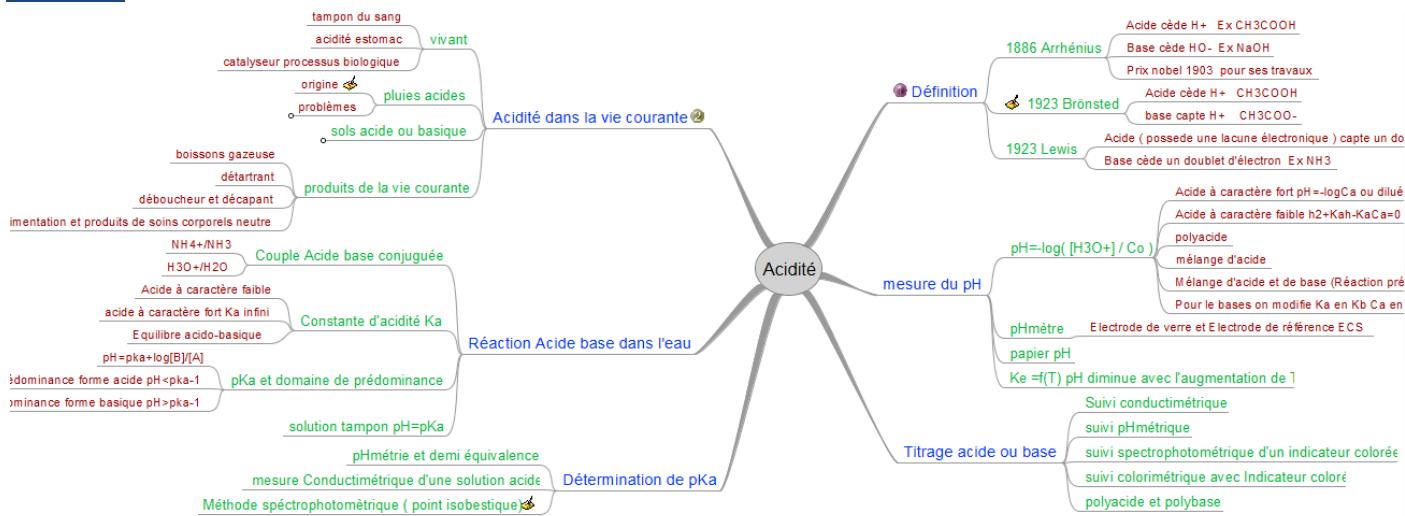


20-L-Acidité

Bibliographie :

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

Intro : Carte Mentale



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

Bibliographie :

- Tec et doc 1^{ère} année : BCPST ancien programme

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

Post Bac : pH d'une solution d'acide faible (acide éthanoïque) Tec et doc 1^{ère} 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 éthanoïque, de formule CH_3COOH . **Le degré indiqué sur les bouteilles de vinaigre correspond à la masse d'acide éthanoïque, 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

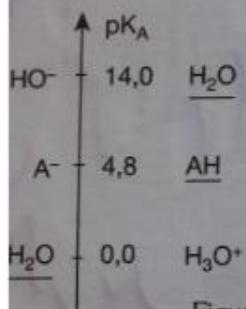
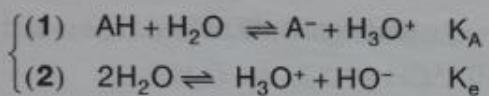


Figure 7

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 : α .

$$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_A = \frac{[\text{A}^-] h}{[\text{AH}]}$$

E.I. C

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

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

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 :

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

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

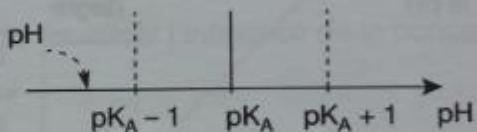


Figure 8

- 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 CH₃COOH selon concentration

Considérons une solution d'acide éthanoïque de concentration C mol · L⁻¹. Calculer son pH et le coefficient de dissociation de l'acide dans les cas suivants :

- a) C = 1,0 · 10⁻² mol · L⁻¹; b) C = 1,0 · 10⁻⁶ mol · L⁻¹; c) C = 1,0 · 10⁻⁴ mol · L⁻¹.

