

TD REVISIONS ACIDE/BASE 2023-2024

Outils mathématiques et graphiques , Calculs de pH
Exploitation de courbes de dosage pH=f(v)

I- LES OUTILS MATHÉMATIQUES ET GRAPHIQUES : CALCULS DE pH

1- L'outil log décimal

Les valeurs numériques en chimie des solutions sont très souvent exprimées en log :

On note $pX = -\log_{10}[X]$ si X est une entité chimique (sans indiquer sa charge)

Ou on note $pX = -\log X$ si X est une valeur mathématique (une constante en général)

pH = 3 \Leftrightarrow

pCl = 2,5 \Leftrightarrow

pK_s = 18 \Leftrightarrow

[NH₃] = 3,5.10⁻³ \Leftrightarrow pNH₃ =

K_A = 6,7.10⁻⁹ \Leftrightarrow pK_A =

Plus K est grande, plus pK est

Plus K est faible , plus pK est

2- Couple acide base

Définitions : Acide :

Couple A/B :

Base :

Réaction caractéristique d'un couple A/B HA / A⁻ dans l'eau :

Version complète.....

Version résumée.....

} K = K_A = constante d'acidité du couple

Donnée mathématique : la valeur du K_A est donnée par la valeur de son pK_A : pK_A = \Leftrightarrow K_A =

3- L'eau toujours présente

Solutions \Leftrightarrow solution AQUEUSE \Leftrightarrow H₂O présente (et majoritaire)

Couples A/B de l'eau :

H₂O acide :/..... Réaction associée : K_A = K_e = \Rightarrow pK_e =

Conséquence , à l'équilibre TOUJOURS REALISE dans l'eau : G&W \Rightarrow K_e = = 10^{.....}

H₂O base :/..... Réaction associée : K_A = \Rightarrow pK_A =

On en déduit une méthode efficace pour relier les concentrations de OH^- et de H^+ : connaître $[\text{H}^+]$, c'est connaître $[\text{OH}^-]$ et inversement :

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14}$$

$$10^{-0} \cdot 10^{-h} = 10^{-14}$$

$$0 + h = 14$$

$$= \text{pOH} \quad = \text{pH}$$

- 1- Soit une solution de $\text{pH} = 12,3$. Que vaut la concentration en ion hydroxyde ?
- 2- Soit une solution de $\text{pH} = 4,5$. Que vaut la concentration en ion hydroxyde ?
- 3- Soit une solution de $\text{pH} = 1,7$. Que vaut la concentration en ion hydroxyde ?

Bref, on connaît sa table de complémentaire à 14 en chimie !

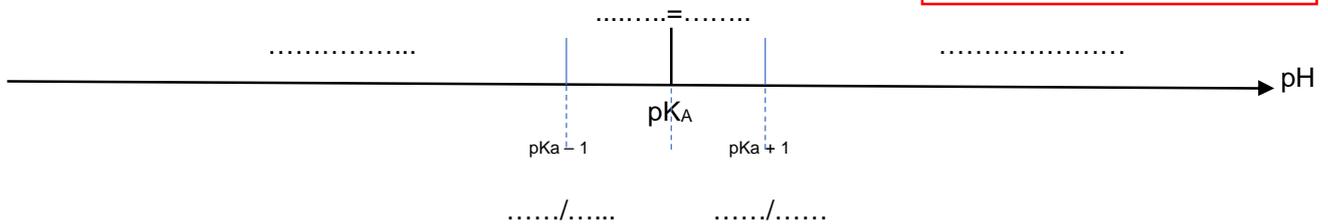
- 4- Quel est le pH d'une solution $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide sulfurique (diacide fort) ?
- 5- Quel est le pH d'une solution à 3 g.L^{-1} de soude dans l'eau ? ($M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$)
- 6- Rappeler le critère d'évolution comparant K et Q pour une réaction quelconque (sous forme d'un axe en quotient réactionnel).
Soit 1 L d'une solution au $\text{pH} = 2,5$. On y ajoute 0,213 g (10^{-3} mol) de nitrate d'aluminium. Observe-t-on la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$? Donnée : $\text{p}K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 31,6$
- 7- On mélange 100 mL d'une solution à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de soude avec 50 mL d'acide chlorhydrique à $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est le pH de la solution obtenue ?

