

Réactions acido-basiques

Sommaire

1.1 Transformation acido-basiques	2
1.1.1 Couple acide/base	2
1.1.2 Réaction acido-basique	3
1.1.3 Notion de pH	3
1.2 Prévion réactionnelle	5
1.2.1 Acides forts/ bases fortes	5
1.2.2 Échelle d'acidité	5
1.2.3 Prévion thermodynamique	5
1.2.4 Étude des réactions chimiques	7
1.3 Dosages par titrage acido-basique	8
1.3.1 Principe	8
1.3.2 Montage expérimental	9
1.3.3 Cas standards	9
1.3.4 Exemples de cas plus complexe	11

Questions de cours :

- Réaction acide/base : équation d'échange protonique, constante d'acidité, pK_A et exemples, notion de base forte et d'acide fort (avec exemple)
- Tracé d'un diagramme de prédominance et de distribution pour un couple acide/base.
- Prévion de réaction pour deux couples acide-base (autre que les couples de l'eau) : règle du gamma, lien avec les domaines de prédominance, expression de la constante d'équilibre associée.
- Détermination de la constante d'équilibre pour une réaction faisant intervenir un couple de l'eau, au choix du khôlleur.

Capacités exigibles du BO :

- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
- Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Les éléments acido-basiques sont présents au quotidien, que ce soit dans les produits alimentaires (boissons, fruits), les nettoyants (déboucheurs, détartrants) ou dans les eaux de pluie (dissolution de dioxyde d'azote ou de soufre dans l'eau). D'où l'importance de bien comprendre de quoi dépendent les réactions acido-basiques, savoir prévoir leur réactivité et mesurer des concentrations d'espèces acido-basiques.

I. Transformation acido-basiques

I.1 Couple acide/base

a) Définitions

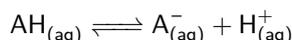
Quelques rappels :

- Un acide, selon Bronsted, est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons H^+ . Ex : CH_3COOH (acide acétique), HCl (acide chlorhydrique).
- Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons H^+ . Ex : NH_3 (ammoniac), $NaOH$ (soude).
- Un acide AH et la base associée A^- forment un couple, noté AH/A^- , les deux espèces sont dites conjuguées.

Il existe des diacides ou triacides, comme des dibases ou tribases, c'est-à-dire que ces espèces peuvent céder ou capter plusieurs protons H^+ . Exemple de diacide : H_2SO_4 (H_2SO_4/HSO_4^- , HSO_4^-/SO_4^{2-}); de triacide : H_3PO_4 .

b) Constante d'équilibre

L'acide AH et la base A^- sont reliées par une équation d'échange protonique :



qu'on peut (éventuellement) réécrire de la forme suivante :



où l'on fait intervenir une molécule d'eau.

Exemple : $NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_{3,(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ pour le couple de l'ammoniac.

Constante d'acidité

On associe à la réaction



une constante d'équilibre appelée constante d'acidité

*

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad (1.1)$$

ne dépendant que de la température. On pose par convention $pK_A = -\log(K_A)$. En particulier, $pK_A(H^+/H_2O) = 0$ et $pK_A(H_2O/HO^-) = 14$.

La plupart des constantes d'acidité sont telles que $pK_A \in [0; 14]$, mais certains couples possèdent des constantes d'équilibres négatives ou supérieures à 14, mais ce n'est pas mesurable dans l'eau.

c) Espèces ampholytes

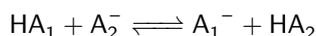
Il existe certaines espèces qui peuvent à la fois se comporter comme un acide et comme une base, on les appelle des **ampholytes** (on parle également d'espèces amphotères). Un ampholyte est donc la base d'un couple et l'acide d'un autre couple.

Exemple : l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est un ampholyte, car il appartient aux deux couples suivants $H_2O, CO_2/HCO_3^-_{(aq)}$ (encore écrit $H_2CO_{3,(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}$) et $HCO_3^-_{(aq)}/CO_3^{2-}_{(aq)}$; l'eau également est amphotère.

I.2 Réaction acido-basique

a) Définition

Une transformation acido-basique correspond à un transfert de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Elle est modélisée par l'équation de réaction



Exercice

Écrire la réaction pouvant se produire avec l'eau jouant le rôle d'acide si les deux couples mis en jeu sont $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ et $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

b) Autoprotolyse de l'eau

Un cas particulier de transformation acido-basique concerne l'eau. La réaction d'équation



est appelée **autoprotolyse de l'eau**. La constante d'équilibre associée s'écrit $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ (à 25 °C) et est appelée **produit ionique** de l'eau. Sa valeur ne dépend que de la température.

Exercice

Détermination de la concentration en ions HO^- ou H^+ : si on connaît par exemple la concentration en ions HO^- $[\text{HO}^-] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que vaut la concentration en ions H^+ ?

Il faut se servir du produit ionique K_e car $K_e = [\text{HO}^-][\text{H}^+]$ soit alors $[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

I.3 Notion de pH

a) Définition

Notion de pH

Le pH est défini à partir de l'activité des ions oxonium H_3O^+ selon

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (1.2)$$

En solution diluée, on peut écrire $\text{pH} \simeq -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$.

On utilise des fois pOH défini par $\text{pOH} = -\log([\text{HO}^-])$ tel que $\text{pOH} + \text{pH} = \text{p}K_e = 14$ d'après la formule du produit ionique de l'eau.

Exercice

Déterminer la concentration en ions H^+ et HO^- si $\text{pH} = 4$.

$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4}$ donc à l'aide du produit ionique $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = 10^{-10}$. On peut aussi calculer $\text{pOH} = 14 - 4 = 10$ et écrire $[\text{HO}^-] = 10^{-\text{pOH}}$.

