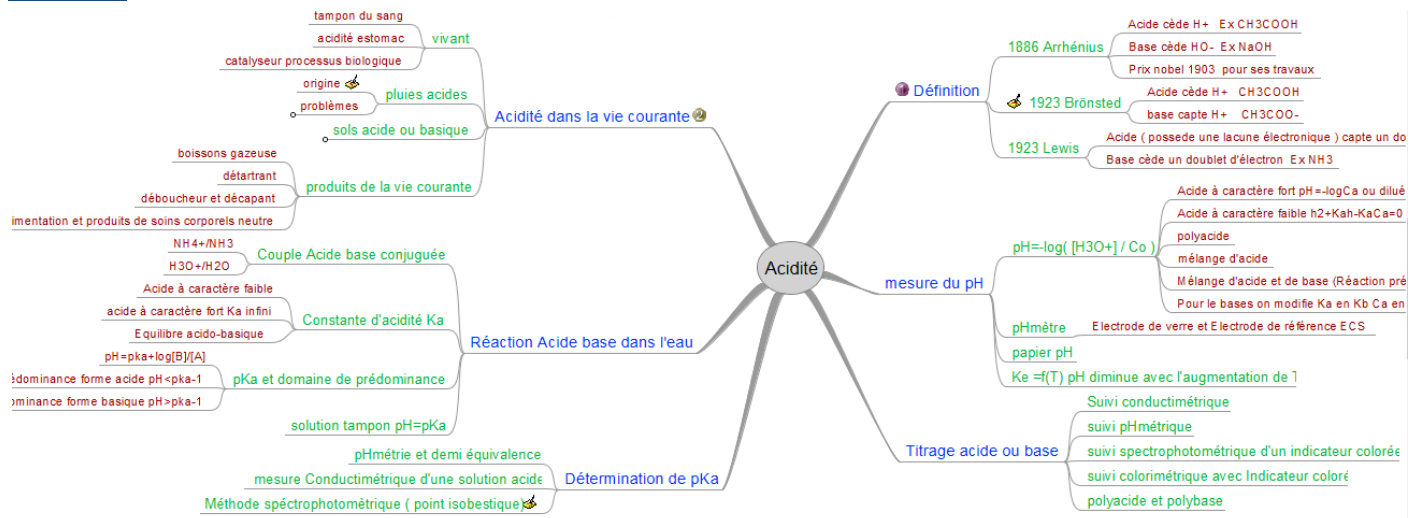


## 20-L-Acidité

### Bibliographie :

- j'intègre PCSI – B.Fosset (DUNOD)
- Epreuve orale du CAPES de chimie - Porteu-de Buchère (DUNOD)

### Intro : Carte Mentale



CM : Digramme de prédominance, Règle du gamma et méthode de la RP. Dans la CM (déjà rédigé dans la leçon solution)

### Bibliographie :

- Tec et doc 1<sup>ère</sup> année : BCPST ancien programme

### Transition : Toute la leçon va avoir pour sujet l'acide éthanóique

### Post Bac : pH d'une solution d'acide faible (acide éthanóique) Tec et doc 1<sup>ère</sup> année

- Les 2 réactions (parler de la RP mais il n'y en a pas vraiment, on a juste un équilibre)
  - 1) Autoprotolyse de l'eau négligeable**
- Tableaux d'avancements
- Acide faiblement dissocié
- Acide partiellement dissocié
- Acide fortement dissocié
- **2) Autoprotolyse de l'eau non négligeable**

Récapitulatif avec le diagramme de Flood

### Péda: TS - DI – TP vinaigre (entreprise contrôle de qualité)

Situation déclenchante : Les vinaigres sont des solutions aqueuses contenant de l'acide éthanóique, de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . **Le degré indiqué sur les bouteilles de vinaigre correspond à la masse d'acide éthanóique, exprimée en gramme, contenue dans 100 g de vinaigre.**

Sur la bouteille de vinaigre blanc, on peut lire **8,0 °**

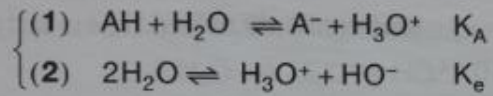
Problématique : Vérifier le degré d'acidité du vinaigre blanc par un dosage pH-métrique et colorimétrique.

### 3 ■ pH des acides faibles ou des bases faibles

#### 3.1. Monoacide faible

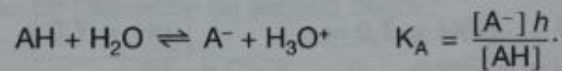
Soit HA mis en solution à raison de  $C \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les réactions en solution correspondent à (Fig. 7) :



##### a) L'autoprotolyse de l'eau est négligeable

La réaction (1) est la R.P. Traduisons l'équilibre final en utilisant le coefficient de dissociation de l'acide :  $\alpha$ .



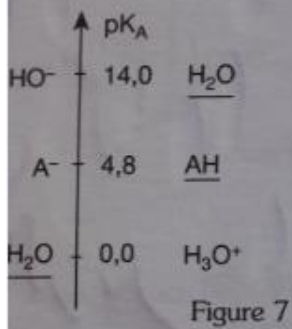
E.I.  $C$

E.F.  $C(1 - \alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha$

$C - h \quad h \quad h$

$$K_A = \frac{h^2}{C - h}$$

Nous pouvons distinguer trois cas selon l'avancement de la R.P.



