

Chap 3 : Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse.

I) Autoprotolyse de l'eau :

1) Produit ionique de l'eau :

En classe de première, il a été vu que l'eau participe à deux couples acido-basiques. Quels sont ces deux couples? Ecrire leur demi-équations protoniques et l'équation de la réaction montrant que l'eau pure contient bien des ions oxonium et hydroxyde.

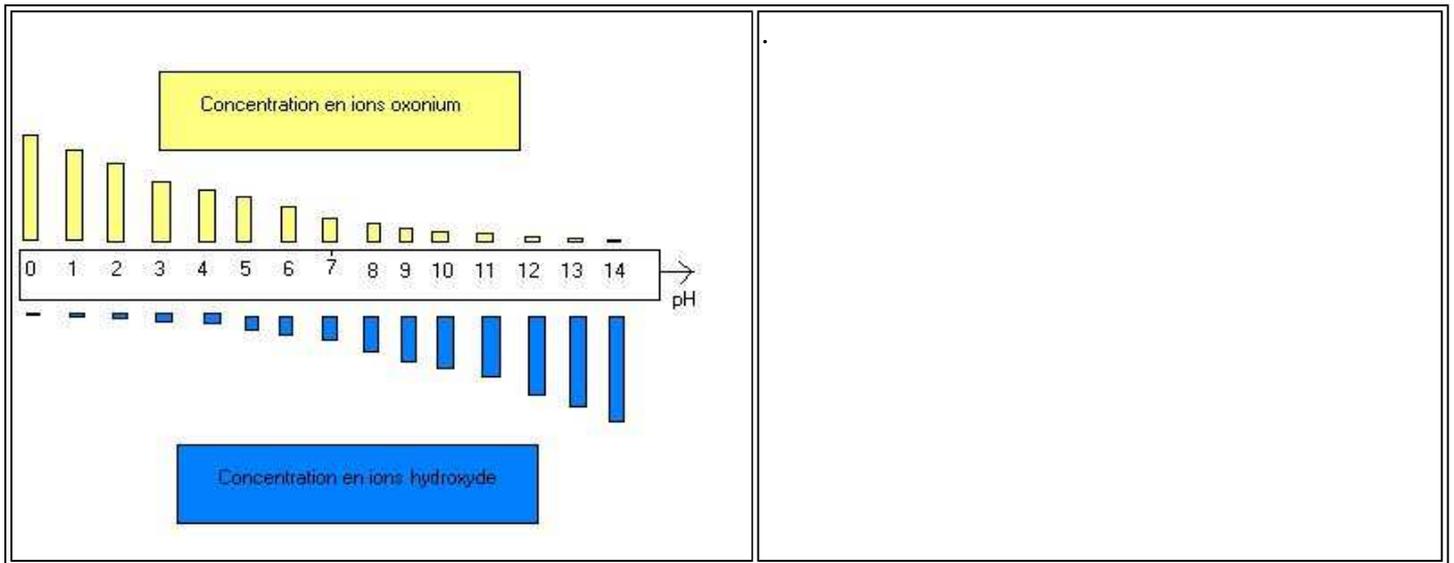
Exprimer la constante d'équilibre de la réaction précédente.

A 25 °C le pH de l'eau pure vaut :
En déduire la valeur de K_e .

Conclusion :

2) pH des solutions aqueuses :

Selon la valeur du pH, les solutions aqueuses sont acides, basiques ou neutres. Commenter le document suivant.



3) Exemples de pH d'eaux minérales :

	<p>Classer ces eaux minérales par pH croissant.</p> <p>Le pH a été mesuré à chaque fois à 25 °C : préciser quelles sont les eaux acides, basiques et neutres.</p> <p>Pourquoi est-il nécessaire de</p>
--	--

préciser la température pour pouvoir classer ces eaux en fonction de leur pH?