4- Echelle HORIZONTALE de pH : domaines de prédominance

Pour tout couple A/B HA / A⁻ à l'équilibre (R) :

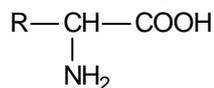
$$\text{éq} \Rightarrow G\&W \Rightarrow K = Q \Leftrightarrow K_A = \text{-----}$$

$$(-\log G\&W) \Rightarrow pK_A = \text{pH} \dots \Rightarrow \text{pH} = \dots + \dots$$



- 8- Tracer l'axe de prédominance des espèces de l'EDTA , tétra acide noté H₄Y de pK_A 2 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3
- 9- **a-** Tracer l'axe de prédominance d'un acide carboxylique ordinaire R-COOH , de pK_A = 4,8. Sur le même axe, en dessous, présenter l'axe de prédominance d'une amine ordinaire R'-NH₂ de pK_A = 10.

Un acide α-aminé est une molécule qui présente à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction amine sur le carbone en α de la fonction acide. Les catalogues et les biologistes les écrivent sous la forme :

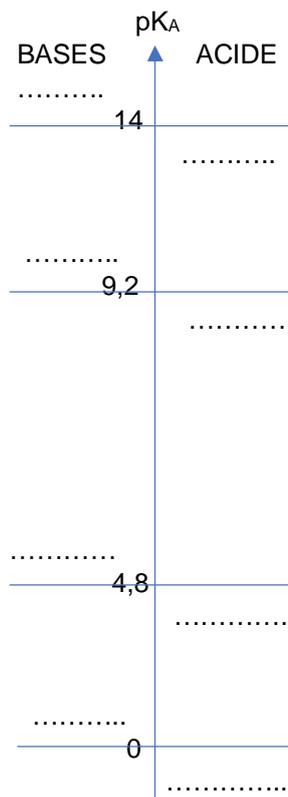
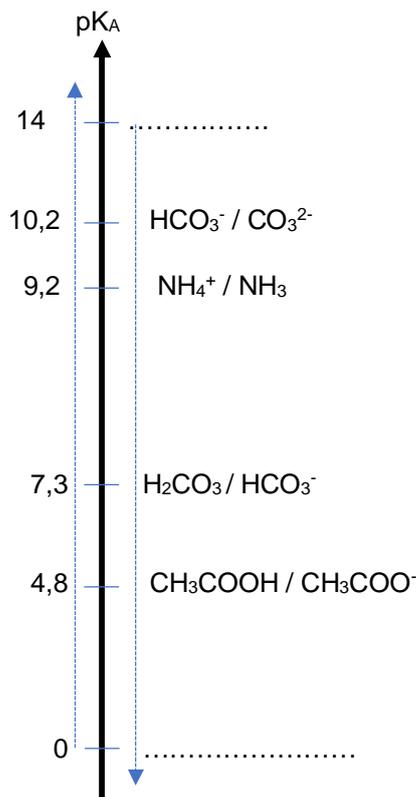


b- En vous aidant de l'axe double présenté en question **a-** proposer un axe de prédominance pour les formes acido-basique d'un acide α-aminé. Conclure sur les mentions des catalogues.

- 10- On dissout 6 g d'urée (0,1 mole) dans 100 mol.L⁻¹ d'eau. L'urée de formule (O=C(NH₂)₂) s'hydrolyse de façon **totale** selon la réaction (H) : $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$
- Déterminer les concentrations en ions ammonium et carbonate en solution après hydrolyse.
 - Proposer un axe de prédominance commun aux espèces acido-basiques de l'ammonium et du carbonate. Conclure sur la stabilité de la solution.
 - Ecrire la réaction acide / base qui se produit en solution et calculer sa constante. En déduire les concentrations des espèces présentes à l'équilibre.
 - En déduire le pH de la solution.

Données : (NH₄⁺) : pK_A = 9,2 (H₂CO₃) : pK_A : 6,2 ; 10,3

5- Echelle VERTICALE de pK_A



Outil pour comparer la force des acides et des bases entre eux

Outil pour prévoir la réaction prépondérante et calculer sa constante

$K = 10^{+ \text{valeur}}$ si domaines

$K = 10^{- \text{valeur}}$ si domaines.....