- L'acide est très faiblement dissocié donc majoritaire :  $\alpha < 0,1$  (soit  $h \ll C$ ).

$$K_A = \frac{h^2}{C} \Rightarrow h = \sqrt{K_A C} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \text{p}C) .$$

L'approximation est vérifiée si  $[\text{AH}] \geq 10[\text{A}^-]$ , donc si pH se trouve dans le domaine :

$$\text{pH} \leq \text{p}K_A - 1 \quad (\text{Fig. 8})$$

$$\frac{1}{2} (\text{p}K_A + \text{p}C) \leq \text{p}K_A - 1 \Rightarrow \boxed{\text{p}K_A - \text{p}C \geq 2} .$$

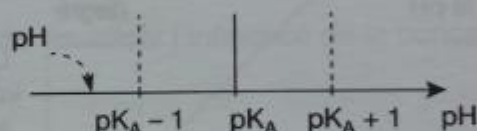


Figure 8

- L'acide est fortement dissocié donc minoritaire :  $\alpha > 0,9$ . Il se comporte comme un acide fort.

On obtient directement, sans utiliser  $K_A$ ,

$$h \rightarrow C \quad \text{pH} = \text{p}C .$$

L'approximation est valable si  $[\text{AH}] \leq \frac{1}{10} [\text{A}^-]$ , donc si :

$$\text{pH} \geq \text{p}K_A + 1 \Rightarrow \boxed{\text{p}K_A - \text{p}C \leq -1} .$$

- L'acide est partiellement dissocié :  $0,1 < \alpha < 0,9$ .

Il faut résoudre l'équation du second degré :

$$K_A = \frac{h^2}{C-h} \quad h^2 + K_A h - K_A C = 0 .$$

De  $h$ , on déduit pH et  $\alpha = \frac{h}{C}$ .

## Exercice d'application

### pH de $\text{CH}_3\text{COOH}$ selon concentration

Considérons une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer son pH et le coefficient de dissociation de l'acide dans les cas suivants :

- a)  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; b)  $C = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ; c)  $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

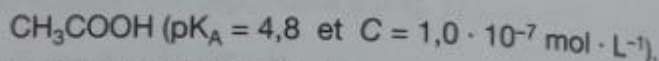
Donnée :  $\text{p}K_A = 4,8$ .

**b) L'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable**

- Dans ce cas, nous avons deux réactions simultanées à considérer.

Mais comme nous savons que le pH ne pourra être compris qu'entre 6,5 (cas limite) et 7 (puisque la solution est « acide »), nous pouvons alors prévoir le comportement de HA, soit l'avancement de (1).

Exemple :



Nous nous proposons de calculer pH et  $\alpha$ .

L'hypothèse pH proche de 7 nous permet à la vue du D.P. (Fig. 12) de conclure à un comportement d'acide fort ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$  majoritaire).

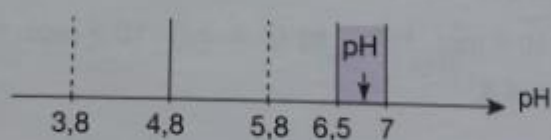
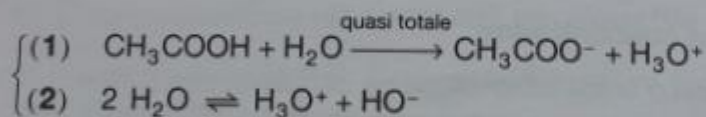
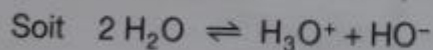


Figure 12

On est ramené au calcul du pH de  $\text{HCl } 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

