

Cours pour la préparation aux Olympiades Internationales de Chimie du lycée du Parc de Lyon

Acido-basicité de Brønsted

Lilian Guillemeney
+33 7 70 74 25 58
lilian.guillemeney@ens-lyon.fr
lilian.guillemeney@gmail.com

*Cours ouvert à toute diffusion ou modification pédagogique,
à la condition que le travail présenté ici soit dûment cité et
son auteur informé.*

Préparation Olympiades Internationales de Chimie 2019

Chimie des solutions (partie 1) : Acido-basité de Brønsted

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Définitions préalables | 2 |
| 2 Généralités et équilibres acido-basiques | 2 |
| 2.1 Réaction acide-base en solution aqueuses | 2 |
| 2.2 Autoprotolyse de l'eau | 3 |
| 2.3 Forces relatives des acides et des bases | 3 |
| 3 Distribution des espèces en fonction du pH | 5 |
| 3.1 Définition du pH | 5 |
| 3.2 Mesure du pH | 5 |
| 3.3 Diagramme de prédominance | 6 |
| 4 Calcul de concentrations et de pH après réaction acide-base | 6 |
| 4.1 Première approche : méthode analytique | 6 |
| 4.2 Méthode de la réaction prépondérante | 7 |
| 4.3 Etude systématique de différents cas | 9 |
| 5 Une application : les indicateurs colorés dans les titrages acido-basiques | 10 |
| 6 Solution des exercices | 12 |

Introduction

Ce cours fait partie du programme de préparation aux 51^{me} Olympiades Internationales de Chimie dispensé au Lycée du Parc de Lyon. Il sera alors décrit quelques notions importantes de chimie des solutions, en accord avec le programme de présélection 2019 des Olympiades. Une étude succincte des réactions acido-basiques en solutions aqueuses sera d'abord effectuée avant d'aborder dans une seconde partie les réactions d'oxydoréduction. Ces cours auront entre autre été librement inspirés par ceux 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).

1 Définitions préalables

Acide : Espèce chimique susceptible de libérer un proton.

Exemple : Acide acétique : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

Acide chlorhydrique : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Ion ammonium : $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 \text{ (ammoniaque)} + \text{H}^+$

Base : Espèce chimique susceptible de capter un proton.

Exemple : Ion hydroxyde (dissolution de la soude NaOH, de la potasse KOH)

$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Polyacide : Espèce chimique susceptible de libérer plusieurs protons.

Exemple : Diacide : $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3$

Pour l'acide sulfurique ainsi : $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

Triacide : Acide phosphorique H_3PO_4

Polybase : Espèce susceptible de capter plusieurs protons.

Exemple : Dibase : $\text{S}_2^-, \text{CO}_3^{2-}$

Tribase : PO_4^{3-}

Amphotère ou ampholyte : Espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et jouant le rôle d'acide et de base et qui rassemble donc les deux caractères, acide et basique.

Exemple : $\text{H}_2\text{O}, \text{HS}^-, \text{HCO}_3^-$

⚠ 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.).

2 Généralités et équilibres acido-basiques

2.1 Réaction acide-base en solution aqueuses

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 : $\text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) + \text{NH}_3 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{NH}_4^+ (\text{aq})$, réaction de constante d'équilibre $K=10^{4,5}$ à 25°C et correspondant à la somme des demi-équations :

$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

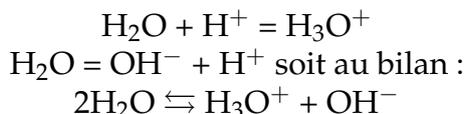
Deux couples acide/base sont alors impliqués, les couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Un équilibre acido-basique est spontané (thermodynamiquement) dans le sens de la consommation de **l'acide le plus fort avec la base la plus forte**.

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.

2.2 Autoprotolyse de l'eau

Le caractère amphotère de l'eau peut justement l'amener à "réagir" avec elle-même :



Ce dernier équilibre chimique est appelé équilibre d'autoprotolyse de l'eau de constante d'équilibre $K_e = 10^{-14}$ à 25°C , appelée aussi produit ionique de l'eau. On définira également le cologarithme décimal de K_e noté $pK_e=14$ à 25°C et tel que :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]}{(c^\circ)^2} = 10^{-14} \quad ; \quad pK_e = -\log(K_e) \quad (1)$$

2.3 Forces relatives des acides et des bases

On choisit donc de classer les acides et les bases par rapport à l'eau pris comme référence.