Composition moyenne en mg/l:

CALCIUM (Ca ²⁺)	41
MAGNESIUM (Mg ²⁺)	3
SODIUM (Na ⁺)	2
POTASSIUM (K ⁺)	0
BICARBONATES (HCO ₃ ⁻)	134
SULFATES (SO ₄ ²⁻)	2
NITRATES (NO ₃ ⁻)	3
CHLORURES (Cl ⁻)	3
Résidus secs à 180° C	139
pH	8

ANALYSE CARACTÉRISTIQUE (mg/litre)

CALCIUM	9,9	CHLORURES	8,4
MAGNÉSIUM	6,1	NITRATES	6,3
SODIUM	9,4	SULFATES	6,9
POTASSIUM	5,7	SILICE	30,0
BICARBONATES 65,3			

Minéralisation totale : 109 mg/litre (Résidu sec à 180° C) - pH 7
Service consommateurs: BP 31 - 63530 VOLVIC Cedex

SOURCE ROYALE

COMPOSITION MOYENNE EN mg/l :

ANIONS		CATIONS	
Bicarbonates	4368	Sodium	1708
Chlorures	322	Potassium	132
Sulfates	174	Calcium	90
Fluorures	9	Magnésium	11

Minéralisation totale, extrait sec à 180° C : 4774 mg/l - pH : 8,6

Minéralisation caractéristique en mg/litre

Calcium	190	Bicarbonates	1300
Sodium	150	Chlorures	40
Magnésium	85	Sulfates	40
Potassium	10	Fluorures	1
Silice	35		

Résidu sec à 180°C : 1200 mg/litre pH = 6

La minéralisation constante et équilibrée de l'eau minérale naturelle d'Evian présente les caractéristiques suivantes (en mg/l):

Calcium	78	Potassium	1	Chlorures	4,5
Magnésium	24	Bicarbonates	357	Nitrates	3,8
Sodium	5	Sulfates	10	Silice	13,5

Résidu sec à 180° C: 309mg/l - pH = 7,2
Source Cachat - S.A. EVIAN 74503 Evian

4) Application :

Soient deux flacons contenant des solutions aqueuses A et B telles que :

Flacon A : $[H_3O^+] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Flacon B : $[HO^-] = 5,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les pH correspondant à 25°C.

II) Constante d'acidité K_A :

L'équation de la réaction qui se produit lors de la mise en solution dans l'eau d'un acide, s'écrit :

La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est appelée constante d'acidité du couple acide/base et est notée :

Compléter le tableau suivant :

Couples	Equation de la réaction de cet acide avec l'eau	Constante d'acidité
acide benzoïque / ion benzoate	.	.
ion ammonium / ammoniac	.	.
eau / ion hydroxyde	.	.
ion oxonium / eau	.	.

Etablir un classement des couples précédents :

III) Comparaison du comportement en solution des acides entre eux et des bases entre elles :

1) Cas des acides :

Force relative de deux acides :

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement un proton. Que peut-on en déduire de la force relative de deux acides en fonction de l'avancement de la réaction.

Conclusion :

Comparaison des pH :

Soient trois solutions de même concentration de trois acides différents : acide méthanoïque A (pH = 2,9), acide éthanoïque B (pH = 3,4) et acide chlorhydrique C (pH = 2). Classer ces trois acides par ordre décroissant de leur force.

Comparaison des constantes d'acidité :

Etablir le tableau d'avancement lors de la réaction d'un acide avec l'eau. En déduire le sens d'évolution de la constante d'acidité du couple en fonction de l'avancement de la réaction.

2) Cas des bases :

Force relative de deux bases :

Une base est d'autant plus forte qu'elle fixe facilement un proton. Que peut-on en déduire de la force relative de deux bases en fonction de l'avancement de la réaction.

Conclusion :

Comparaison des pH :

Soient trois solutions de même concentration de trois bases différentes : ammoniac A (pH = 10,6), méthylamine B (pH = 11,3) et hydroxyde de sodium C (pH = 12). Classer ces trois bases par ordre décroissant de leur force.

Comparaison des constantes d'acidité :

Etablir le tableau d'avancement lors de la réaction d'une base avec l'eau. En déduire le sens d'évolution de la constante d'acidité du couple en fonction de l'avancement de la réaction.