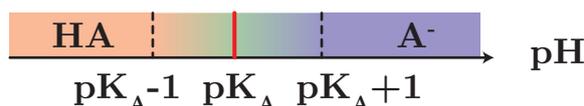
b) Diagramme de prédominance

On peut tracer ce type de diagramme de prédominance pour n'importe quel couple acido-basique. En effet, à partir de la définition de la constante d'acidité, on a $pK_A = pH - \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$ soit

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \quad (1.3)$$

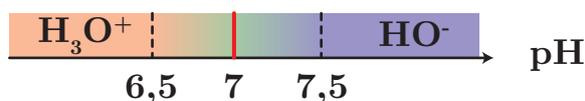
*

Ainsi, l'acide prédomine si $[AH] > [A^-]$, donc $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < 0$ ce qui implique $pH < pK_A$. De même, la base prédomine si $pH > pK_A$.



Il faut pour autant rester très prudent quant à cette séparation. On parle bien de domaine de prédominance, ce qui implique qu'autour de $pH = pK_A$, l'acide et la base sont en proportion comparable. On retiendra le critère suivant : lorsque $pH < pK_A - 1$, la concentration en acide vérifie $[AH] > 10[A^-]$ et vice versa pour $pH > pK_A + 1$.

De manière générale, une solution est dite acide si l'ion oxonium prédomine, basique si l'ion hydroxyde HO^- prédomine, la frontière entre les deux étant définie par $[HO^-] = [H_3O^+]$, soit $K_e = [H_3O^+]^2$ d'où une frontière pour $pH = \frac{pK_e}{2} = 7,0$ à $25^\circ C$.



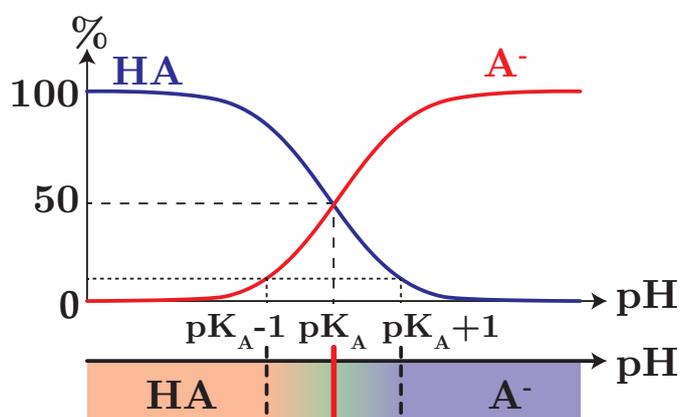
Exercice

Justifier la limite de 6,5 pour laquelle l'ion H_3O^+ est 10 fois plus concentrée que l'ion HO^- .

$$[H^+] = 10[HO^-] \implies [H^+] \times \frac{[H^+]}{10} = K_e = 10^{-14} \implies [H^+] = 10^{-6,5} \text{ donc } pH = 6,5.$$

c) Diagramme de distribution pour un mono-acide

On peut représenter sur un graphique les proportions relatives des espèces du couple HA/A^- dans une solution de concentration totale $c_0 = [HA] + [A^-]$ constante. On obtient l'allure ci-contre. **Un point important est que l'intersection des deux courbes se fait nécessairement lorsque les deux espèces sont en même proportions**, avec alors $pH = pK_A$.



Pour un diacide, l'allure est plus complexe et dépend de l'écart entre les deux valeurs de pK_A .

On retrouve les éléments discutés dans le paragraphe qui précède concernant les frontières du diagramme de prédominance.

II. Préviation réactionnelle

II.1 Acides forts/ bases fortes

Un acide fort est un acide totalement dissocié en solution aqueuse. Cela signifie que la réaction



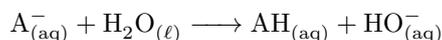
est totale.

Un acide fort possède alors un $\text{p}K_A < 0$, que l'on ne vous donnera pas.

Acides forts à connaître

* | HCl (acide chlorhydrique), HNO_3 (acide nitrique), H_2SO_4 (acide sulfurique)

De même **une base forte est une base totalement dissociée en solution aqueuse**, ce qui signifie que la réaction

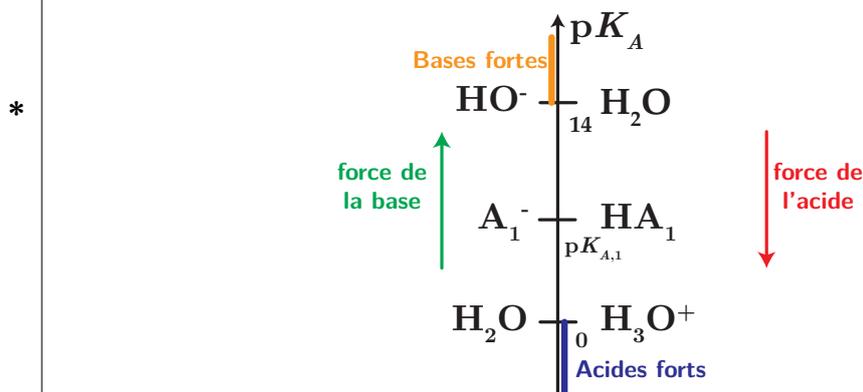


est totale et le couple vérifie $\text{p}K_A > 14$. On peut citer la soude NaOH , les alcoolates (base conjuguée des alcools) tels que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{-}$, l'ion amidure NH_2^{-} .

Les acides forts et bases fortes ne peuvent pas être comparés dans l'eau (ils se comportent tous de la même façon), c'est ce que l'on appelle l'**effet nivelant du solvant**.