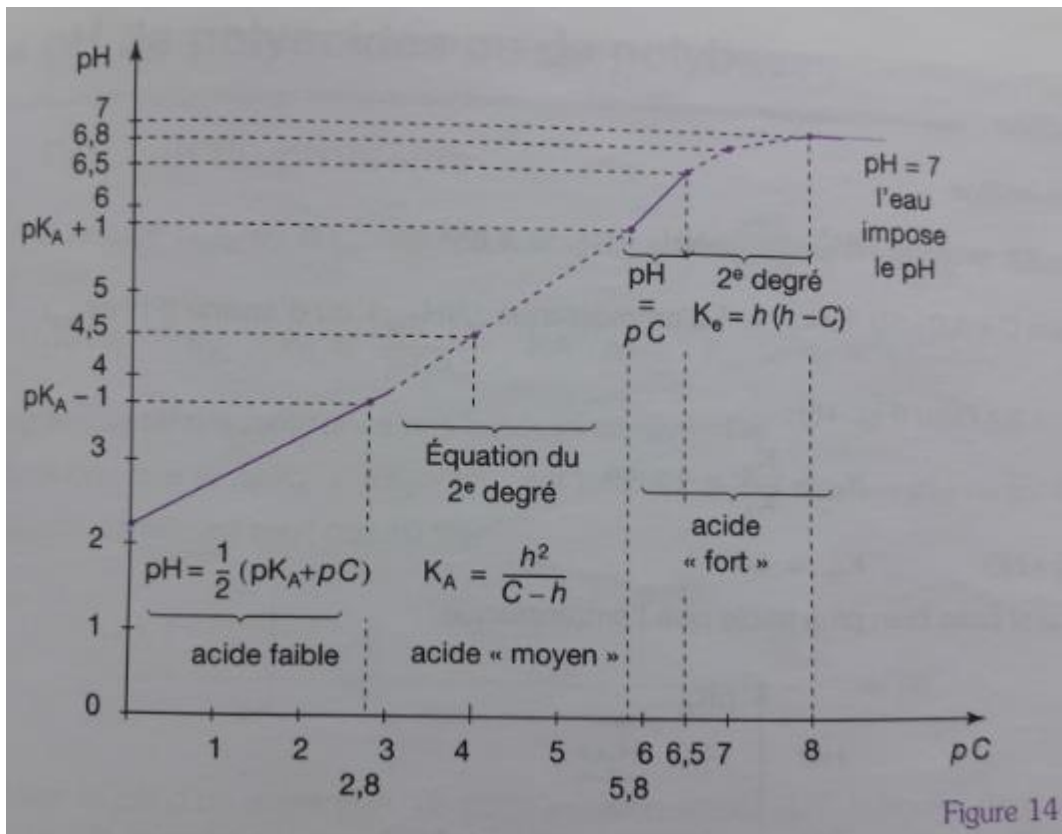


E.F. excès  $C + x_2 \quad x_2$  avec  $x_2 = h - C$

$$K_e = h(h - C) \Rightarrow \text{pH} = 6,8.$$

En revenant à  $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] h}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C \alpha \cdot 10^{-6,8}}{C(1 - \alpha)}$ , on obtient :

$$\alpha = 0,99.$$



Ou

1. Règle du gamma et méthode de la RP.(déjà rédigé dans la leçon solution Ou le dosage pH métrique de l'acide phosphorique (voir annexe)

2. Solution tampon – Pouvoir tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu :

- Par dilution
- Par ajout modéré de base
- Par ajout modéré d'acide

Les 3 critères doivent être respectés, si ce n'est pas le cas (1 non vérifié) on parle de pseudo-tampon

Préparation de solution tampon :

Par mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée (de façon à se placer dans le domaine de Hendersen) et cela peut se faire de 3 façon différentes :

- **Par mélange direct** de nA moles d'acide et de nB mole de sa base conjuguée
- **Par neutralisation de l'acide faible** par une base forte jusqu'au pH désiré autour du pK<sub>A</sub> (A la demi-équivalence- domaine de Henderson)
- **Par neutralisation de la base faible** par un acide fort jusqu'au pH désiré située autour de la demi-équivalence (Domaine de Henderson)

Remarque : Approximation de Hendersen :

Pouvoir tampon : ( j'ai beaucoup détaillé, mais il ne faudra marquer que le principale équation au tableau)

L'aptitude d'une solution tampon à pouvoir résister à la dilution ou à l'ajout d'un acide ou d'une base, est ce que l'on appelle le pouvoir tampon.

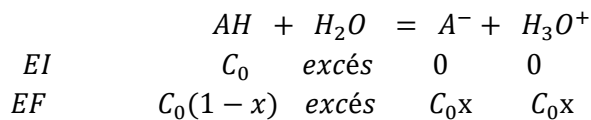
$$\beta = \left| \frac{dC_a}{dpH} \right| = \left| \frac{dC_b}{dpH} \right|$$

$\beta$  est toujours positif et plus il est grand plus la solution tampon est efficace ( faible variation de pH)

Calcul :

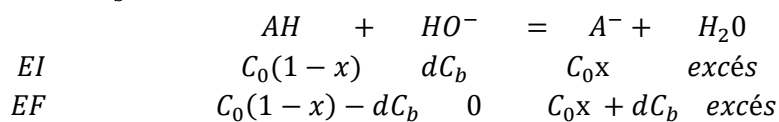
Soit un mélange tampon constitué d'un acide (AH) et de sa base conjugué  $A^-$ , de concentration totale  $C_0 = [AH] + [A^-]$  et contenant une proportion  $x$  de base faible.

On a donc  $[AH] = C_0(1 - x)$  et  $[A^-] = C_0x$  dans notre milieu car :



Remarque : quelque chose me gêne, pour moi si on rajoute de la base  $HO^-$  elle va réagir avec  $H_3O^+$  de la réaction précédente et non avec AH, seulement d'après le principe de Le Chatelier la réaction 1 va se produire pour compenser les perte de  $H_3O^+$  et donc tout ce passe comme si la base réagi sur notre avec AH.

Considérons l'ajout de  $dC_b$  mol de base



On a donc  $d[AH] = -d[A^-] = -dC_b$

Le pH est donné par la formule de Henderson puisqu'on est en présence d'un acide et de sa base conjugué.