Valeur = | |

- 11- Déterminer le pH d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 0,10 mol·L⁻¹ et celui d'une solution aqueuse de fluorure d'ammonium à 0,10 mol·L⁻¹.

Constantes d'acidité à 298 K

	NH ₄ ⁺ / NH ₃	HF / F ⁻	HCl / Cl ⁻	HBr / Br ⁻	HI / I ⁻
pK _A	9,2	3,2	-7	-9	-9,5

- 12- Déterminer, le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃). On précisera la nature acido-basique de l'ion hydrogénocarbonate et on généralisera le résultat trouvé dans l'encadré ci-dessous.
Donnée : (H₂CO₃) : pK_A : 6,2 ; 10,3
En chimie organique, dans les protocoles, on ajoute parfois une solution d'hydrogénocarbonate de sodium dans l'ampoule à décanter qui contient une phase organique. Quel est le rôle de cette addition ?

- 13- Le phosphate d'ammonium (PO₄)₂(NH₄)₃ est un engrais courant. Quel est le pH d'une solution à 0,1 mol·L⁻¹ d'une solution de phosphate d'ammonium ?

Données : NH₄⁺ pK_A = 9,2 H₃PO₄ pK_A : 2,1 ; 7,2 ; 12

II – COURBES DE DOSAGE A/B

1- Méthode générale pour prévoir l'allure d'une courbe

Lorsqu'on dose un acide / polyacide / mélange d'acide par de la soude :

- 1- On liste tous les acides théoriquement dosables avec la mention « fort » ou la valeur du pK_A .
- 2- Une courbe de dosage « théorique » de n acides dosables est constituée de $n+1$ « plateaux » de dosage, joints par des « montées à l'équivalence » marquant la fin du dosage d'une ou d'un groupe d'espèces.
 - a. Pour un acide fort le « plateau » de dosage est autour d'un pH entre 1 et 2 selon la concentration initiale de l'acide dosé.
 - b. Pour un acide faible, le « plateau » de dosage est autour de $pH = pK_A$ valeur « vraie » à la $\frac{1}{2}$ équivalence.
 - c. Le $(n+1)$ ième « plateau » correspond à l'addition d'un excès de soude, qui plafonne à un pH de l'ordre de 12,5, valeur limite de sensibilité de l'électrode de verre (qui ne décèle plus de différence de $[H^+]$ lorsque celle-ci devient inférieure à $10^{-12,5}$).
- 3- Après le tracé du schéma des plateaux théoriques de dosage, on analyse leur position relative:
 - a. Les « plateaux » dont la différence de pH est inférieure à 3 seront joints en 1 seul « plateau » : ces acides trop proches sont dosés simultanément.
 - b. Si la différence de pH entre 2 « plateaux » est entre 3 et 4, le saut à l'équivalence n'est pas vertical (précision du dosage médiocre), mais lisible si nécessaire.
 - c. Si la différence de pH entre 2 « plateaux » est supérieure à 4 : le saut à l'équivalence est quasi vertical, pour une précision du dosage de qualité (la verticalité assure une incertitude faible sur la détermination de v_{eq}).
- 4- On peut alors produire/comprendre une courbe de dosage prévisionnelle/fournie qui permet de choisir par exemple les indicateurs colorés :
 - a. Un indicateur coloré est un « couple A/B » dont l'acide et/ou la base ont une couleur différente, très intense, visible même à très faible concentration (négligeable / acide ou la base dosée)
 - b. Le $pK_{A\ ind}$ de ce couple indicateur doit être compris entre les 2 plateaux dont l'équivalence veut être déterminée : $pH_{eq} = pK_{A\ ind}$ ATTENTION : ne pas confondre avec $pH_{1/2\ eq} = pK_{A\ acide\ dosé}$.
 - c. On appelle zone de virage de l'indicateur, un segment de pH centré sur le $pK_{A\ ind}$, tel que la couleur de l'indicateur change entre le début et la fin de ce segment, ou zone, marquant l'équivalence.

Cette méthode est transposable aux dosages des bases / poly bases / mélanges de bases par H^+ : les courbes sont descendantes, et le $(n+1)$ ième plateau plafonne à pH entre 1 et 2 selon la concentration de l'acide dosant.

