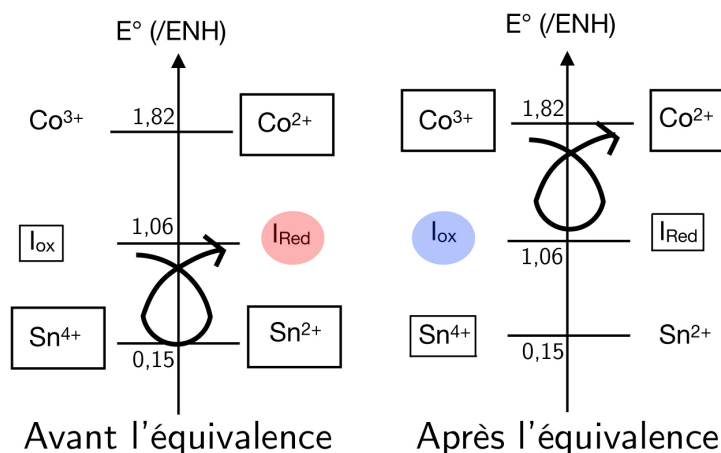
| Indicateur | pKa | Zone de virage | Couleur H-Ind | Couleur Ind^- |
|---------------------|-----|----------------|---------------|------------------------|
| Héliantine | 3,7 | 3,1 - 4,4 | rouge | jaune |
| Rouge de méthyle | 5,0 | 4,2 - 6,2 | rouge | jaune |
| Bleu de bromothymol | 7,0 | 6,0 - 7,6 | jaune | bleu |
| Phénolphtaléine | 9,6 | 8,0 - 9,9 | incolore | rose |

Un **indicateur coloré d'oxydoréduction** est une molécule (ou un ion) organique introduite en faible quantité dans le milieu et dont la forme oxydée possède une couleur différente de la forme réduite. Pour un titrage, le potentiel du couple $\text{I}_{\text{Ox}}/\text{I}_{\text{Red}}$ doit être voisin du potentiel à l'équivalence.

Avant l'équivalence, on est dans un milieu réducteur et c'est la forme réduite de l'indicateur qui sera visible. Après l'équivalence on est dans un milieu oxydant et c'est la forme oxydée qui sera visible.

| Indicateur | E° (V/ESH) | Couleur en milieu oxydant | Couleur en milieu réducteur |
|------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Ferroïne | 1,06 | bleu | rouge |
| 2,6-dichloroindophénol | 0,67 | bleu | incolore |
| Bleu de méthylène | 0,53 | bleu | incolore |

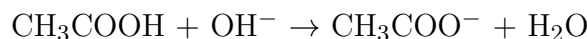
Exemple : Si l'on reprend le titrage des ions Sn^{2+} par les ions Co^{3+} , l'équivalence peut être repérée par l'ajout de ferroïne dans le milieu. La ferroïne réagira avec les espèces électroactives de la manière suivante, colorant différemment le milieu en fonction des espèces présentes (encadrées dans la figure) :



V.2 Titrages acido-basiques

Une réaction acido-basique de constante d'équilibre très élevée ($K > 10^4$) peut être utilisée comme support de dosage pour mesurer la concentration d'une espèce, acide ou base, dans un milieu. Le point d'équivalence sera mis en évidence par l'évolution du pH à l'aide d'un pHmètre ou le changement de couleur d'un indicateur coloré.

Prenons pour exemple le dosage d'une solution d'acide éthanoïque par de l'hydroxyde de sodium à 0,1 M. La réaction de dosage est :



de constante d'équilibre $K = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,2}$: la réaction est totale. On note C_a et $V_a=10$ mL la concentration initiale et le volume initial du réactif titré, l'acide. On note $C_b=0,1$ M et V_b la concentration et le volume ajouté de réactif titrant, la soude. Le volume à l'équivalence est noté V_e .