Cas d'un acide totalement dissocié dans l'eau : Prenons l'exemple de la dissociation d'acide chlorhydrique dans 1L d'eau : $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. Nous avons alors :

| Temps (s) | HCl (mol) | Cl^- (mol) | H_3O^+ (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 HNO_3 ou l'acide sulfurique H_2SO_4 , on aurait toujours in fine 0,01 mole d'ion oxonium H_3O^+ . H_3O^+ , acide conjugué de H_2O 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.

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 : $\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

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

Etant en phase homogène on écrira $x = \xi/V$ 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 **constante d'acidité du couple AH/A⁻**. En se plaçant dans le cadre

de solution suffisamment diluée pour assimiler activités et concentrations :

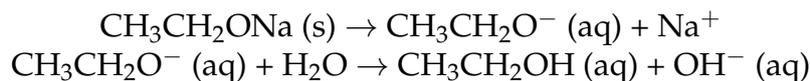
$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH] \cdot c^\circ} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2)$$

où α est le taux de dissociation, rapport entre le nombre de moles dissociées et le nombre de moles initial, soit $\alpha = \xi/n_0 = x/C_0$. 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, 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 $pK_a(A_1H/A_1^-) < pK_a(A_2H/A_2^-)$.

⚠ 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.

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 :

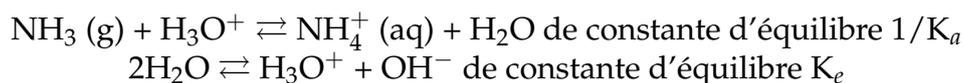


Cas d'une base partiellement dissociée dans l'eau : On parle alors de **base faible**. C'est le cas de l'ammoniac par exemple : $NH_3 (g) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ (aq) + OH^- (aq)$.

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 $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B] \cdot c^\circ} \quad ; \quad pK_b = -\log(K_b) \quad (3)$$

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 $K_b = K_e/K_a$ 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 $[0,14]$.

| 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 ↓ |

On notera enfin 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.

3 Distribution des espèces en fonction du pH

3.1 Définition du pH

Dans les solutions aqueuses, la valeur de [H₃O⁺] 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 [H₃O⁺]. En se plaçant en solution diluée pour assimiler activités et concentrations :

$$pH = -\log_{10}(a_{H_3O^+}) \quad (4)$$

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad ; \quad [H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (5)$$

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.

3.2 Mesure du pH

Le pH est une grandeur mesurée expérimentalement à l'aide d'une électrode indicatrice spécifique aux protons, appelée électrode de verre et associée à une électrode de référence.

Une électrode de verre est constituée d'un bulbe de verre qui plonge dans la solution dont on veut connaître le pH. A 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).

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 pH mètre avec des solutions de pH différent.

Ces solutions d'étalonnage sont un exemple de ce qu'on appelle être des **solutions tampon** : ce sont des solutions dont le pH est invariant lors d'un ajout modéré d'eau ou d'une base ou d'un acide. Elle permet 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 2, en en prenant le logarithme décimal puis l'opposé, on aboutit aisément à la relation :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \quad (6)$$

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

3.3 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 6, si $\text{pH} > \text{pKa}$ alors $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ et l'espèce basique est majoritaire. Si $\text{pH} < \text{pKa}$, 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 $\text{pH} \leq \text{pKa}-1$, A^- est prédominante dès que $\text{pH} \geq \text{pKa}+1$)

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.

4 Calcul de concentrations et de pH après réaction acide-base

4.1 Première approche : méthode analytique

En connaissant les conditions initiales, une première méthode pour calculer les concentrations des espèces après une réaction acide-base et donc pour un système à l'équilibre

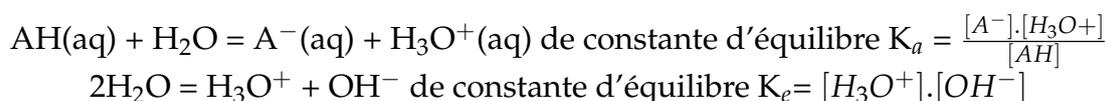


FIGURE 1 – Electrode de verre

consisterait à :

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 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$ et la conservation de la matière impose que $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = (C_0 - x) + x = C_0$. 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 $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_a - \log(C_0))$. Il resterait enfin à confronter les résultats aux hypothèses émises pour valider ou non le calcul effectué.