Soit :  $pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$

$$\log_a(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(a)}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dpH &= 0 + d \log \frac{[A^-]}{[AH]} = d \left( \frac{\ln \frac{[A^-]}{[AH]}}{\ln 10} \right) = \frac{1}{2.3} (d(\ln[A^-] - \ln[AH])) \\ &= \frac{1}{2.3} \left( \frac{d[A^-]}{[A^-]} - \frac{d[AH]}{[AH]} \right) = \frac{dC_b}{2.3} \left( \frac{1}{[A^-]} + \frac{1}{[AH]} \right) \end{aligned}$$

D'où

$$\beta = \left| \frac{dC_b}{dpH} \right| = 2.3 \frac{[AH][A^-]}{[AH] + [A^-]} = 2.3 \left( \frac{(C_0(1 - x) \times C_0x)}{C_0} \right) = 2.3C_0x(1 - x)$$

Attention : On mesure notre pouvoir tampon de la solution tel qu'elle était au départ donc dans la dernière expression il faut prendre  $[AH] = C_0(1 - x)$  et  $[A^-] = C_0x$

On remarque que  $\beta$  est maximal pour  $x = 1/2$  (mélange stœchiométrique d'un acide et de sa base conjugué et  $pH = pKa$ ) et que  $\beta$  augmente avec la concentration totale  $C_0$  de la solution tampon.

Remarque : A la demi équivalence le pH est égal au pKa de l'acide si l'acide n'est ni trop faible ni trop fort.



Pour pouvoir utiliser la formule de Hendersen il faut un acide faible. Car si l'acide est fort et totalement dissocié il n'y a plus d'acide dans la solution et on ne peut pas appliquer la formule de Henderson

## Péda : Evolution de la notion d' « acidité » du collège au lycée

### 3ème :

| Connaissances   | Capacités  |
|---|--|
| Modèle de l'atome   | Extraire des informations relatives aux dimensions de l'atome et au noyau                                      |
| Déplacement d'ions dans les solutions <u>Formule des ions</u>   | Expérience de migrations<br>Suivre un protocole expérimental de reconnaissance des ions                        |
| Domaine d'acidité et de basicité en solution aqueuse  | <u>Distinguer à l'aide de papier pH ou d'une sonde les solutions neutres , acides et basiques</u>              |
| <u>Dans une solution acide il y a plus d'ions Hydrogène <math>H^+</math> que d'ions hydroxydes <math>HO^-</math></u><br><u>Dans une solution basique il y a plus d'ions hydroxydes <math>HO^-</math> que d'ions Hydrogène <math>H^+</math></u><br><u>Dans une solution neutre il y a autant d'ions Hydrogène <math>H^+</math> que d'ions hydroxydes <math>HO^-</math></u> | Extraire des informations d'un fait observé et décrire le comportement du pH quand on dilue une solution acide |

### 1ère S :

| Notions et contenus  | Compétences attendues   |
|--|---|
| Interactions fondamentales   | Associer à chaque édifice organisé, la ou les interactions prédominantes.   |
| Réaction chimique, notion d'avancement et stoechiométrie, réactif limitant | Argumenter sur l'évolution de la couleur d'une solution siège d'une réaction chimique à l'aide de la notion d'avancement.<br>Identifier le réactif limitant, décrire quantitativement l'état final d'un système chimique. |
| Electronégativité  | Prévoir si un solvant est polaire   |
| Acides carboxyliques, nomenclature, caractère acide, solubilité et pH      | Pratiquer une démarche expérimentale pour extraire un acide carboxylique d'un mélange   |

### Tale S :

| Notions et contenus | Compétences attendues |
|---------------------|-----------------------|
|---------------------|-----------------------|

|  |   |
|--|---|
| Le pH ,définition, mesure  | <b><u>Mesurer le pH d'une solution aqueuse</u></b>  |
| <b><u>Théorie de Brönsted, Acides faibles, bases faibles,</u></b> notion d'équilibre, couple acide base, constante d'acidité :Ka , Echelle des pKa dans l'eau, produit ionique de l'eau, <b><u>domaine de prédominance</u></b> ( cas des acides carboxyliques, des amines, des acides alpha aminées) | <b><u>Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brönsted.</u></b> Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide base connaissant le pH du milieu et le pKa du couple.<br>Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.                      |
| Réaction quasi totales en faveur des produits:<br>- acide fort, base forte dans l'eau<br>- mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau<br>- <b><u>Réaction entre un acide fort et une base forte</u></b>  | Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.   |
| <b><u>Contrôle du pH: solution tampon;</u></b> rôle en milieu biologique   | Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique  |
| <b><u>Dosage par titrage direct, réaction support de titrage, caractère quantitatif. Equivalence dans un titrage , repérage de l'équivalence pour un titrage pH - métrique,</u></b> conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction   | Etablir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental.<br>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique et par la visualisation d'un changement de couleur . |

## **Péda : Tale S : Loin d'être terminé, mais c'est une idée de départ.**

Pré-requis :

**Situation déclenchante** : Les vinaigres sont des solutions aqueuses contenant de l'acide éthanóïque, de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . **Le degré indiqué sur les bouteilles de vinaigre correspond à la masse d'acide éthanóïque, exprimée en gramme, contenue dans 100 g de vinaigre.**