| | $\text{CH}_3\text{COOH} +$ | $\text{OH}^- =$ | $\text{CH}_3\text{COO}^- +$ | H_2O |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| $t=0$ | $C_a V_a$ mol | $C_b V_b$ mol | 0 mol | excès |
| $t_{\text{eq}} > t > 0$ | $C_a V_a - C_b V_b$ mol | 0 mol | $C_b V_b$ mol | excès |
| t_{eq} | 0 mol | 0 mol | $C_b V_e$ mol | excès |
| $t > t_{\text{eq}}$ | 0 mol | $C_b V_b - C_a V_a$ mol | $C_b V_e$ mol | excès |

Avant l'équivalence : on a un mélange d'acide faible avec sa base conjuguée et la méthode de la réaction prépondérante peut être appliquée. En utilisant l'équation 3 et compte tenu que $C_a V_a = C_b V_e$, alors on obtient après calculs

$\text{pH}_{\text{avanteq}} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{V_b}{V_e - V_b}\right)$. On notera qu'à la demi-équivalence ($V_b = \frac{V_e}{2}$), $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,8$.

A l'équivalence : le pH est celui d'une solution d'acétate de concentration $c_0 = \frac{CbVe}{Va + Ve}$. Par la méthode de la réaction prépondérante et connaissant Ve expérimentalement, on peut remonter à la valeur du pH à l'équivalence. (de 8,7 si on détermine $Ve=8$ mL par titrage avec un indicateur coloré par exemple)

Après l'équivalence, le pH est imposé par le réactif titrant basique que l'on rajoute dans le milieu, et donc dans le cas particulier de ce dosage

$$\text{pH} = \text{pKe} + \log\left(\frac{Cb(Vb - Ve)}{(Va + Vb)}\right)$$

Le titrage peut-être suivi par pHmétrie (cf figure 2 : un **saut de pH** permet alors de distinguer l'équivalence et de remonter à la valeur du pH à l'équivalence et du volume équivalent) ou par utilisation d'un indicateur coloré. On notera en ce cas le couple associé à une telle molécule $\text{H-Ind}/\text{Ind}^-$.

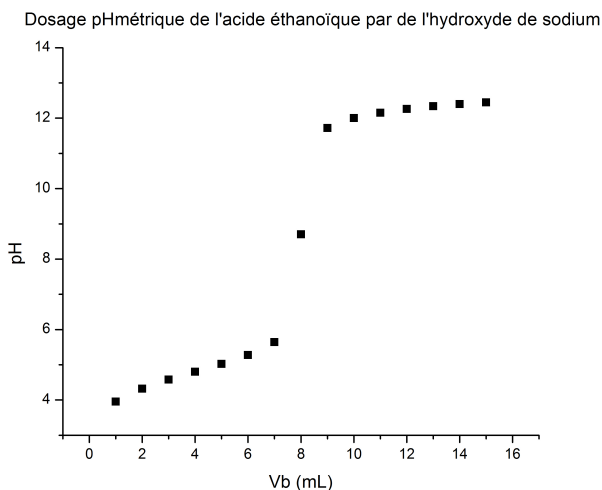


Figure 2 – Dosage pHmétrique de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium

La forme acide de la molécule indicatrice sera alors visible dès que $[\text{H-Ind}] > 10.[\text{Ind}^-]$ et donc lorsque $\text{pH} < \text{pKa}_i - 1$. La forme basique sera visible lorsque $[\text{Ind}^-] > 10.[\text{H-Ind}]$ soit $\text{pH} > \text{pKa}_i + 1$. La zone de pH comprise entre $\text{pKa}_i - 1$ et $\text{pKa}_i + 1$ est appelée **zone de virage** de l'indicateur. Si cette zone de pH correspond au pH mesuré à l'équivalence, alors on peut se passer d'un pH mètre et réaliser le dosage avec l'indicateur coloré qui est adapté au dosage.

En pratique, la méthode colorimétrique avec indicateur coloré n'est adaptée que si le saut de pH à l'équivalence est supérieur à 2 unités de pH.

Enfin, un petit exercice pour finir :

Exercice 4 : On désire doser une solution d'ammoniaque par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,01$ mol/L dont on verse à chaque étape du dosage un volume V_a . Ne disposant pas de pH-mètre sous la main, on choisit de réaliser un titrage colorimétrique, sachant que l'on dispose des indicateurs suivants : Phénolphtaléine ($\text{pKa} = 9,6$), Bleu de bromothymol ($\text{pKa} = 6,9$) et Rouge de méthyle ($\text{pKa} = 5,0$). Le volume de solution d'ammoniaque prélevé pour le dosage est de $V_b = 10$ mL, sa concentration inconnue C_b .