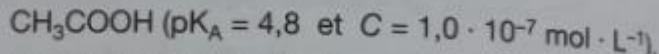
Donnée : pK_A = 4,8.

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 (la 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 α .

L'hypothèse pH proche de 7 nous permet à la vue du D.P. (Fig. 12) de conclure un comportement d'acide fort (CH_3COO^- majoritaire).

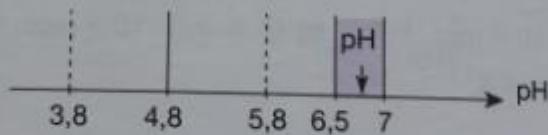
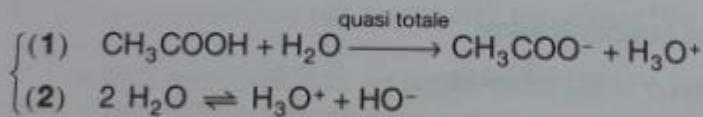


Figure 12

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

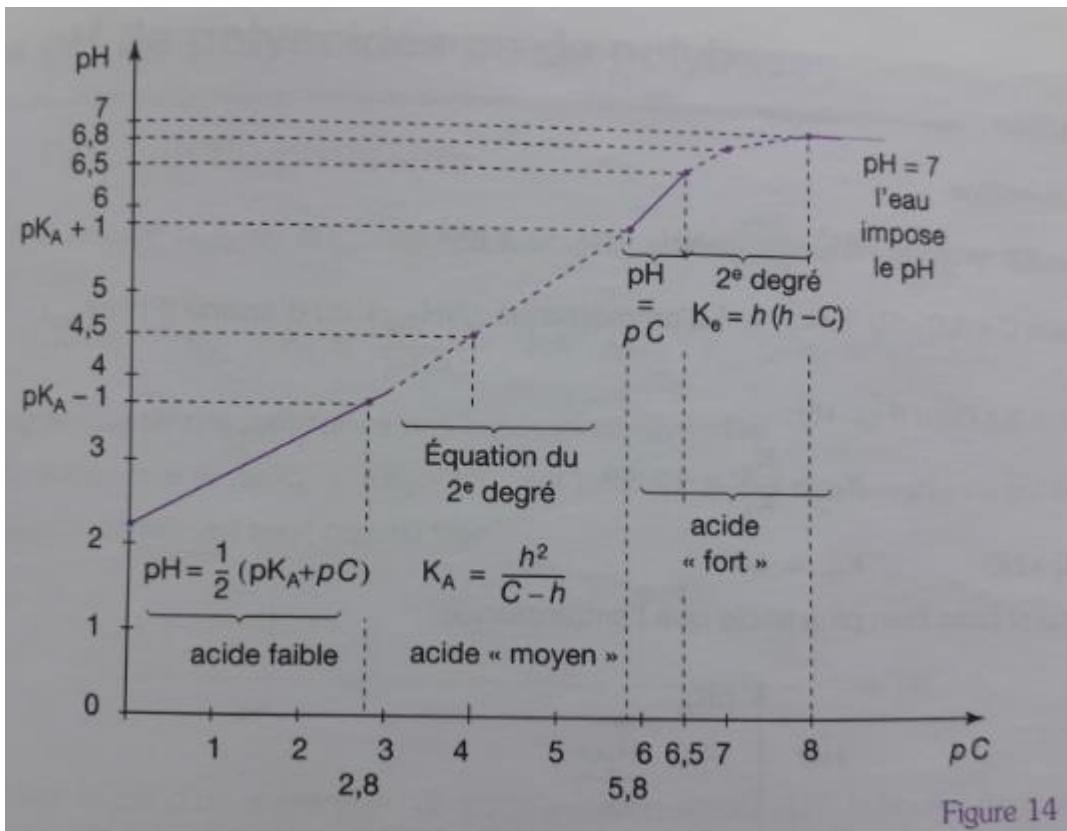
Soit $2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$

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

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

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 façons 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 pkA (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.