Sur la bouteille de vinaigre blanc, on peut lire **8,0 °**

**Problématique** : Vérifier le degré d'acidité du vinaigre blanc par un dosage pH-métrique et colorimétrique.

**Données** :  $M_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$   $\rho(\text{vinaigre}) = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$

Couple acide/ base :  $\text{CH}_3\text{COOH}/ \text{CH}_3\text{COO}^-$   $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

Compétence travaillée : S'approprier, analyser, réaliser, valider

Capacités : Respecter les règles de sécurité

Compétences :

- Etablir l'équation de la réaction support de titrage.
- Déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique dans le domaine du contrôle de qualité
- Déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par la visualisation d'un changement de couleur dans le domaine du contrôle de qualité



## Mode opératoire

- Préparation de la solution à titrer
- Préparation du titrage pH-métrique et colorimétrique

. Rajouter pour le groupe 1 quelques gouttes d'hélianthine et pour le groupe 2 la phénolphthaléine (indicateurs colorés).

- Réalisation ne pas le donner

Étalonner le pH-mètre (Voir fiche)

Réaliser le titrage en versant des volumes de 1 mL de solution titrante et des volumes moindres quand le pH varie beaucoup. Compléter le tableau au fur et à mesure.

Document à disposition :

| principaux indicateurs colorés             | teinte acide | zone de virage | teinte basique |
|--|--------------|----------------|----------------|
| vert de malachite (1 <sup>er</sup> vir.)   | jaune        | 0,1 – 2,0      | vert           |
| jaune d'alizarine R (1 <sup>er</sup> vir.) | rouge        | 1,9 – 3,3      | jaune          |
| hélianthine                                | rouge        | 3,1 – 4,4      | jaune          |
| bleu de bromophénol                        | jaune        | 3,0 – 4,6      | bleu-violet    |
| rouge d'alizarine S (1 <sup>er</sup> vir.) | jaune        | 3,7 – 5,2      | violet         |
| vert de bromocrésol                        | jaune        | 3,8 – 5,4      | bleu           |
| rouge de méthyle                           | rouge        | 4,2 – 6,2      | jaune          |
| bleu de bromothymol                        | jaune        | 6,0 – 7,6      | bleu           |
| rouge de crésol                            | jaune        | 7,2 – 8,8      | rouge          |
| phénolphthaléine                           | incolore     | 8,2 – 10,0     | rose           |
| rouge d'alizarine S (2 <sup>e</sup> vir.)  | violet       | 10,0 – 12,0    | jaune          |
| jaune d'alizarine R (2 <sup>e</sup> vir.)  | jaune        | 10,1 – 12,1    | violet         |
| vert de malachite (2 <sup>e</sup> vir.)    | vert         | 11,5 – 13,2    | incolore       |
| carmin d'indigo (2 <sup>e</sup> vir.)      | bleu         | 11,6 – 14,0    | jaune          |

Doc. 1 Principaux indicateurs colorés.

+ Fiche pratique de l'étalonnage d'un pH-mètre

## **Consigne et aide au compte rendu**

- Effectuer un schéma annoté de votre dosage. Vous préciserez :
  - le nom du matériel
  - les étapes de la « préparation » du dosage (mise en milieu...) jusqu'à « l'arrêt » de celui-ci
  - les volumes prélevés avec quels instruments en expliquant pourquoi.
- Expliquez le choix de l'indicateur coloré de pH choisi.
- Définir l'équivalence d'un dosage. Expliquez comment vous la repérez expérimentalement.
- Exploiter les résultats obtenus pour déterminer la concentration  $c_0$  de votre solution.
- Calculer ...
- Vérifier votre résultat avec la masse déterminée par votre professeur.
- Conclure avec esprit critique.

## Conclusion

- Cette approche reste moins protocolaire que les TP qui peuvent être proposés en général dans la littérature. Cela reste très bénéfique pour les élèves qui ne se contentent pas de suivre un protocole mais participent à son élaboration. Si certains sont déstabilisés au départ, la liberté dont ils bénéficient, reste, à leurs dires, très agréable, surtout que le Compte Rendu n'est pas à faire dans l'heure.

- J'ai laissé la liberté d'accepter les volumes de titrés même si certains étaient trop élevés et nécessitaient au moins une descente de burette... par souci de formation et pour insister sur le fait qu'une petite réflexion théorique (sur le volume équivalent attendu) peut être très utile avant de s'engager dans les manipulations. Sur cette pré-étude, quelques rares groupes l'ont réalisé, beaucoup se sont contentés d'utiliser les pipettes de 10 ou 20 mL à leur disposition.

## Annexe 1 :

---

### **DOCUMENT POUR MIEUX COMPRENDRE LE DOSAGE PH MÉTRIQUE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE** **PKA DONNÉS : 2,1 ; 7,2 ; 12,1**

#### Intro :

On donne l'axe de prédominance des espèces de l'acide phosphorique.

On choisit arbitrairement une solution d'étude de concentration connue : 20 mL à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> dosés par OH<sup>-</sup> molaire (cad à 1 mol.L<sup>-1</sup>).