Nous utiliserons donc une seconde méthode, plus simple, qui consistera également à faire des approximations mais en tenant compte dans les calculs des réactions de constantes d'équilibre K élevées et que l'on appellera "réactions prépondérantes".

4.2 Méthode de la réaction prépondérante

Le but de cette méthode est de se ramener à un système simple de même état final que le système complexe étudié. 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.

1. Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité où on aura placé les différents couples acide/base engagés. Ne pas oublier les couples de l'eau.
2. Proposer une première réaction prépondérante, entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. S'il s'agit d'une réaction prépondérante quantitative (K élevée), on considère qu'il y a disparition complète du réactif limitant et un nouveau système chimique apparaît, soit une solution équivalente au système initial.
3. Prendre cette solution équivalente comme nouveau système initial. Rechercher une nouvelle réaction prépondérante. Tant que celle-ci est quantitative, faire des bilans de matières comme précédemment et étudier les solutions équivalentes successives. On finira par aboutir à une réaction prépondérante ayant une constante d'équilibre $K < 1$, soit à un équilibre de contrôle une fois que toutes les réactions prépondérantes quantitatives aient été épuisées.
4. L'équilibre de contrôle est alors le reflet de l'équilibre chimique à l'état final du système. On détermine alors l'état final et les concentrations associées par un simple bilan de matière.

Considérons un mélange d'acide éthanóique CH_3COOH de concentration initiale $c_{0,1} = 0,2 \text{ M}$ et d'ammoniaque NH_3 de concentration initiale $c_{0,2} = 0,1 \text{ M}$. Déterminons la composition de l'état final sachant que $\text{pKa}_1(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{pKa}_2(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

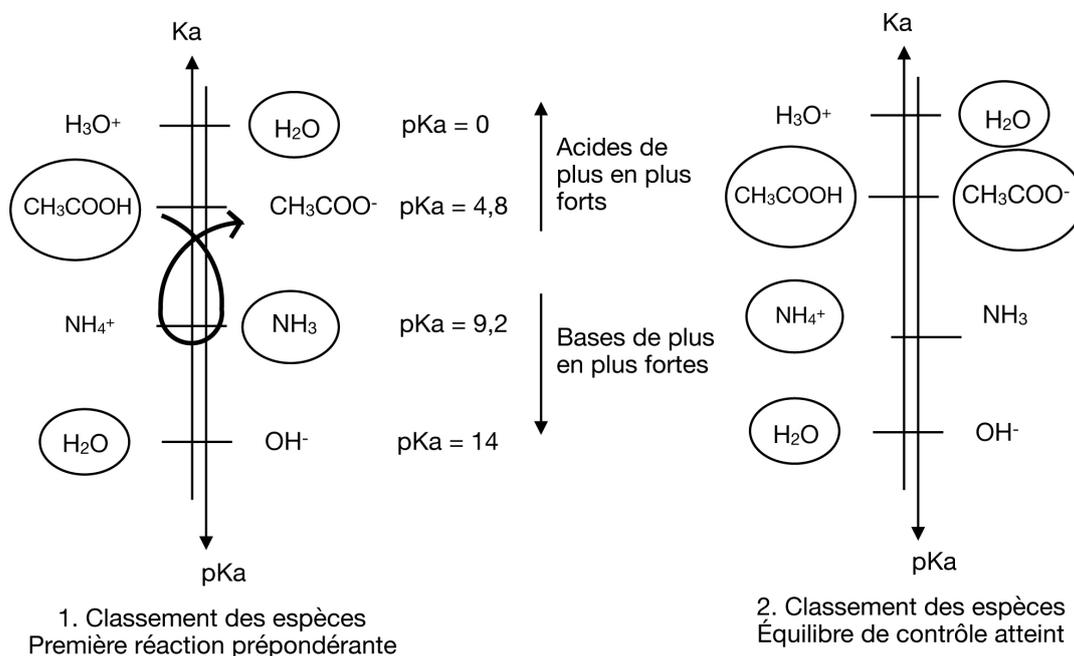
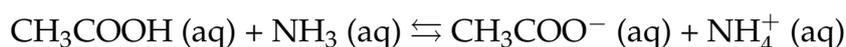


FIGURE 2 – Classement des espèces

• On réalise une échelle d'acidité avec tous les couples engagés et on entoure les espèces présentes, cf classement à gauche de la figure 2. Une première réaction prépondérante est envisagée entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (on applique alors ce qu'on appelle informellement "la règle du gamma") :



Calculons la valeur numérique de la constante d'équilibre associée :

$$K^{\circ}_T = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} \quad (7)$$

$$K^{\circ}_T = 10^{9,2 - 4,8} = 10^{4,4} \quad (8)$$

$K^{\circ}_T > 10^4$ et la réaction peut alors être considérée comme totale : ce sera donc une réaction prépondérante quantitative que nous aurons étudiée. 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 cf figure 3 : nous remarquons un domaine de pH compris entre les deux pKa des couples où coexistent majoritairement NH_4^+ et CH_3COO^- , alors qu'il n'est pas possible de trouver un tel domaine où coexistent majoritairement CH_3COOH et NH_3 .