2- Exemples

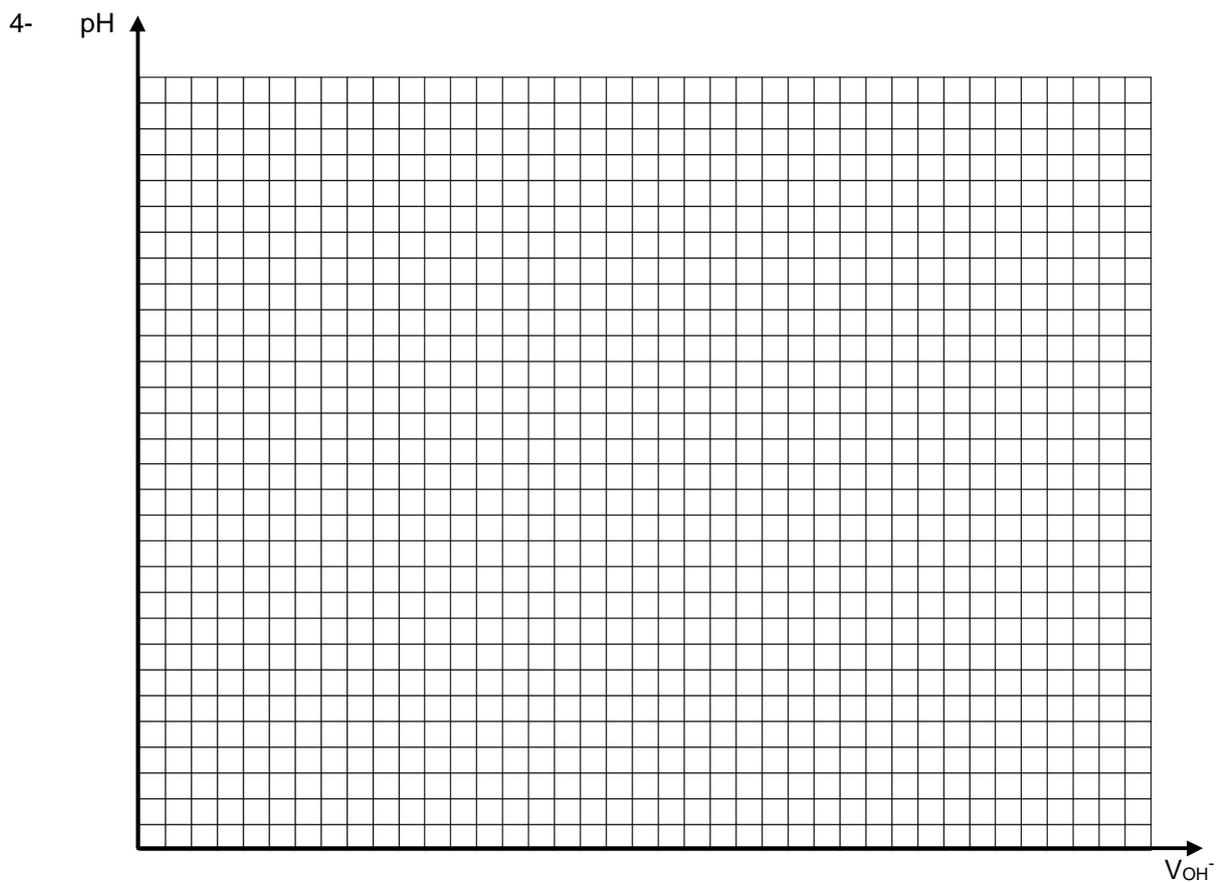
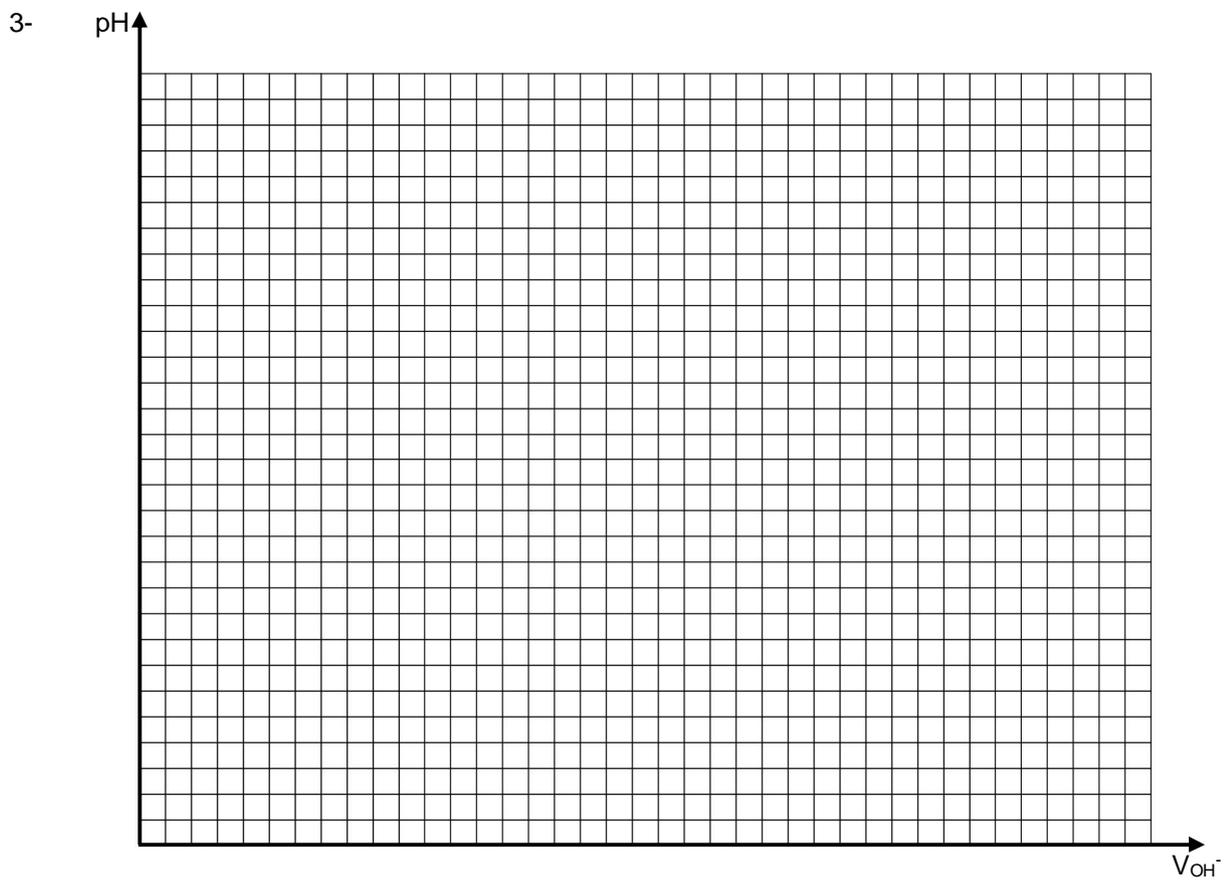
2-a- Dosage d'un mélange de HCl et d'acide phosphorique H_3PO_4 par la soude NaOH. Données : $pK_A(H_3PO_4)$: 2,1 7,2 12,3 (Culture : HCl est un acide fort)