II.2 Échelle d'acidité

De la même manière qu'on avait classé les couples rédox sur une échelle de potentiel, on peut classer les couples acido-basiques sur une échelle de $\text{p}K_A$, en plaçant la base à gauche, et l'acide à droite. Cela permet en particulier de comparer la force des acides et des bases en solution. On va même pouvoir prévoir la réactivité. On a pour habitude de placer les deux couples de l'eau en plus des couples que l'on étudie en solution.



II.3 Préviation thermodynamique

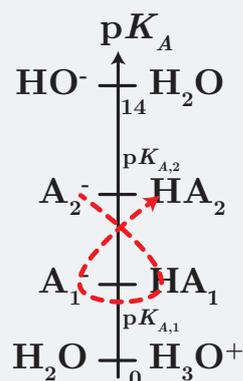
a) Règle du gamma

Exercice

À l'aide des diagrammes de prédominance, justifier quelle réaction doit se faire lorsque l'on considère deux couples $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^{-}$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^{-}$, de $\text{p}K_A$ respectifs $\text{p}K_{A,1} < \text{p}K_{A,2}$.

Règle du gamma

* À partir de l'échelle d'acidité, la réaction entre la base la plus forte et l'acide le plus fort aura effectivement lieu de manière quantitative si l'on peut tracer un gamma. La réaction sera considérée comme totale si l'écart entre les deux pK_A est supérieur à 4.



b) Constante d'équilibre



De manière générale, pour une réaction acido-basique, le nom donné aux constantes d'équilibre des réactions ne sera PAS K_A : notez juste K , ou K_1 , K_2 ,... si vous avez plusieurs réactions dans le même problème.

On cherche à déterminer la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction faisant intervenir deux couples acide/base, par exemple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($pK_{A,1} = 4,8$) et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($pK_{A,2} = 9,3$). Mélangeons donc l'ammoniac NH_3 en présence d'acide acétique CH_3COOH . Ils réagissent selon la réaction :



Quelle est la constante d'équilibre? On peut l'exprimer à partir des concentrations à l'équilibre, mais on peut même faire intervenir les constantes d'acidité des couples :

$$* \quad K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}} \quad (1.5)$$

$$= \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}} = 10^{pK_{A,2} - pK_{A,1}} = 10^{4,5} \quad (1.6)$$

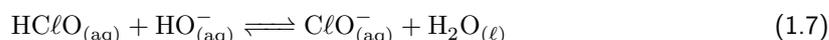
La réaction est donc totale, ce qui était prévisible *via* la règle précédente.

Réalisons un deuxième exemple avec la réaction de HO^- sur l'acide hypochloreux HClO ($pK_A = 8,0$).



Exercice

Déterminer l'équation de la réaction et exprimer la constante d'équilibre en fonction de K_A et K_e .



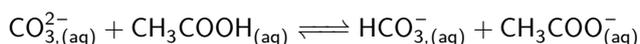
donc la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{14 - pK_A} = 10^6 \quad (1.8)$$

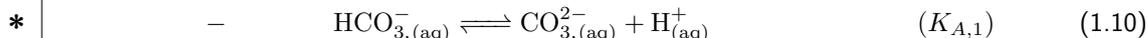
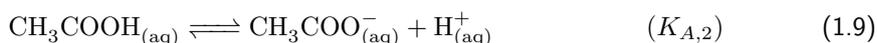
Déterminer une constante d'équilibre

Lorsqu'une réaction (R) fait intervenir une combinaison linéaire d'autres réactions (R) = $\sum_i \lambda_i (R_i)$ dont on connaît les constantes d'équilibre K_i , on peut déterminer très facilement la constante pour la réaction résultante : $K_R = \prod_i K_i^{\lambda_i}$

Exemple : Appliquons-le pour une réaction acido-basique faisant intervenir deux couples concrets $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($pK_{A,1} = 10,6$) et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($pK_{A,2} = 4,8$). On cherche la constante associée à la réaction :



Elle correspond à la différence entre l'équation de constante $K_{A,2}$ et celle d'équation $K_{A,1}$



d'où :

$$K = K_{A,2}K_{A,1}^{-1} = \frac{K_{A,2}}{K_{A,1}} = 10^{-\text{p}K_{A,2} - (-\text{p}K_{A,1})} = 10^{5.8} \quad (1.11)$$

Exercice

Appliquer cette méthode pour déterminer la constante d'équilibre lors de la réaction entre l'ion phosphate PO_4^{3-} et l'ion H^+ lorsqu'on forme l'acide phosphorique H_3PO_4 ($\text{p}K_{A,1} = 2,1$, $\text{p}K_{A,2} = 7,2$ et $\text{p}K_{A,3} = 12,3$).

$$K = \frac{K_{A,1}K_{A,2}K_{A,3}}{K_e} = 10^{-7.6}$$

II.4 Étude des réactions chimiques

a) Prédiction de la réaction prépondérante



Lorsque l'on cherche la réaction qui a le plus de chance de se produire d'un point de vue thermodynamique, on recherche toujours à faire réagir **l'acide le plus fort avec la base la plus forte** initialement présents en solution !! (que l'on puisse faire ou non un gamma!).

Il convient donc de réaliser un bilan des espèces initialement présentes en solution, en n'oubliant pas les deux couples de l'eau, et de chercher quelle est la base la plus forte et l'acide le plus fort, puis d'écrire la réaction chimique correspondante : on parle de **réaction prépondérante**.