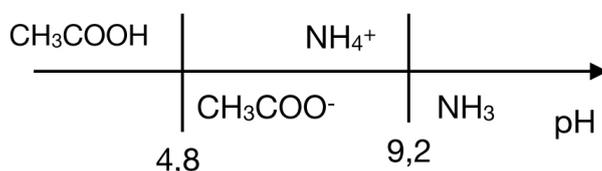


FIGURE 3 – Diagramme de prédominance

• Il y a alors disparition complète de l'ammoniac. Nous réalisons alors un nouveau bilan des espèces, comme réalisé sur la partie droite de la figure 2. Le système obtenu est une première solution équivalente à l'état initial, contenant 0,1 mol/L de CH_3COOH , 0,1 mol/L de CH_3COO^- et 0,1 mol/L de NH_4^+ . (cf tableau d'avancement) Ce système est pris comme nouveau système initial et nous remarquons qu'il n'y a alors plus de réaction prépondérante quantitative, uniquement un équilibre de contrôle engageant l'acide le plus fort et la base la plus forte encore présents :

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$ de constante d'équilibre valant $10^{-4,8} \ll 1$. Cet équilibre ne modifiant pas les concentrations en présence, les concentrations à l'état final de la solution seront ainsi de $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol/L}$.

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

a. Solution d'acide acétique CH_3COOH à 0,1 M

b. Mélange de solutions de 10 mL de HCl à 0,1 M et de 20 mL de Na_2HPO_4 à 0,3 M.

c. 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.

4.3 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 $1,34 \cdot 10^{-5}$. ↪ 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, $[H_3O^+] = c_0$ et $pH = -\log c_0$

Monobases fortes de concentration c_0 dans l'eau :

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

Acide faible de concentration initiale c_0 dans l'eau :

On a montré analytiquement dans le paragraphe 4.1 que $pH = \frac{1}{2} \cdot (pKa - \log(C_0))$.

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 $c_0 = 10^{-2}$ M et qui est un électrolyte fort. On rappelle que $pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$.



En réalisant un tableau d'avancement, à $t > 0$: $[CH_3COO^-] = c_0 - x$, $[CH_3COOH] = x = [OH^-]$. Si l'on considère un déplacement faible de l'équilibre vers la droite, (soit que $pH > pKa + 1$), $c_0 - x \sim c_0$ et $x = [CH_3COOH] = \sqrt{K_b \cdot c_0} = \sqrt{K_e / K_a \cdot c_0}$. En injectant l'expression de $[CH_3COOH]$ dans celle de K_a , on obtient que $K_a = \sqrt{K_e / (K_a \cdot c_0)} \times [H_3O^+]$ d'où $pH = 7 + 1/2 \cdot (pKa + \log c_0)$.

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 6.

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 A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- tel que $pKa_2 > pKa_1$. 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 :



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 $x = [A_1H] = [A_2^-] = \sqrt{K_{a2}/K_{a1} \cdot c_{0,1}c_{0,2}}$. En utilisant l'expression d'une des constantes d'acidité, on remonte ainsi à $pH = 1/2 \cdot (pKa_1 + pKa_2 + \log(c_{0,1}/c_{0,2}))$.

5 Une application : les indicateurs colorés dans les 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 éthanóique par de l'hydroxyde de sodium à 0,1 M. La réaction de dosage est $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ de constante d'équilibre $K = K_a/K_e = 10^{9,2}$: 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 |
| teq > t>0 | $C_a V_a - C_b V_b$ mol | 0 mol | $C_b V_b$ mol | excès |
| teq | 0 mol | 0 mol | $C_b V_e$ mol | excès |
| t>teq | 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 6 et compte tenu que $C_a V_a = C_b V_e$, alors on obtient après calculs $\text{pH}_{\text{avanteq}} = \text{pK}_a + \log(V_b / (V_e - V_b))$. On notera qu'à la demi-équivalence ($V_b = V_e/2$), $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,8$.