1- Acides dosables dans ce milieu :

-
-
-
-

2- On attendplateaux :plateaux de dosage et

Plateaux que l'on positionne :
1° à $pH \approx$ Car dosage de
2° à $pH =$ Car dosage de
3° à $pH =$ Car dosage de
4° à $pH =$ Car dosage de
5° à $pH \approx$ Car



Exploitation des volumes équivalents :

De $v = 0$ à $v_{eq\ 1}$,ont été dosés $\Leftrightarrow n_{OH^-} (0 \rightarrow v_{eq\ 1}) = \dots\dots\dots$

De $v_{eq\ 1}$ à $v_{eq\ 2}$,a été dosé $\Leftrightarrow n_{OH^-} (v_{eq\ 1} \rightarrow v_{eq\ 2}) = \dots\dots\dots$

Donc ce dosage permet.....

2-b- Dosage de 100 mL d'une soude carbonatée par HCl à 0,1 mol.L⁻¹

Données : pKa (H₂CO₃) : 6,35 ; 10,3

Une soude carbonatée est une soude dans laquelle du gaz CO₂ (présent dans l'air) s'est dissous.

La courbe de dosage obtenue est fournie ci-dessous. Analyser la courbe obtenue et en déduire la concentration initiale de la soude (avant carbonatation) et la concentration en CO₂ dissous.