Exercice

On mélange dans l'eau l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- faisant partie des couples $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ($\text{p}K_{A,1} = 6,4$) et $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ ($\text{p}K_{A,2} = 10,3$). Précisez quelle sera la réaction prépondérante avec sa constante d'équilibre.

b) Réaction totale

Si la constante d'équilibre est telle que $K > 10^4$, on peut généralement la considérer comme totale. Dans ce cas, l'avancement final est égal à l'avancement maximal. On peut alors écrire un tableau d'avancement et compléter rapidement l'état final après avoir déterminé l'avancement maximal.

Exercice

Considérer la réaction de 0,15 mol de HCl avec 0,05 mol d'ions CH_3COO^- (couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_A = 4,8$). Déterminer l'état final : concentration en H^+ , CH_3COOH , CH_3COO^- (précisément) et le pH de la solution.

c) Réaction limitée

Exercice

Quelle est la réaction prépondérante lorsqu'on met en solution aqueuse CH_3COO^- (couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_A = 4,8$), NH_3 (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{p}K_A = 9,3$) et l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{p}K_A = 10,3$). Préciser sa constante d'équilibre.

Échelle verticale de $\text{p}K_A$, on regarde quel acide est le plus fort (il n'y en a qu'un, HCO_3^-), et quelle est la base la plus forte (NH_3). On trouve après calcul $K = 10^{9.3-10.3} = 0,1$.

Il arrive que l'on s'intéresse justement à des réactions qui ne sont pas quantitatives, il faut alors écrire un tableau d'avancement et chercher l'avancement à l'équilibre pour en déduire le pH. Par exemple dans le cas de l'introduction d'un acide faible dans l'eau :

	$\text{AH}(\text{aq}) +$	$\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow$	$\text{A}^-(\text{aq}) +$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
EI	c_0	/	0	0
EF	$c_0 - x$	/	x	x

en notant x l'avancement volumique, correspondant à la concentration finale en H_3O^+ .

Par la constante d'équilibre il vient $K_A = \frac{x^2}{c_0 - x}$. On peut bien évidemment résoudre le polynôme du second degré associé à cette réaction, mais il est parfois judicieux (en particulier quand on n'a PAS de calculatrice) d'effectuer quelques hypothèses simplificatrices :

- *
- en supposant la réaction peu quantitative, et donc l'acide peu dissocié dans l'eau, on peut alors considérer qu'à l'équilibre $[A^-]_{eq} \ll [AH]_{eq}$ et donc $x \ll c_0$
 - ainsi on simplifie la constante d'équilibre : $K_A \simeq \frac{x^2}{c_0}$ et donc $x = \sqrt{K_A c_0}$
 - on peut alors calculer le pH : $pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(x) = \frac{1}{2}(-\log(K_A) - \log(c_0)) = \frac{1}{2}(pK_A - \log(c_0))$.

Cette façon de procéder est évidemment applicable à d'autres réactions que l'on suppose faiblement avancées. Aucune formule n'est cependant exigible (i.e. vous devez la redémontrer avant de vous en servir).

III. Dosages par titrage acido-basique

Un titrage consiste à déterminer le plus précisément possible la concentration d'une espèce chimique en solution par le biais d'une réaction chimique dont l'espèce à doser est d'un des réactifs. Un titrage est un exemple de dosage destructif : à la fin de la réaction, le réactif de concentration inconnue est entièrement consommé.

III.1 Principe

Un titrage acido-basique utilise un réactif dont le but est de réagir avec l'espèce à titrer. Si les réactifs sont adaptés l'un à l'autre, l'on observera **une variation d'une grandeur physique** lorsque une ou plusieurs espèces disparaissent du bécher de dosage, les réactifs ont alors été introduits dans le bécher de dosage en proportions stœchiométriques.

Équivalence

On nomme **équivalence** la situation où l'espèce à doser et l'espèce dosante ont réagi en proportions stœchiométriques.

On considère les réactions de dosage suivantes. Pour chacune, écrire l'équation de la réaction (le cas échéant) et la relation à l'équivalence.

- Dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution de soude.
- Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude.
- Réaction générale $\nu_A A + \nu_B B = \text{produits}$

Conditions sur la réaction pour un dosage valable

Une réaction de titrage doit impérativement vérifier certaines propriétés :

- La réaction doit être **rapide**
- La réaction doit être **totale**
- La réaction doit être **unique**.

Une erreur très grave et malheureusement fréquente est de confondre les deux termes **équilibre** et **équivalence**, qui n'ont malheureusement rien à voir...

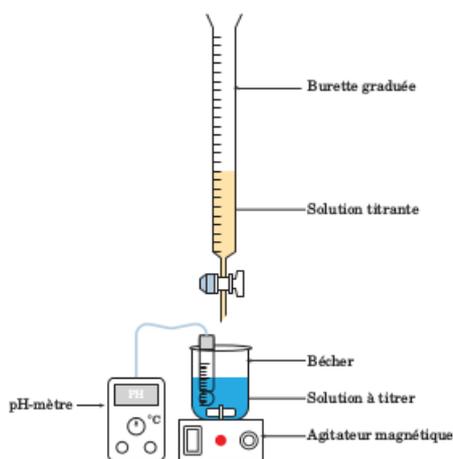


- Lors d'un dosage, on est presque toujours à l'équilibre, puisque la réaction est **rapide** et **totale**!! En n'importe quel point du dosage, on est à l'équilibre chimique, car les concentrations n'évoluent pas entre deux versements de solution titrante.
- En revanche, il n'y a qu'un nombre très réduit d'équivalences, lorsqu'un réactif a été entièrement consommé.

Il ne faut donc pas confondre les deux. La notion d'équilibre chimique est une notion très générale. La notion d'équivalence est spécifique aux titrages et ne se rencontre que là.

