

pH et formes acido-basiques

I/ Equilibres acido-basiques

1/ Définitions

Acide de Brønsted : (AH ou BH⁺) : ce sont des molécules donneuses de protons H⁺

Base de Brønsted : (A⁻ ou B⁻) : ce sont des molécules qui acceptent des protons H⁺

Ampholyte : c'est une molécule qui peut se comporter à la fois comme un acide ou bien comme une base (exemple : H₂O)

Couple acido-basique : (AH/A⁻ ou BH⁺/B) : l'équilibre formel de cette réaction est $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

Remarque : un ampholyte AH- appartient à deux couples AH₂/AH⁻ (base) et AH⁻/A²⁻ (acide)

Réaction acido-basique : échange de H⁺ entre deux couples acido-basiques : $AH + B \rightleftharpoons A^- + HB^+$

Cas particulier : l'autoprotolyse de l'eau : $H_2O + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+$

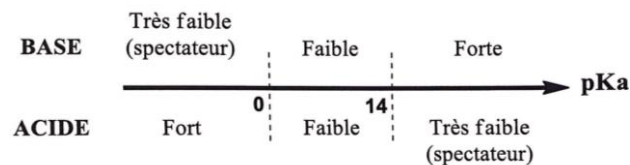
2/ Forces des acides et des bases

Constante d'acidité K_a : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ on peut donc dire que $K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$

Cas particulier : le produit ionique de l'eau : on l'appelle K_e, la constante d'autoprotolyse de l'eau, elle vaut 10⁻¹⁴ à 25 °C

Echelle de pK_a : partons du postulat suivant : si la force de AH augmente alors la dissociation de AH augmentera aussi, ce qui va induire une augmentation de la valeur de la constante d'acidité, une diminution du pK_a et donc au final la diminution de la force de A⁻.

On peut donc résumer l'évolution du pK_a par le tableau ci-dessous :



Exemples :

Couple	Acide	Base conjuguée
HCl/Cl ⁻	Acide fort	Base indifférente
RCO ₂ H/RCO ₂ ⁻	Acide faible	Base faible
RNH ₃ ⁺ /RNH ₂	Acide faible	Base faible

Remarque : la réaction d'un acide fort ou d'une base forte avec l'eau est totale. La réaction d'un acide faible ou d'une base faible avec de l'eau est partielle.

Cela signifie donc :

- La réaction de l'acide avec l'eau est totale : l'acide s'est totalement dissocié en base dans l'eau
- La réaction de l'acide avec l'eau n'est pas totale : l'acide s'est partiellement dissocié en base dans l'eau
- La réaction de la base avec l'eau est totale : la base s'est totalement en protonnée en acide dans l'eau
- La réaction de l'acide avec l'eau n'est pas totale : la base s'est partiellement protonnée en acide dans l'eau

II/ pH d'une solution aqueuse

1/ Définitions

Le pH est défini comme la concentration en H_3O^+ dans une solution. La relation mathématique est : $pH = -\log[H_3O^+]$

Les variations du pH et de H_3O^+ sont inversement proportionnelles : Quand le pH augmente, la concentration en H_3O^+ diminue et vice-versa. En fonction du pH on pourra savoir si la solution étudiée est acide, basique ou neutre.

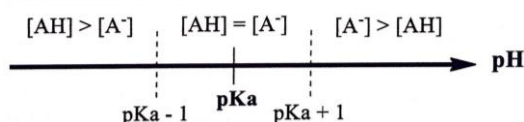
pH	Solution	Concentration
<7	Acide	$[H_3O^+] > [HO^-]$
=7	Neutre	$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$
>7	Basique	$[H_3O^+] < [HO^-]$

2/ Relation de Henderson-Hasselbalch

En solution aqueuse, un acide faible AH est toujours en équilibre avec sa base conjuguée A^- . La proportion relative des formes acide et basique dépend du pH. La formule mathématique est la suivante :

$$pH = pK_A + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

Avec cette formule on peut tracer le diagramme des domaines de prédominances :



3/ Calcul de pH de solutions acides et basiques

Espèces en solution	Formule	Vérifications (a posteriori)	Signification
Acide fort	$pH = -\log(C)$	$pH \leq 6,5$	Autoprotolyse de l'eau négligée
Base forte	$pH = 14 + \log C$	$pH \geq 7,5$	Autoprotolyse de l'eau négligée
Acide faible	$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_{AH}$	$pH \leq 6,5$ $pH \leq pK_A - 1$	Autoprotolyse de l'eau négligée et AH faiblement dissocié
Base faible	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C_B$	$pH \geq 7,5$ $pH \geq pK_A - 1$	Autoprotolyse de l'eau négligée et A^- est faiblement protonée
Ampholyte	$pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$		

Remarques : Les acides faibles et les bases faibles chargés sont introduits en solutions sous la forme de sels :

- Solution acide faible : $RNH_3Cl \rightarrow RNH_3^+ + Cl^-$
- Solution base faible : $RCO_2Na \rightarrow RCO_2^- + Na^+$

pH d'une solution en sel de carboxylate d'ammonium : $\{ RCO_2^-, RNH_3^+ \} \rightarrow RCO_2^- + RNH_3^+$ on utilise la formule de l'ampholyte pour calculer le pH de cette solution.