1. Ecrire la réaction du dosage
2. On sait que la concentration C_b attendue de la solution d'ammoniaque est de l'ordre de $0,08 \pm 0,01$ mol/L. Estimer la valeur du volume Ve d'acide versé à l'équivalence.
3. Calculer la valeur ou l'intervalle de valeurs du pH attendu à l'équivalence.
4. Proposer le ou les indicateurs colorés qui vous semblent les plus adaptés à ce type de dosage.

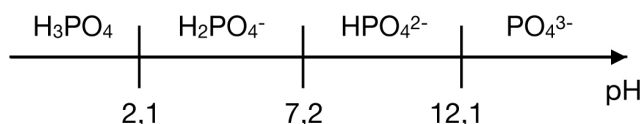
Donnée : $\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

↪ Correction à la fin du polycopié.

VI Solution des exercices

Solution exercice 1 :

Il s'agit des couples $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ et $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$. Le diagramme de prédominance s'obtient par superposition de ceux des trois couples pris individuellement :



Solution exercice 2.a :

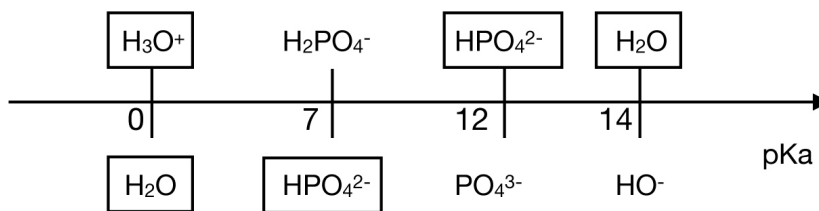
| | | | | |
|-----|----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|
| | $\text{CH}_3\text{COOH} +$ | $\text{H}_2\text{O} =$ | $\text{CH}_3\text{COO}^- +$ | H_3O^+ |
| t=0 | 0,1 M | excès | 0 M | 0 M |
| t>0 | 0,1 - x M | excès | x M | x M |

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot c^\circ} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 10^{-4,65} \quad (4)$$

En résolvant l'équation du second degré en découlant, on a $x = 1,49 \cdot 10^{-3}$ mol/L = $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,83$.

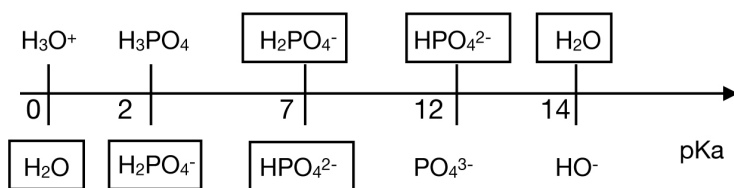
Solution exercice 2.b :

On applique la méthode de la réaction prépondérante, en faisant réagir l'acide le plus fort avec la base la plus forte :

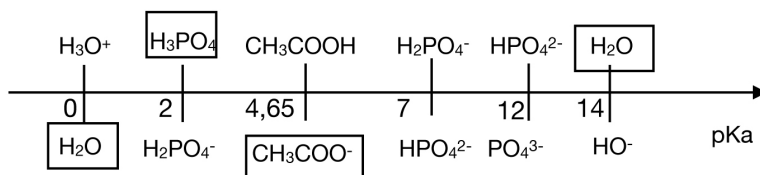


| | | | | |
|--------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------|
| | $\text{H}_3\text{O}^+ +$ | $\text{HPO}_4^{2-} =$ | $\text{H}_2\text{PO}_4^- +$ | H_2O |
| t=0 | (0,1.10)/30 mol | (0,3.20)/30 mol | 0 mol | 0 mol |
| t>0 | 1/30 - ξ mol | 6/30 - ξ mol | ξ mol | ξ mol |
| t _{final} | 0 mol | 5/30 mol | 1/30 mol | 1/30 mol |