III.2 Montage expérimental

Lorsque l'espèce possède des propriétés acido-basiques et que l'on veut exploiter cette propriété lors d'un titrage, on effectue un dosage pH-métrique. Le montage expérimental mis en œuvre au laboratoire est alors souvent proche de celui-ci :



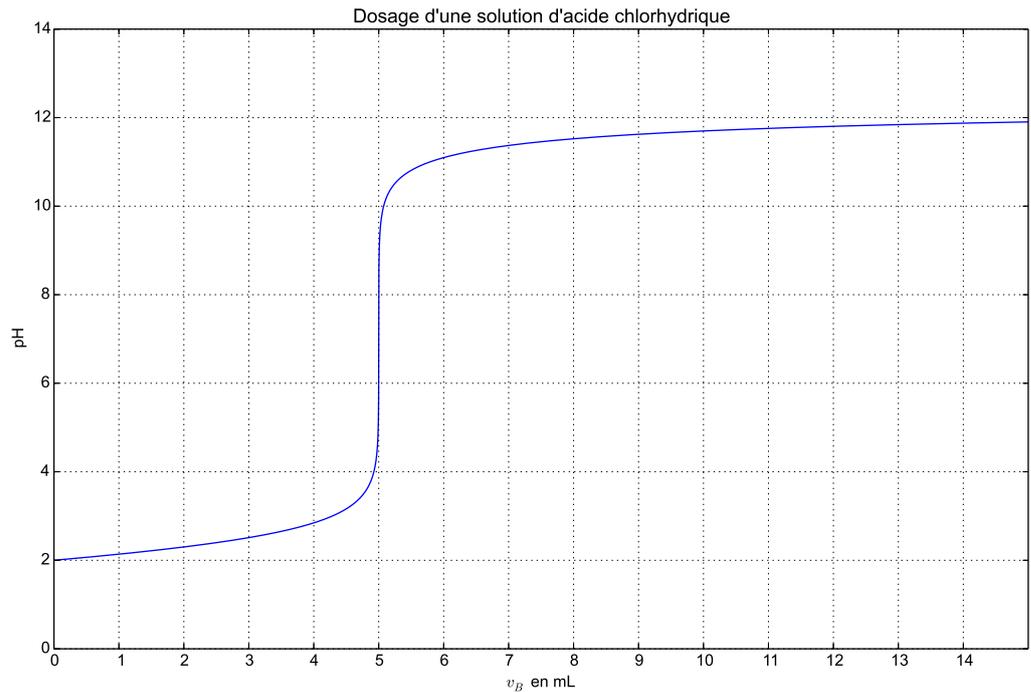
Le **pH-mètre** est un dispositif qui fait intervenir une électrode de verre. Cette électrode, très fragile, est constituée d'une très fine sphère en verre poreux contenant un liquide de pH neutre. Quand on la plonge dans un milieu de pH différent, cette électrode acquiert un potentiel qui est proportionnel à la différence de pH entre l'extérieur et l'intérieur de la sphère en verre. Il suffit alors de disposer d'une seconde électrode de référence pour suivre avec un voltmètre les variations du pH. Il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre avant chaque expérience, car la relation affine liant le pH à la différence de potentiel mesurée dépend notamment de l'électrode utilisée et de la température. Cet étalonnage fait intervenir deux solutions de pH connu, pour régler la pente et l'ordonnée à l'origine de la relation affine $\text{pH} = aU + b$ (où U est la ddp mesurée) qu'utilisera le pH mètre dans la suite.

Les pH-mètres de TP utilisent des sondes contenant les deux électrodes sur le même dispositif

III.3 Cas standards

a) Dosage d'un monoacide fort par une solution de soude

On considère un volume $V_a = 10$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration c_a inconnue, que l'on dose avec une solution de soude de concentration $c_b = 2 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

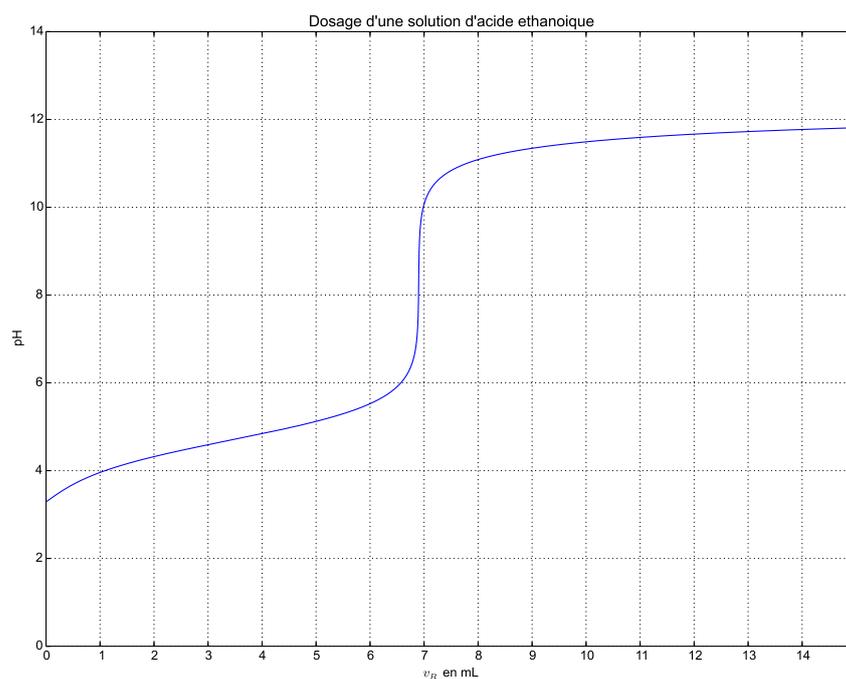


1. Pour le dosage, quelles espèces sont largement prédominantes dans le bécher avant l'équivalence ? Après l'équivalence ? Que se passe-t-il concrètement dans le bécher lors des différentes phases ?
2. En déduire la concentration en acide chlorhydrique dans la solution dosée.
3. Montrer que ce résultat est compatible avec la valeur initiale du pH.