IV) Diagramme de prédominance :

1) Cas général :

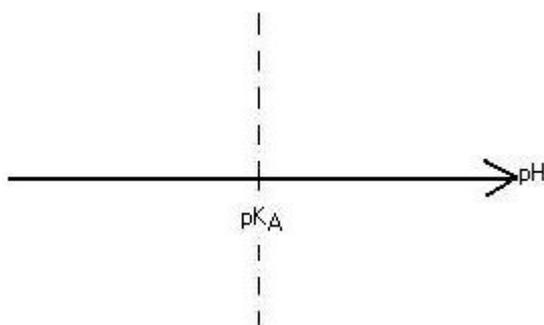
Connaissant l'expression de la constante d'acidité K_A d'un couple Acide/Base (lors de la mise en solution dans l'eau de l'acide), trouver une relation entre le pH de la solution à l'équilibre et son pK_A .

On dit qu'une espèce est **prédominante** devant une autre espèce si sa concentration dans la solution est supérieure à celle de l'autre espèce.

A partir de la relation précédente, préciser pour les trois cas suivants quelle espèce prédomine : l'acide ou sa base conjuguée.

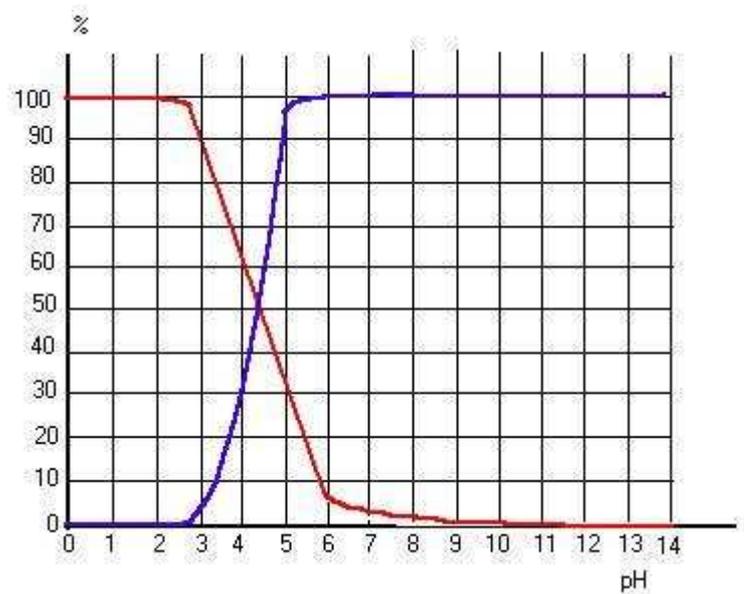
$\text{pH} = \text{pK}_A$	
$\text{pH} > \text{pK}_A$	
$\text{pH} < \text{pK}_A$	

Compléter le document suivant en précisant l'espèce prédominante selon le domaine :



Soit le **diagramme de distribution** des espèces acide et basique du couple acide éthanoïque / ion éthanoate.
En rouge : le pourcentage en acide éthanoïque.
En bleu le pourcentage en ion éthanoate. Commenter.

--	--



Exercice d'application :

Le lait contient entre autre de l'acide lactique et l'ion lactate. La constante d'acidité du couple vaut $1,3 \cdot 10^{-4}$. Un lait a un pH de 6,5.

- 1) Déterminer l'espèce prédominante dans ce lait.
- 2) Calculer le quotient des concentrations en ions lactate et en acide lactique de ce lait.
Conclure.

2) Application aux indicateurs colorés :

Un indicateur coloré acido-basique est constitué par les deux espèces conjuguées d'un couple acido/base $\text{HIn}(\text{aq}) / \text{In}^-(\text{aq})$, dont les deux couleurs sont différentes.

On considère que lorsque :

$$\frac{[\text{HIn}(\text{aq})]}{[\text{In}^-(\text{aq})]} > 10$$

l'indicateur prend la teinte de la forme acide HIn qui est nettement prépondérante.