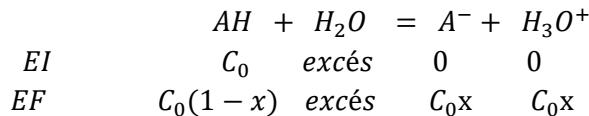
$$\beta = \left| \frac{dC_a}{dpH} \right| = \left| \frac{dC_b}{dpH} \right|$$

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

Calcul :

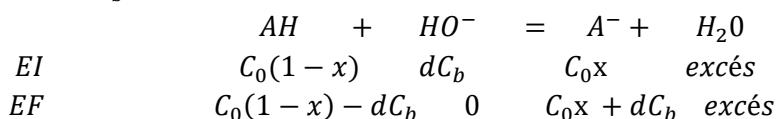
Soit un mélange tampon constitué d'un acide (AH) et de sa base conjuguée A-, de concentration totale $C_0 = [AH] + [A^-]$ et contenant une proportion x de base faible.

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 H3O+ 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 H3O+ 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 conjuguée.

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 β est maximal pour $x = 1/2$ (mélange stœchiométrique d'un acide et de sa base conjuguée et $pH = pKa$) et que β 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 Henderson 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 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 H+ que d'ions hydroxydes HO-</u> <u>Dans une solution basique il y a plus d'ions hydroxydes HO- que d'ions Hydrogène H+</u> <u>Dans une solution neutre il y a autant d'ions Hydrogène H+ que d'ions hydroxydes HO-</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 stoéchiométrie, 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. 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	<u>Mesurer le pH d'une solution aqueuse</u>
<u>Théorie de Brönsted, Acides faibles, bases faibles,</u> notion d'équilibre, couple acide base, constante d'acidité :Ka , Echelle des pKa dans l'eau, produit ionique de l'eau, <u>domaine de prédominance</u> (cas des acides carboxyliques, des amines, des acides alpha aminées)	<u>Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brönsted.</u> Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide base connaissant le pH du milieu et le pKa du couple. Mettre en oeuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.
Réaction quasi totales en faveur des produits: - acide fort, base forte dans l'eau - mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau - <u>Réaction entre un acide fort et une base forte</u>	Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.
<u>Contrôle du pH: solution tampon;</u> rôle en milieu biologique	Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique
<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> 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. 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 éthanoïque, de formule CH₃COOH. **Le degré indiqué sur les bouteilles de vinaigre correspond à la masse d'acide éthanoïque, 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_(CH₃COOH) = 60 g.mol⁻¹ ρ(vinaigre) = 1,0 g.mL⁻¹



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 **phénolphtaléine** (indicateurs colorés).

- Réalisation ne pas le donner

Etalonner le pH-mètre (Voir fiche)

Réaliser le titrage en versant des volumes de 1 mL de solution titrante et des volumes moindre 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 ^{er} vir.)	jaune	0,1 – 2,0	vert
jaune d'alizarine R (1 ^{er} 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 ^{er} 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
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose
rouge d'alizarine S (2 ^e vir.)	violet	10,0 – 12,0	jaune
jaune d'alizarine R (2 ^e vir.)	jaune	10,1 – 12,1	violet
vert de malachite (2 ^e vir.)	vert	11,5 – 13,2	incolore
carmin d'indigo (2 ^e 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 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 contenter 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 PK_A 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⁻¹ dosés par OH⁻ molaire (cad à 1 mol.L⁻¹).

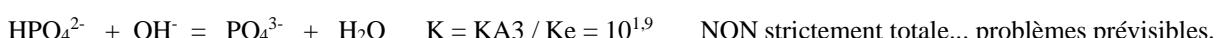
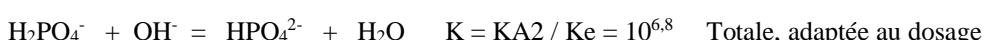
Remarque : il existe des microburettes capables de mesurer avec précision des volumes faibles.