b) Dosage d'un monoacide faible par une solution de soude

On considère un volume $V_a = 10\text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóïque ($\text{p}K_A = 4,7$) de concentration c_a inconnue, que l'on complète avec de l'eau distillée pour obtenir 50 mL à l'instant initial. On réalise un titrage de cette solution avec une solution de soude de concentration $c_b = 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La courbe donnant le pH de la solution en fonction du volume versé est donnée par :



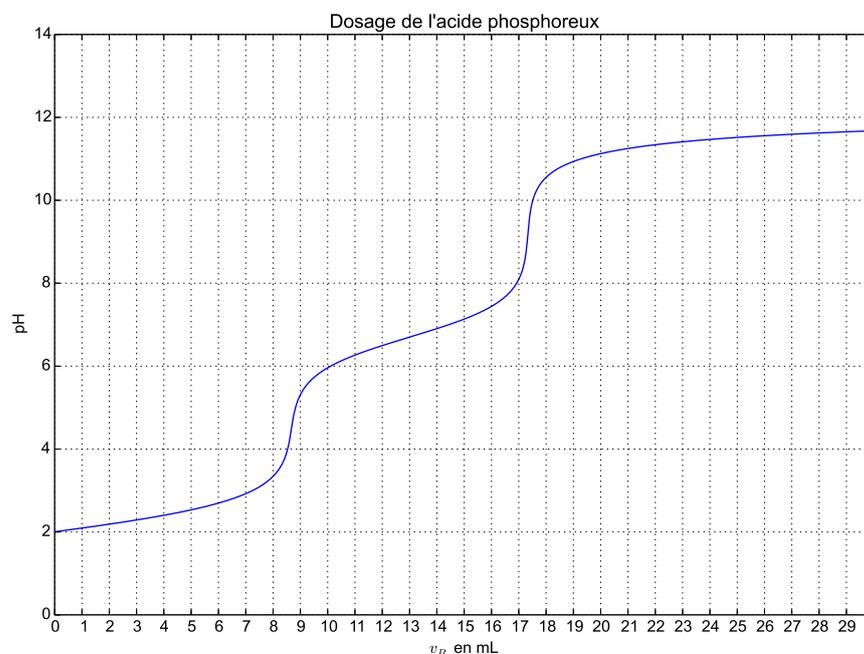
1. Pour le dosage, quelles espèces sont présentes dans le bécher au début du dosage avant l'équivalence ? Après l'équivalence ?
2. Qu'est-ce que contient le bécher de dosage à la demi-équivalence ? En déduire la valeur du pH en ce point.
3. Quelle différence notez vous entre cette courbe et la précédente (dosage d'un acide fort) ?
4. Déterminer la concentration en acide éthanoïque dans la solution dosée.

III.4 Exemples de cas plus complexe

a) Dosage d'un polyacide par une solution de soude

L'acide phosphoreux a pour formule brute $(\text{OH})_2\text{HP}=\text{O}$.

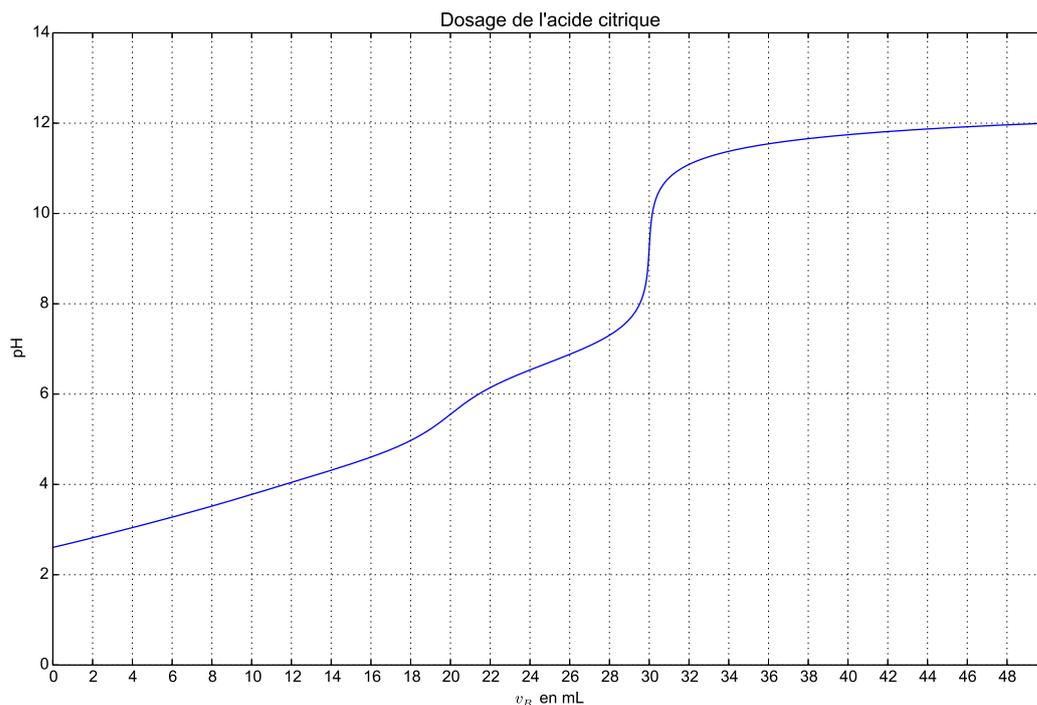
Quand on dose un volume de 10,0 mL d'acide phosphoreux de concentration c_a inconnue par une solution de soude de concentration $c_b = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient la courbe suivante :