En déduire une inégalité entre le pH de la solution et le pK_A du couple.

On considère que lorsque :

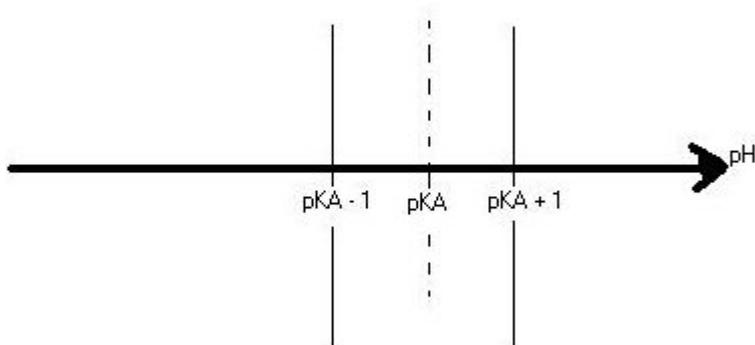
$$\frac{[\text{In}^- (\text{aq})]}{[\text{HIn} (\text{aq})]} > 10$$

l'indicateur prend la teinte de la forme basique In^- qui est nettement prépondérante.

En déduire une inégalité entre le pH de la solution et le pK_A du couple.

Conclusion :

Diagramme de prédominance d'un indicateur coloré :



Quelques indicateurs colorés	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
hélianthine	rouge	3,1-4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2-6,2	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0-7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2-10,0	rose

Exercice d'application :

On verse dans deux béchers, A et B, deux volumes identiques de solution d'eau de Javel diluée.

Pour réaliser un encadrement de la valeur du pH de cette solution, on ajoute dans le bécher A quelques gouttes de bleu de bromothymol et dans le bécher B quelques gouttes de phénolphtaléine.

La solution du bécher A se colore en bleu, celle du B reste incolore.

1) Déterminer l'encadrement de la valeur du pH de l'eau de Javel en utilisant les zones de virage des indicateurs colorés.

2) L'eau de Javel contient, entre autres, de l'acide hypochloreux HClO et des ions hypochlorite ClO^- . Proposer un encadrement du rapport des concentrations des espèces ClO^- et HClO .

Données : $\text{pK}_A (\text{HClO} / \text{ClO}^-) = 7,3$.

V) Titrage pH-métrique :

Titrer ou doser une solution d'acide (ou de base), consiste à déterminer la concentration apportée d'acide (ou de base) dans cette solution

1) Equivalence acido-basique :

Introduire dans un bécher un volume $V_A = 20,0$ mL d'une solution d'acide éthanoïque (ou acétique) de concentration $C_A = 10,0$ mmol/L. Ajouter quelques gouttes d'un indicateur coloré : la phénolphtaléine.

Introduire dans une burette graduée une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 20,0$ mmol/L. On verse ensuite progressivement la soude.

Précautions à prendre lors du remplissage de la burette :

Schéma :

Ecrire l'équation de la réaction lors du mélange des deux solutions :

Définir l'équivalence. Calculer le volume théorique de soude versé à l'équivalence V_{BE} .

2) Suivi pH-métrique :

Réaliser le dosage afin de compléter le tableau suivant.

Si l'électrode du pH-mètre ne plonge pas suffisamment dans le béccher, comment remédier au problème?

V_B (mL)	0	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0	9,0
pH
V_B (mL)	9,4	9,6	9,8	10,0	10,2	10,4	10,6
pH
V_B (mL)	11,0	12,0	14,0	15,0	16,0	18,0	20,0
pH

Tracer le graphe $\text{pH} = f(V_B)$ et le commenter. Repérer sur le graphe le volume équivalent V_{BE} .