A l'équivalence : le pH est celui d'une solution d'acétate de concentration $c_0 = C_b V_e / (V_a + V_e)$. Par la méthode de la réaction prépondérante et connaissant V_e expérimentalement, on peut remonter à la valeur du pH à l'équivalence. (de 8,7 si on détermine $V_e=8$ 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 $\text{pH} = \text{pK}_e + \log(C_b(V_b - V_e) / (V_a + V_b))$

Le titrage peut-être suivi par pHmétrie (cf figure 4 : 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.

Un **indicateur coloré** 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 a une couleur différente de la forme basique. On notera le couple associé à une telle molécule $\text{H-Ind}/\text{Ind}^-$. L'indicateur, de par sa faible concentration entre autre, ne doit pas avoir d'incidence sur le pH de la solution dans laquelle il est introduit.

La forme acide de la molécule sera alors visible dès que $[\text{H-Ind}] > 10.[\text{Ind}^-]$ et donc lorsque $\text{pH} < \text{pK}_{a_i} - 1$. La forme basique sera visible lorsque $[\text{Ind}^-] > 10.[\text{H-Ind}]$ soit $\text{pH} > \text{pK}_{a_i} + 1$. La zone de pH comprise entre $\text{pK}_{a_i} - 1$ et $\text{pK}_{a_i} + 1$ 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 réalisé le dosage avec l'indicateur coloré qui est adapté au dosage.

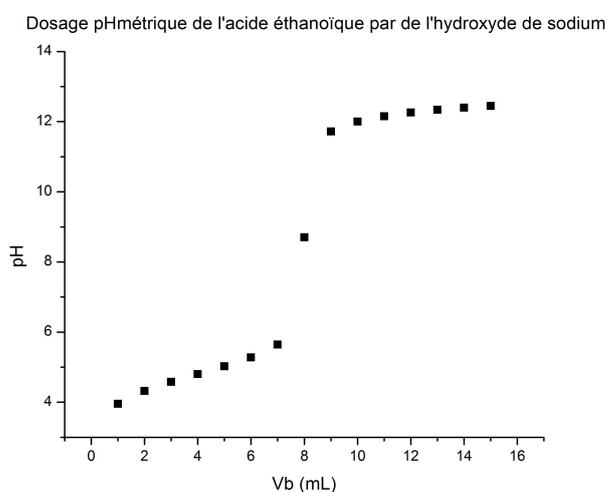


FIGURE 4 – Dosage pHmétrique de l'acide éthanóique par l'hydroxyde de sodium

Pour cela il faut donc avoir une idée au préalable du pH à l'équivalence afin d'utiliser un indicateur adapté.

| Indicateur | pKa | Zone de virage | Couleur en milieu acide | Couleur en milieu basique |
|---------------------|-----|----------------|-------------------------|---------------------------|
| 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 |

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 :

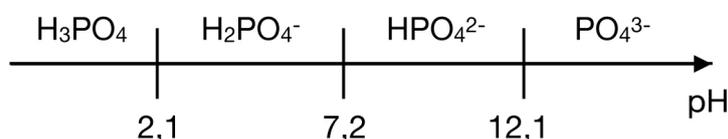
Exercice 4 : On désire doser une solution d'ammoniaque par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,01 \text{ mol/L}$ dont on verse à chaque étape du dosage un volume V_a . Ne disposant pas de pH-mètre sous la main, on choisit de réaliser un titrage colorimétrique, sachant que l'on dispose des indicateurs suivants : Phénolphtaléine ($pK_a = 9,6$), Bleu de bromothymol ($pK_a = 6,9$) et Rouge de méthyle ($pK_a = 5,0$). Le volume de solution d'ammoniaque prélevé pour le dosage est de $V_b = 10 \text{ mL}$, 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 $0,08 \pm 0,01 \text{ mol/L}$. Estimer la valeur du volume V_e 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 : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 \rightsquigarrow$ Correction à la fin du polycopié.