1. Proposer une formule de Lewis pour l'acide phosphoreux. On trouve dans la littérature qu'il s'agit d'un diacide : interpréter ce fait à l'aide de la formule de Lewis.
2. On précise que les pK_A respectifs sont donnés par 1,5 et 6,8. Préciser sur la courbe de dosage les différentes espèces présentes dans le bécher à chaque étape.
3. En déduire la concentration c_a .

b) Dosage d'un polyacide par une solution de soude

L'acide citrique est un triacide, noté AH_3 . Ses pK_A sont donnés par : 3,1 ; 4,7 ; 6,4. On dose un volume $V_a = 50 \text{ mL}$ d'acide citrique par une solution de soude à $c_b = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:



1. Quelles sont les espèces présentes avant l'équivalence ? Après ? Pourquoi n'a-t-on qu'un seul saut de pH marqué ?
2. En déduire la concentration en acide c_a .
3. Quelle est la condition pour que l'on puisse doser successivement les acidités dans le cas d'un polyacide ?

Liste des principaux acides et bases à connaître

(le pK_A n'est évidemment pas à connaître par cœur, seule une connaissance des ordres de grandeurs est parfois nécessaire).

Nom de l'acide	Formule	pK_A	Base(s) conjuguée(s)
Acide chlorhydrique	HCl	acide fort	Cl^-
Acide nitrique	HNO ₃	acide fort	NO_3^-
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Diacide (forte, 1,9)	SO_4^{2-}
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	Triacide (2,15 ; 7,2 ; 12,1)	$H_2PO_4^-$
Acide fluorhydrique	HF	3,2	F^-
Acide méthanoïque	HCOOH	3,8	$HCOO^-$
Acide éthanoïque	CH ₃ COOH	4,7	CH_3COO^-
Dioxyde de carbone	(CO ₂ , H ₂ O)	Diacide (6,4,10,3)	HCO_3^-

Nom de la base	Formule	pK_A	Acide conjugué
Ammoniac	NH ₃	9,2	NH_4^+
Hydroxyde de sodium	NaOH	base forte	Na^+

1.1 Dissociation d'un acide faible

L'acide formique de formule HCO_2H est un monoacide faible de $\text{p}K_A$ égal à 3,8.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution. Tracer l'allure du diagramme de distribution.
2. On part d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le taux de dissociation α à l'équilibre défini par $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = c_0(1 - \alpha)$. On sera éventuellement amené à faire des hypothèses simplificatrices.
3. Prévoir ainsi la valeur lue sur un pH-mètre trempé dans la solution précédente.

1.2 Mesure d'un pKa

On prépare une solution d'acide gluconique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et l'on constate que le pH mesuré est de 2,5. Quel est le pKa de l'acide gluconique déduit de ces observations? On pourra noter HGLu^+ l'acide gluconique et Glu^- l'ion gluconate.

1.3 Solution tampon

1. Déterminer le pH d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.
2. À 50 mL de la solution précédente, on ajoute 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle réaction se produit? Calculer les concentrations en NH_3 et NH_4^+ . Quel est le pH du mélange?

1.4 Mélange d'acides et de bases

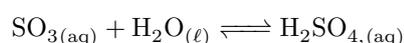
Dans un litre d'eau on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl , 0,10 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH_3COONa . Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique et prévoir le pH du mélange. On donne : $\text{p}K_{A,1} = \text{p}K_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$, $\text{p}K_{A,2} = \text{p}K_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$ et $\text{p}K_{A,3} = \text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

1.5 Diacide ★

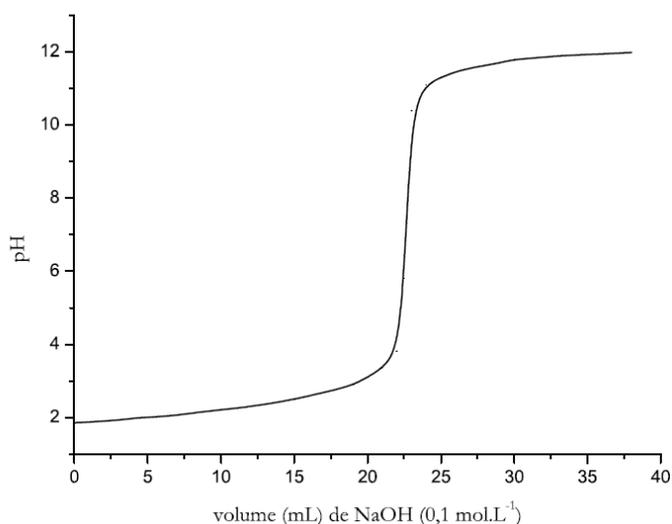
On considère le dioxyde de carbone dans l'eau H_2CO_3 , de $\text{p}K_A$ 6,4 et 10,3, de concentration initiale $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la concentration de chaque acidité du dioxyde de carbone pour un pH de 3, 7 et 12 en effectuant des approximations si nécessaire.