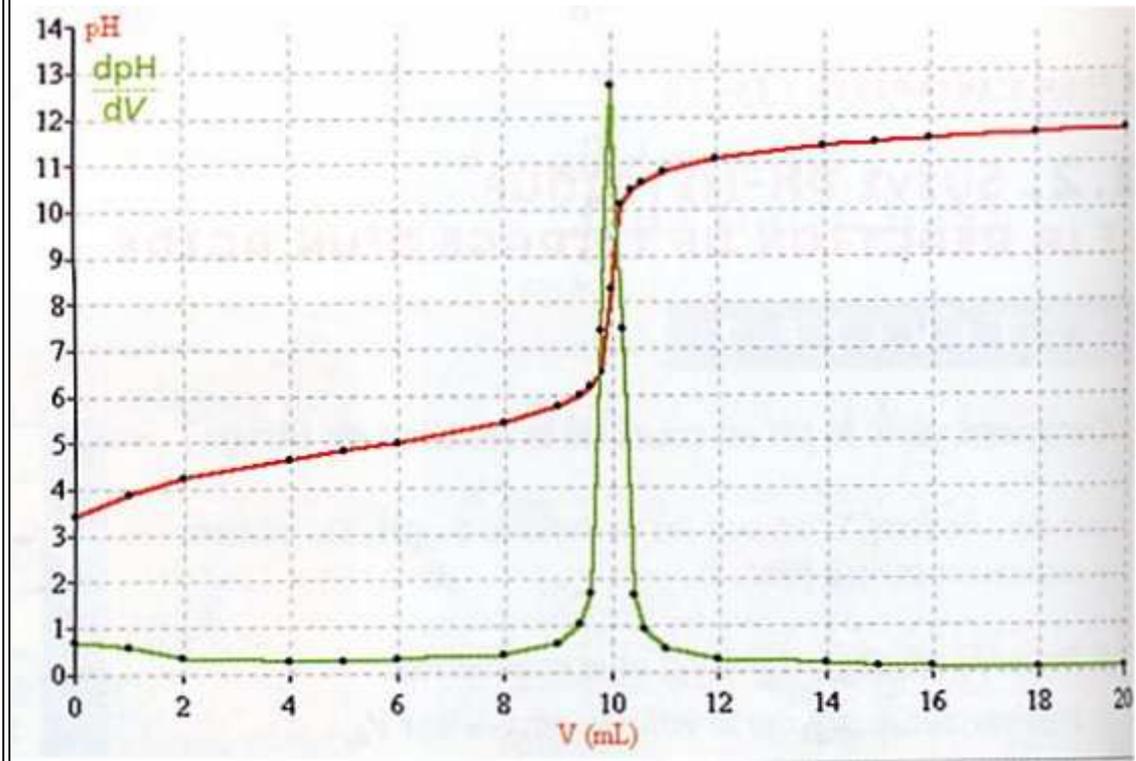
--	--

3) Comment repérer l'équivalence :

Pour repérer l'équivalence, on peut utiliser la **courbe dérivée** : c'est la dérivée du pH en fonction du volume versé.

Le maximum de cette **courbe dérivée**, correspond au point d'équivalence.

Sur l'exemple ci-contre que vaut le volume équivalent et le pH équivalent?