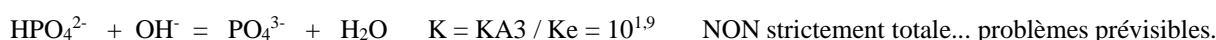
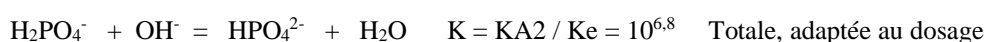
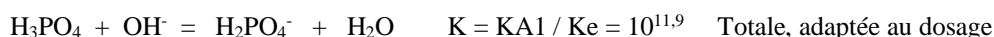
Remarque : il existe des microburettes capables de mesurer avec précision des volumes faibles.

#### I- Analyse du dosage

##### 1/ Les volumes équivalents

- Les réactions successives de dosage

On les donne et on précise leurs constantes :



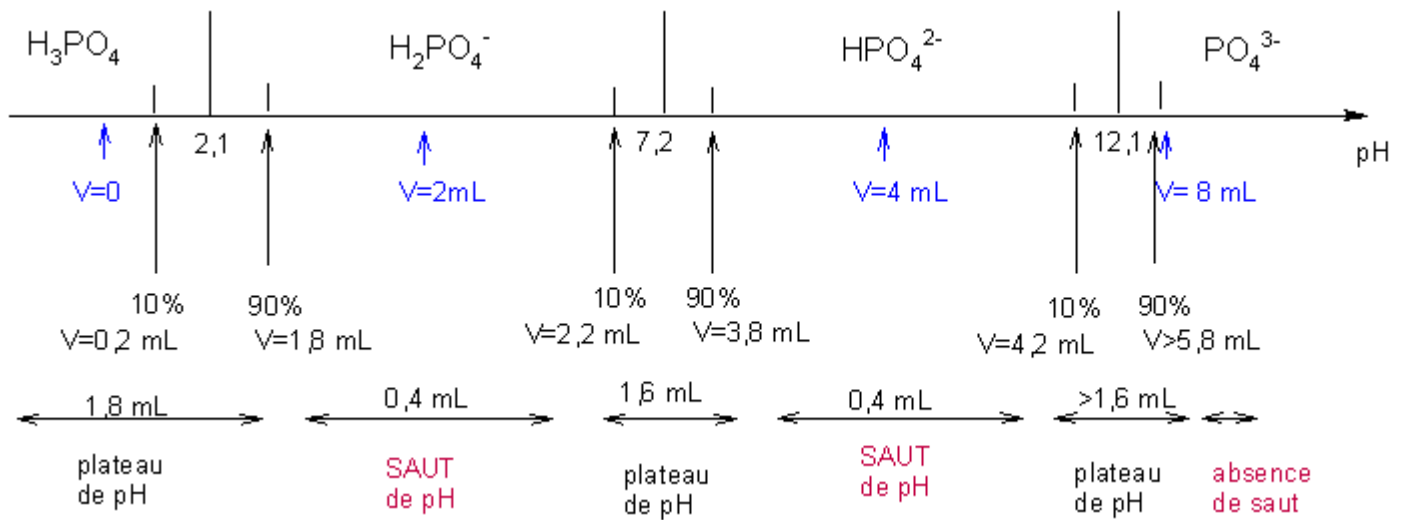
- Calculs des volumes équivalents

à l'équivalence de chaque dosage partiel :  $20 \times 0,1 = 1 \times v_{\text{éq}} \Leftrightarrow v_{\text{éq}} = 2 \text{ mL}$

Donc  $V_{\text{éq}1} = 2 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{éq}2} = 4 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{éq}3} > 6 \text{ mL}$  car la 3<sup>e</sup> réaction de dosage n'est pas strictement totale.

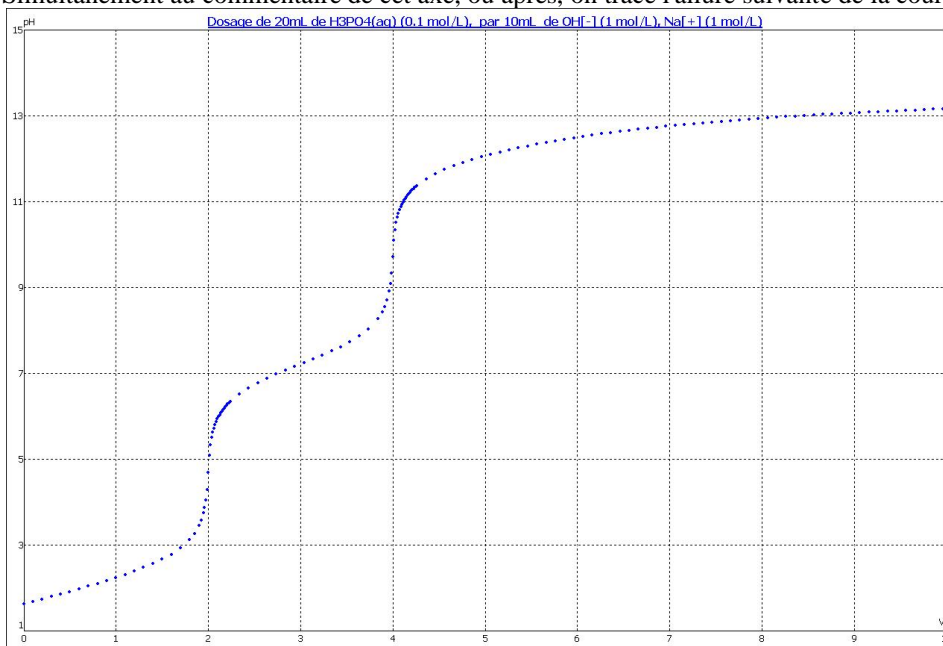
##### 2/ Allure prévisible de la courbe

On peut travailler sur l'axe de prédominance pour prévoir l'allure :