I- Analyse du dosage

1/ Les volumes équivalents

- Les réactions successives de dosage

On les donne et on précise leurs constantes :



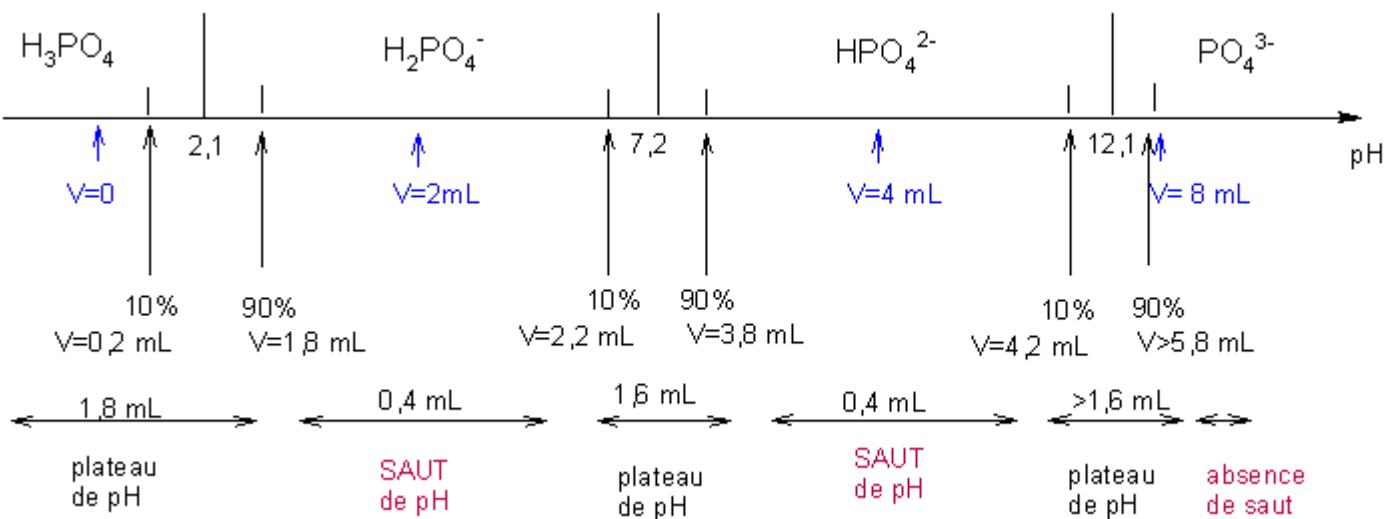
- Calculs des volumes équivalents

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

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^e réaction de dosage n'est pas strictement totale.

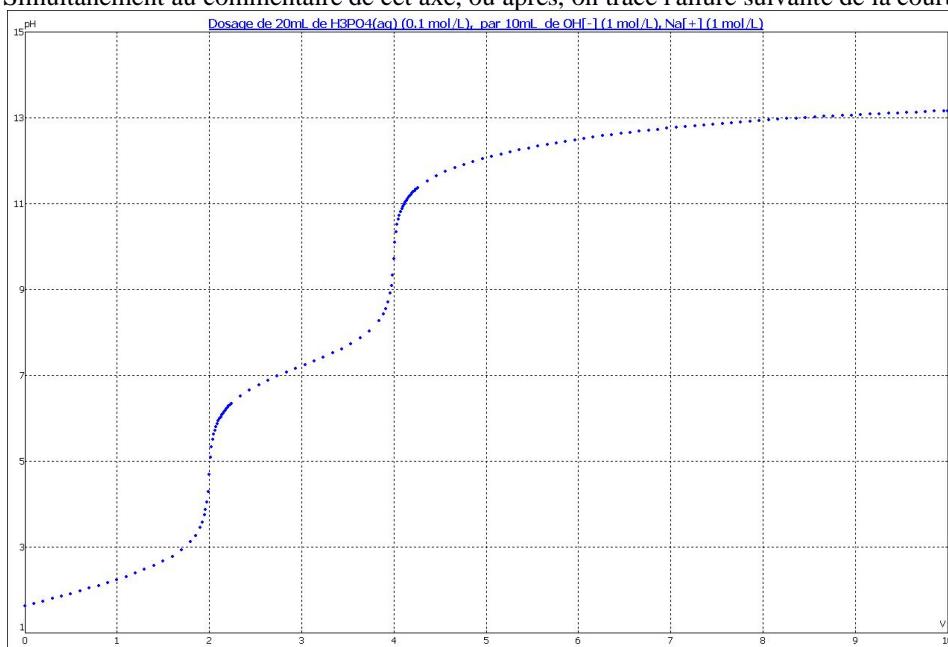
2/ Allure prévisible de la courbe

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 H_3PO_4 : On trouve $\text{pH} = 1,6$ (si on résoud l'équation du 2nd degré), sinon , $\text{pH} = 1,55$