6 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 :

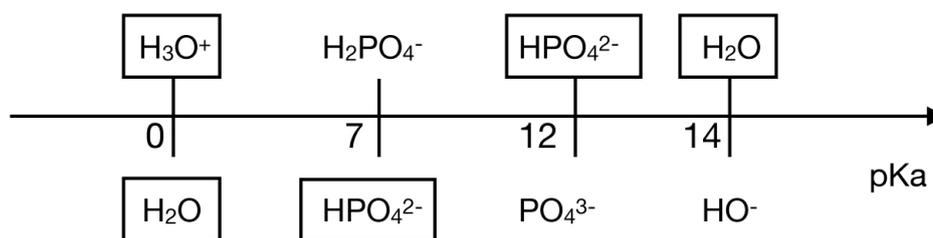
| | | | | |
|-----|----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|
| | $\text{CH}_3\text{COOH} +$ | $\text{H}_2\text{O} =$ | $\text{CH}_3\text{COO}^- +$ | H_3O^+ |
| t=0 | 0,1 M | excès | 0 M | 0 M |
| t>0 | 0,1 - x M | excès | x M | x M |

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot c^0} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 10^{-4,65} \quad (9)$$

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

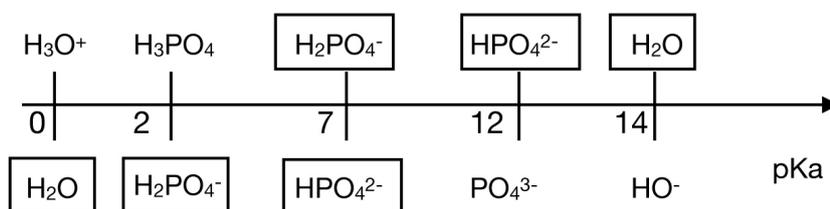
Solution exercice 2.b :

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

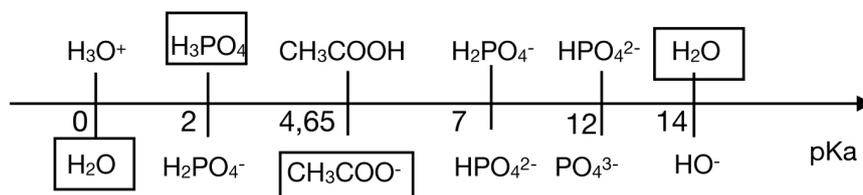


| | $\text{H}_3\text{O}^+ +$ | $\text{HPO}_4^{2-} =$ | $\text{H}_2\text{PO}_4^- +$ | H_2O |
|-------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------|
| $t=0$ | $(0,1.10)/30$ | $(0,3.20)/30$ | 0 mol | 0 mol |
| | mol | mol | | |
| $t>0$ | $1/30 - \xi$ mol | $6/30 - \xi$ 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 $\text{pH} = \text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) + \log ([\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]) = 7 + \log 5 = 7,7$

**Solution exercice 2.c :**

| | $\text{H}_3\text{PO}_4 +$ | $\text{CH}_3\text{COO}^- =$ | $\text{H}_2\text{PO}_4^- +$ | CH_3COOH |
|-------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| $t=0$ | 2.10^{-6} mol | 5.10^{-6} mol | 0 mol | 0 mol |
| $t>0$ | 0 mol | 3.10^{-6} mol | 2.10^{-6} mol | 2.10^{-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 $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) + \log ([\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]) = 4,65 + \log (3/2) = 4,83$.

Solution de l'exercice 3 : On connaît K_a associé à l'équilibre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ et valant $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = 1,34.10^{-5}$.

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 $K_b = K_e/K_a = 10^{-14}/1,34.10^{-5} = 7,46.10^{-10}$. 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 $x^2 + x.K_b - c.K_b = 0$, équation du second degré ayant pour solution $x = [\text{OH}^-] = 1,22.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. D'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/[\text{OH}^-] = 8,18.10^{-10}$, pour finalement avoir $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,1$.

Solution de l'exercice 4 :

1. $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ de constante $K = 1/K_a = 10^{9,2}$.

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

2. A l'équivalence : $\text{CbVb} - \text{CaVe} = 0$ d'où $\text{Ve} = \text{CbVb}/\text{Ca} \sim 80 \pm 10 \text{ mL}$.

3. A l'équivalence, le pH est celui d'une solution de chlorure d'ammonium. On aura $K = [\text{NH}_4^+]/([\text{NH}_3].[\text{H}_3\text{O}^+]) = \text{CaVe} \cdot (\text{Vb} + \text{Ve}) / \xi^2$. D'où $\xi = 2,13.10^{-7} \text{ mol}$ et donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = \xi / (\text{Vb} + \text{Ve}) = 2,37.10^{-6}$ 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.

Lilian Guillemenev-Guyennot
lilian.guillemenev@ens-lyon.fr
 ENS de Lyon
 Janvier 2019