**IMPORTANT :** on fait remarquer qu'en raison du pKA3 trop élevé de l'acide phosphorique, **le dosage de la troisième acidité TROP FAIBLE n'est pas VISIBLE**, du tout, puisque entre la fin du plateau à 13,1, et le pH maximum atteignable (ou lisible par une électrode de pH), il n'y a RIEN en unité pH => 2 sauts de pH uniquement. On peut rajouter ici que pour une précision suffisante, il faut 4 unités entre 2 plateaux, soit un dernier pKA < 9.

Simultanément au commentaire de cet axe, ou après, on trace l'allure suivante de la courbe (tracée ici avec Dozzaqueux)



### 3/ Calculs de pH particuliers

- pH à V = 0

Il s'agit du calcul du pH d'une solution 0,1 molaire de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : On trouve  $\text{pH} = 1,6$  (si on résout l'équation du 2nd degré), sinon,  $\text{pH} = 1,55$

- pH à V=1 mL, 1° 1/2 équivalence

Solution équimolaire en  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4 \Rightarrow \text{pH} = \text{pKA1}$

- pH à V=2 mL, 1° équivalence

Il s'agit du pH d'une solution de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , ampholyte.  $\text{pH} = 1/2 (\text{pKA1} + \text{pKA2}) = 4,65$ . Etre prêt à démontrer cette formule à la demande, mais donner le résultat directement d'abord. (Voir annexe 2)

- pH à V=3 mL, 2° 1/2 équivalence

Solution équimolaire en  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{\text{A}2}$

- pH à V=4 mL, 2° équivalence

Il s'agit du pH d'une solution de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ampholyte.  $\text{pH} = 1/2 ( \text{pK}_{\text{A}2} + \text{pK}_{\text{A}3} ) = 9,65$ .

- pH à V=5 mL, 3° 1/2 équivalence

Solution équimolaire en  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$   $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{\text{A}3}$

- pH à V>6 mL, 3° équivalence

Il s'agit du pH d'une solution de  $\text{PO}_4^{3-}$ , base faible, 0,1 molaire ( en négligeant la dilution ). On trouve  $\text{pH} = 12,5$  en résolvant l'équation du second degré, ou 12,55 de tête.

On constate bien que le pH d'équivalence est d'une part très proche du pH de 1/2 équivalence, et d'autre part très proche du pH maximal possible  $\Leftrightarrow$  preuve de l'absence de saut.

## II- Dosage expérimental et exploitation

### 1/ Le montage

Electrode de verre + ECS, avec pHmètre (= voltmètre entre les 2), que l'on étalonnera seulement si on veut relever les valeurs de pH à la 1/2 équivalence

ou alors

Electrode de verre combinée branchée par un câble coaxial sur le pH mètre.

### 2/ Détermination des volumes équivalents

Méthode des tangentes ou usage de regressi pour obtenir la courbe dérivée et les maximums  $\Rightarrow v_{\text{eq}}$

On exploitera les 2 sauts visibles pour obtenir un  $v_{\text{eq}}$  moyen, pour plus de précision.

On trouve la concentration de l'acide par la relation :  $C \times 20 = 1 \times v_{\text{eq}} \Rightarrow C = \dots$

### 3/ Choix des indicateurs colorés

Si l'on souhaite un dosage colorimétrique, rapide, on peut utiliser des indicateurs colorés.

On choisira préférentiellement des indicateurs colorés dont les pK<sub>A</sub> sont compris entre 4 et 5 d'une part, et 9,5 et 10,5 d'autre part ( indicateur à chercher dans les tables fournies ). Suggestion : vert de Crésol, qui vire du jaune au bleu aux alentours de  $\text{pH} = 4,2$ , et la thymolphthaleïne qui vire de l'incolore au bleu aux alentours de  $\text{pH} = 9,9$  ( attention, l'un ou l'autre, car les couleurs sont incompatibles... )

Conclusion : L'étude de ce dosage permet de montrer :

- la nécessaire différence de pK<sub>A</sub> de 4 unités pour doser séparément 2 acidités, pour pouvoir exploiter un saut de pH visible, ce qui est le cas pour les 2 premières acidités de l'acide phosphorique. Par exemple, l'acide citrique, triacide aux 3 pK<sub>A</sub> très proches, voit ses 3 acidités dosées simultanément avec seulement le dernier saut lisible.
- la problématique du dosage des acides trop faibles de  $\text{pK}_{\text{A}} > 9$  pour lesquels le saut de pH sera trop faible.