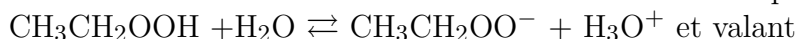
La constante d'équilibre valant $K = 1/K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 10^7$: la réaction est totale. On considère un nouvel état d'équilibre qui correspond à l'équilibre de contrôle $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$ et qui ne change pas les concentrations. (on a une solution tampon). En reprenant l'expression de K_a il vient $\text{pH} = \text{pKa}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) + \log ([\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]) = 7 + \log 5 = 7,7$

**Solution exercice 2.c :**

| | | | | | | | |
|--------------------|-------------------------|---|---------------------------|---|---------------------------|---|--------------------------|
| | H_3PO_4 | + | CH_3COO^- | = | H_2PO_4^- | + | CH_3COOH |
| t=0 | $2 \cdot 10^{-6}$ mol | | $5 \cdot 10^{-6}$ mol | | 0 mol | | 0 mol |
| t>0 | 0 mol | | $3 \cdot 10^{-6}$ mol | | $2 \cdot 10^{-6}$ mol | | $2 \cdot 10^{-6}$ mol |
| t _{final} | 0 mol | | 5/30 mol | | 1/30 mol | | 1/30 mol |

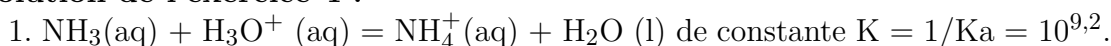


La constante d'équilibre valant $K = K_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)/K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{2,65} > 1$: la réaction prépondérante considérée est quantitative. L'équilibre de contrôle étant $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$, les concentrations ne sont pas modifiées et
 $\text{pH} = \text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) + \log ([\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]) = 4,65 + \log (3/2) = 4,83$.

Solution de l'exercice 3 : On connaît K_a associé à l'équilibre :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = 1,34 \cdot 10^{-5}.$$

En outre : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{OH}^-$ de constante d'équilibre $K_b = K_e/K_a = 10^{-14}/1,34 \cdot 10^{-5} = 7,46 \cdot 10^{-10}$. Or en notant x l'avancement volumique de la réaction et après réalisation d'un tableau d'avancement : $K_b = x^2/(c-x)$. Il vient alors $x^2 + x \cdot K_b - c \cdot K_b = 0$, équation du second degré ayant pour solution $x = [\text{OH}^-] = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/[\text{OH}^-] = 8,18 \cdot 10^{-10}$, pour finalement avoir $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,1$.

Solution de l'exercice 4 :

| | $\text{NH}_3(\text{aq})$ | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ | $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| t=0 | CbVb mol | CaVa mol | 0 mol |
| teq>t>0 | CbVb-CaVa mol | 0 mol | CaVa mol |
| teq | $\xi/(Vb+Ve) \sim 0$ mol | $\xi/(Vb+Ve) \sim 0$ mol | CaVe |
| t> teq | 0 mol | CaVa - CbVb mol | CaVe mol |

2. A l'équivalence : $C_b V_b - C_a V_e = 0$ d'où $V_e = C_b V_b / C_a \sim 80 \pm 10$ mL.

3. A l'équivalence, le pH est celui d'une solution de chlorure d'ammonium. On aura $K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{([\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+])} = C_a V_e \cdot (V_b + V_e) / \xi^2$. D'où $\xi = 2,13 \cdot 10^{-7}$ mol et donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = \xi / (V_b + V_e) = 2,37 \cdot 10^{-6}$ soit un pH attendu à l'équivalence de $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 5,63$.

4. Il faut choisir un indicateur de sorte que le pH à l'équivalence soit contenu dans sa zone de virage. L'indicateur ainsi le plus adapté serait le rouge de méthyle dont la zone de virage est entre les pH de 4,2 et 6,2.

N'hésitez pas à me contacter pour toute question, je reste à votre disposition.

Lilian Guillemeney
lilian.guillemeney@ens-lyon.fr

Cours de Chimie
Cours dispensé à l'ENS de Lyon
CPES
2021-2022