- pH à V=1 mL, 1° 1/2 équivalence

Solution équimolaire en H_2PO_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 H_2PO_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 HPO_4^{2-} et $\text{H}_2\text{PO}_4^- \Rightarrow \text{pH} = \text{pKA}2$

- pH à V=4 mL, 2° équivalence

Il s'agit du pH d'une solution de HPO_4^{2-} , ampholyte. $\text{pH} = 1/2 (\text{pKA}2 + \text{pKA}3) = 9,65$.

- pH à V=5 mL, 3° 1/2 équivalence

Solution équimolaire en HPO_4^{2-} et $\text{PO}_4^{3-} \Rightarrow \text{pH} = \text{pKA}3$

- pH à V>6 mL, 3° équivalence

Il s'agit du pH d'une solution de 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 cable 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 $\Rightarrow v_{\text{éq}}$

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

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

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 pKA 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 thymolphthaléine 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 pKA 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 pKA très proches, voit ses 3 acidités dosées simultanément avec seulement le dernier saut lisible.
- la problématique du dosage des acides trop faibles de $\text{pKA} > 9$ 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 pKa 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 pKa car la réaction $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ devient une RPS non négligeable par rapport à la RPP $\text{AH} + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{AH}$. 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 pKa > 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 [H₂PO₄⁻] est 100 fois plus importante que l'espèce [H₃PO₄] et que l'espèce [HPO₄²⁻]

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 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

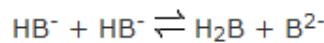
- un *ampholyte* est une espèce chimique *amphotère*.

❶ pH d'un ampholyte - introduction :

Soit l'espèce ampholyte HB^- .

Elle fait partie de deux couples : $\text{H}_2\text{B}/\text{HB}^-$ et $\text{HB}^-/\text{B}^{2-}$

En solution, on a donc :



De cette équation, on peut en déduire que : $[\text{H}_2\text{B}] = [\text{B}^{2-}]$

Deux couples sont mis en jeu, donc deux constantes K_a :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HB}^-]}{[\text{H}_2\text{B}]} \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^{2-}]}{[\text{HB}^-]}$$

❷ pH d'un ampholyte - calculs :

Intéressons-nous au produit $K_{a_1} \cdot K_{a_2}$:

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HB}^-]}{[\text{H}_2\text{B}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^{2-}]}{[\text{HB}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \times [\text{B}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{B}]}$$

Comme $[\text{H}_2\text{B}] = [\text{B}^{2-}]$, on peut dire que :

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = K_{a_1}^{1/2} \cdot K_{a_2}^{1/2}$$

$$\Leftrightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{\log(K_{a_1}) + \log(K_{a_2})}{2}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}$$

Soude carbonatée :

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

1 - Na_2CO_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.

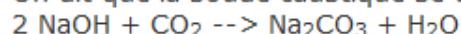
2 - NaHCO_3 , dit hydrogénocarbonate de sodium, mais plus couramment appelé bicarbonate de sodium, ou même bicarbonate de soude.

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

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

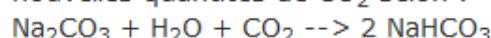
On part en effet de NaOH qui est l'hydroxyde de sodium d'aujourd'hui, et qu'on appelait aussi soude caustique dans les siècles passés, car NaOH est caustique ; et caustique signifie "qui attaque la peau".

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 Na_2CO_3 réagit à son tour avec de nouvelles quantités de CO_2 selon :



On sait aujourd'hui qu'on fabrique ainsi l'hydrogénocarbonate de sodium 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".