## Questions :

1. Pourquoi généralement y a-t-il un arrondi au départ de la courbe de dosage d'un acide faible ?

dosage des ions oxonium (saut de pH) présent au départ à cause de la réaction de l'acide faible dans l'eau

2. Pourquoi ne peut-on pas toujours lire le pK<sub>A</sub> sur une courbe pHmétrique d'un acide faible.

Si l'acide faible est dissocié à plus de 10% il n'y aura pas de lecture du pK<sub>A</sub> car la réaction  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$  devient une RPS non négligeable par rapport à la RPP  $\text{AH} + \text{A}^- = \text{A}^- + \text{AH}$ . Cela empêche la possibilité d'obtenir  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$  car on aura l'équilibre  $[\text{A}^-] = [\text{AH}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

3. Pour n'observe-t-on pas la 3ème acidité ?

Au dessus de  $\text{pK}_{\text{A}} > 9$  la réaction n'est pas quantitative  $K < 10^4$

4. Dans quelle condition doit-on se placer pour observer un saut de pH?

variation de pka de 4 unités. Dans ces conditions l'espèce présente à l'équivalence  $[ \text{H}_2\text{PO}_4^- ]$  est 100 fois plus importante que l'espèce  $[ \text{H}_3\text{PO}_4 ]$  et que l'espèce  $[ \text{HPO}_4^{2-} ]$

## Annexe 2 :

---

Notion préalable :

- un ampholyte est une espèce chimique qui est l'acide d'un couple acide-base mais aussi la base dans un autre couple.

exemple : l'eau qui est dans les couples  $H_3O^+/H_2O$  et  $H_2O/HO^-$

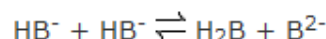
- un *ampholyte* est une espèce chimique *amphotère*.

➔ pH d'un ampholyte - introduction :

Soit l'espèce ampholyte  $HB^-$ .

Elle fait partie de deux couples :  $H_2B/HB^-$  et  $HB^-/B^{2-}$

En solution, on a donc :



De cette équation, on peut en déduire que :  $[H_2B] = [B^{2-}]$

Deux couples sont mis en jeu, donc deux constantes  $Ka$  :

$$Ka_1 = \frac{[H_3O^+].[HB^-]}{[H_2B]} \quad Ka_2 = \frac{[H_3O^+].[B^{2-}]}{[HB^-]}$$

➔ pH d'un ampholyte - calculs :

Intéressons-nous au produit  $Ka_1.Ka_2$  :

$$Ka_1.Ka_2 = \frac{[H_3O^+].[HB^-]}{[H_2B]} \times \frac{[H_3O^+].[B^{2-}]}{[HB^-]} = \frac{[H_3O^+]^2 \times [B^{2-}]}{[H_2B]}$$

Comme  $[H_2B] = [B^{2-}]$ , on peut dire que :

$$Ka_1.Ka_2 = [H_3O^+]^2$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ka_1.Ka_2} = Ka_1^{1/2}.Ka_2^{1/2}$$

$$\Leftrightarrow -\log[H_3O^+] = -\frac{\log(Ka_1) + \log(Ka_2)}{2}$$

$$\Leftrightarrow pH = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2}$$

Soude carbonatée :



Il existe deux substances différentes, et seulement deux, qui contiennent Na, C et O :

1 -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dit carbonate de sodium. Au 19ème siècle on l'appelait carbonate de soude, au 18ème siècle soude carbonatée, et au Moyen-Âge soude ordinaire.

2 -  $\text{NaHCO}_3$ , dit hydrogénocarbonate de sodium, mais plus couramment appelé bicarbonate de sodium, ou même bicarbonate de soude.

Mais les vieux noms perdurent souvent dans la pratique ...

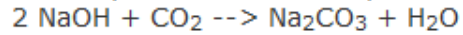
L'origine de ces noms est historique, et part de l'observation pratique

On part en effet de NaOH qui est l'hydroxyde de sodium d'aujourd'hui, et qu'on appelait aussi soude

caustique dans les siècles passés, car NaOH est caustique ; et caustique signifie "qui attaque la peau".

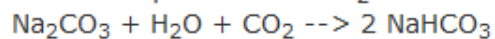
Ce NaOH ne se conserve pas bien à l'air. NaOH attire très vite le gaz carbonique de l'air et s'y combine.

On dit que la soude caustique se carbonate. Cette réaction se produit selon l'équation :



La soude ainsi "carbonatée" n'est plus caustique. C'est pratique pour ceux qui la manipulent. On obtient le carbonate de soude, que les savants ont latinisé en carbonate de sodium. On a aussi donné le nom de soude ordinaire à cette soude non caustique. C'est un excellent détergent. On l'utilise encore pour nettoyer les grandes cuves dans l'industrie chimique.

Mais on peut "carbonater" une deuxième fois cette soude, car  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  réagit à son tour avec de nouvelles quantités de  $\text{CO}_2$  selon :



On sait aujourd'hui qu'on fabrique ainsi l'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ . Mais les Anciens ne connaissaient pas les formules chimiques ; ils observaient simplement qu'on a carbonaté deux fois la soude. Et qu'on a fait donc du "bicarbonate de soude".