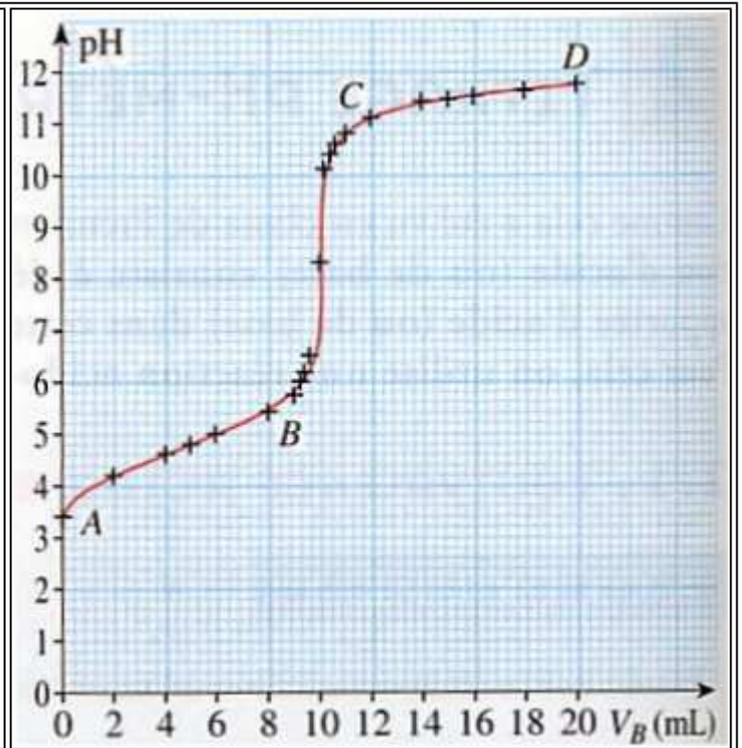


S'il n'est pas possible de tracer la courbe dérivée, on peut appliquer la méthode des tangentes :

- on trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence.

- on trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci. Son intersection avec la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ détermine le point d'équivalence.

L'appliquer ensuite à la courbe que vous avez tracée.



4) Caractéristiques du titrage :

Calculer le taux d'avancement de la réaction de titrage par exemple pour un volume $V_B = 5 \text{ mL}$ versé.

	Avancement	$\text{CH}_3\text{COOH} \dots\dots + \dots\dots \text{HO}^- \dots \text{C} \dots \longrightarrow \dots\dots \text{CH}_3\text{COO}^- \dots\dots + \dots\dots \text{H}_2\text{O}$			
Etat initial	x =
Etat maximal si réaction					

totale	x =
Etat final réel	x =

Conclure :

Remarque : calculer la constante de réaction de la réaction de titrage. $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

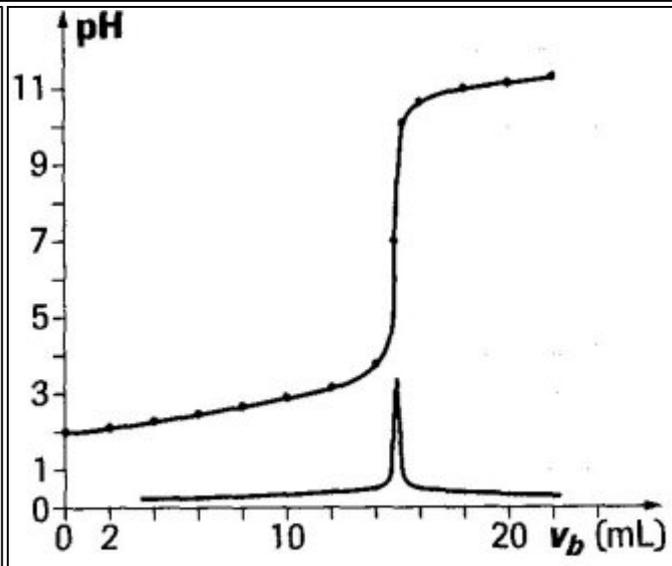
Conclure :

5) Utilisation d'un indicateur coloré :

Placer sur la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ les différentes teintes prises par l'indicateur coloré choisi au début du TP.

Conclure.

Exemple : quel est l'indicateur coloré le mieux adapté pour le dosage qui a donné la courbe ci-contre. Justifier.



6) Protocole de dosage :

Pour doser une solution inconnue, on procède à deux dosages :

- un rapide par prises de 1 mL, et suivi par colorimétrie, ce qui permet de localiser grossièrement le volume équivalent.
- un second dosage plus précis : 2 mL avant et après le volume équivalent déterminé lors du dosage rapide, on verse goutte à goutte la solution titrante (= celle qui est dans la burette graduée). Laisser le temps à la solution d'être bien homogénéisée.

7) Remarques :

Comme cela a été vu au début de ce paragraphe, l'ajout d'eau avant de commencer le dosage permet à l'électrode du pH-mètre de plonger dans la solution, sans modifier le volume équivalent.

Est-ce que cet ajout modifie le pH à l'équivalence?