1.6 Analyse d'un oleum

Le trioxyde de soufre se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré en formant des oleums qui sont des mélanges $(\text{SO}_3)_x(\text{H}_2\text{SO}_4)_y$. Afin de déterminer la composition d'un oleum on en prélève une masse $m = 1,00 \text{ g}$ que l'on dissout dans un litre d'eau. On réalise ainsi une solution d'acide sulfurique de concentration c , puisque lors de la dissolution, le trioxyde de soufre est hydraté en acide sulfurique :



On titre 100,0 mL de cette solution, que l'on place dans un bécher, par de la soude de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suit l'évolution du pH en fonction du volume V de soude versé. On obtient la courbe suivante :

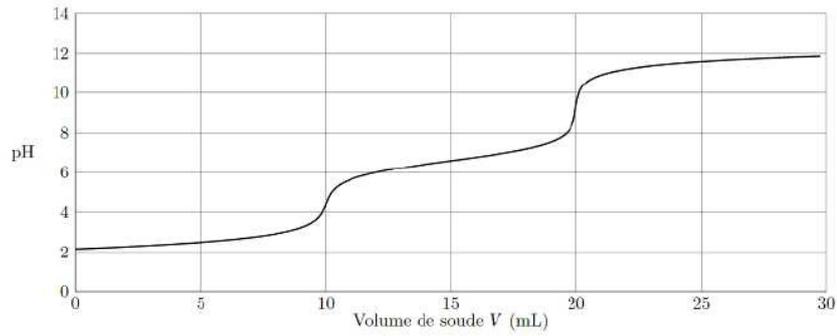


1. Déterminer les ions présents initialement dans le bécher avant dosage en fonction de la concentration c de acide sulfurique. On supposera que les ions HSO_4^- ne réagissent pas dans l'eau, pour simplifier l'analyse.
2. Déterminer le volume V_e de soude versée à l'équivalence ? Quelle est l'espèce soufrée majoritaire en solution à ce volume ?
3. Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?
4. Écrire la (les) réaction(s) chimique(s) associée(s) au titrage pour $0 < V < V_e$.
5. Déterminer alors la concentration c' de la solution d'acide sulfurique dans le bécher.
6. En déduire les quantités de matière de trioxyde de soufre et d'acide sulfurique H_2SO_4 présentes dans la masse m d'oléum analysée (il faudra résoudre un système). Calculer les pourcentages molaires de trioxyde de soufre et d'acide sulfurique dans cet oléum.

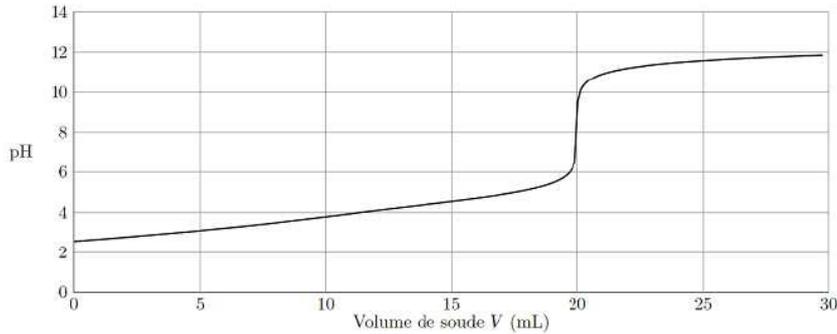
Données : $M(\text{S}) = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, acide sulfurique : première acidité forte et $\text{p}K_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,1$.

1.7 Titration des acides maléique et fumarique ★

Les acides maléiques (noté MalH_2) et fumarique (FumH_2) sont deux diacides carboxyliques diastéréoisomères l'un de l'autre. On va étudier la faisabilité de les doser ensemble. Étudions d'abord le dosage de chacun des acides seuls. On considère 10,0 mL d'une solution aqueuse d'acide que l'on dose avec une solution de soude à $c_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



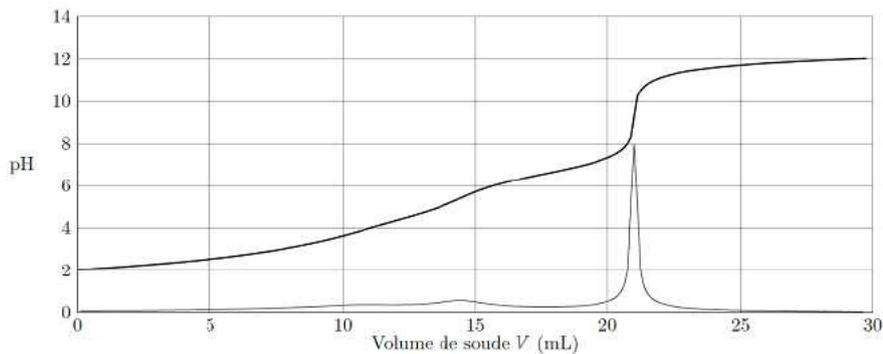
Titration de l'acide maléique



Titration de l'acide fumarique

1. Interpréter qualitativement ces courbes et en déduire la valeur de la concentration molaire initiale de chaque acide.
2. Évaluer très simplement le pK_A du couple $\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-}$ en justifiant.
3. On donne $pK_{A,1}(\text{MalH}_2/\text{MalH}^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur grâce à la courbe de titrage ?
4. Interpréter les sauts de pH de la seconde courbe sachant que $pK'_{A,1}(\text{FumH}_2/\text{FumH}^-) = 3,0$ et $pK'_{A,2}(\text{FumH}^-/\text{Fum}^{2-}) = 4,5$.

On s'intéresse alors au titrage d'une solution aqueuse de volume $V_0 = 50,0$ mL contenant un mélange d'acide maléique de concentration c_M et d'acide fumarique de concentration c_F par de la soude à la même concentration que précédemment. On trace également la dérivée de $\text{pH}(V)$.



5. Déterminer les valeurs des concentrations molaires c_F et c_M en justifiant la méthode mise en œuvre. Cette méthode vous semble-t-elle précise ? Justifier.