4/ pH d'un mélange d'acides et de bases en solution aqueuse

Mélanges non réactifs		Mélanges réactifs
$A_1H + A_2H$	$A_1^- + A_2^-$	$A_1H + A_2^-$
Pas de réaction		$A_1H + A_2^- \rightarrow A_1^- + A_2H (*)$
L'acide le plus fort impose le pH	La base la plus forte impose le pH	Tableau d'avancement : Détermination des espèces présentes à l'issue de la réaction Dédution du pH

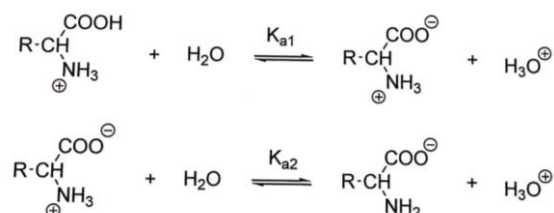
(*) : la réaction prépondérante correspond à la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. La réaction est totale si $K \gg 1$ c'est-à-dire si $\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1}$ est grand.

5/ pH de solutions aqueuses d'acides α aminés

Un acide aminé est composé d'une fonction acide, d'un radical carboné et d'une fonction amine. Dans les acides aminés on retrouve deux couples acido-basiques :

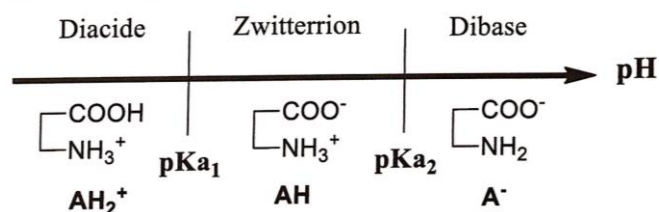
- COOH/COO^- (avec un pK_a autour de 2)
- $\text{NH}_3^+/\text{NH}_2$ (avec un pK_a autour de 9 ou 10)

Equilibre de dissociation successif des acides aminés :



Dans l'eau pure l'acide aminé est sous la forme : $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$, cette forme est appelée forme zwitterionique. Un zwitterion est un ampholyte, son pH se calcule en suivant la formule dans le tableau décrit plus haut dans le document. Le pH de ce zwitterion est aussi appelé pH isoélectrique.

Avec tous ces éléments il est donc possible d'établir un diagramme de prédominance des acides aminés :



Remarques : si la chaîne latérale R est ionisable, alors il faut prendre en compte un troisième pK_a . L'électrophorèse permet de séparer les acides aminés selon leur charge nette et leur masse moléculaire : les acides aminés chargés positivement migrent dans le sens opposé à ceux chargés négativement.

III/ Contrôle du pH des solutions aqueuses par les systèmes tampons

1/ Les courbes de titrage

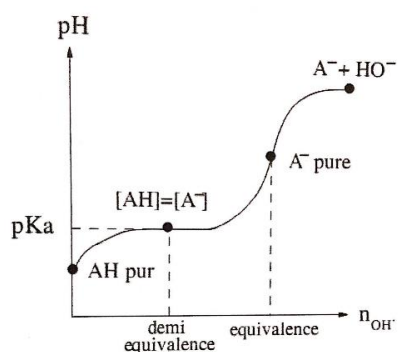
Titrage : c'est la neutralisation totale d'un acide par une base forte (ou inversement)

Equivalence : $n(\text{espèce titrante intro}) = n(\text{initialement présente en espèce à titrer})$

Titrage d'un acide faible par une base forte :

Dans ce cas de figure nous sommes face à une réaction de type : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

La courbe de titrage aura l'allure suivante :



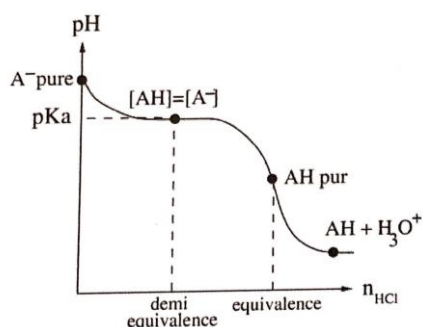
Dans le tableau ci-dessous on y résume ce qui se passe dans la solution à chaque niveau de réaction

Solution initiale	-	AH pur	pH acide faible
Avant équivalence	HO ⁻ en défaut	AH et A ⁻ en solution	pH Henderson
Demi-équivalence	HO ⁻ en défaut	[AH]=[A ⁻]	pH=pKa
Equivalence	n(HO ⁻)intro=n(AH)initial	A pur	pH base faible
Après équivalence	HO ⁻ en excès	HO ⁻ et A ⁻ en solution	pH base forte

Titration d'une base faible par un acide fort :

Dans ce cas de figure nous sommes face à une réaction de type : $A^- + H_3O^+ \rightarrow AH + H_2O$

La courbe de titrage aura l'allure suivante :



Dans le tableau ci-dessous on y résume ce qui se passe dans la solution à chaque niveau de réaction

Solution initiale	-	AH pur	pH base faible
Avant équivalence	H ₃ O ⁺ en défaut	AH et A ⁻ en solution	pH Henderson
Demi-équivalence	H ₃ O ⁺ en défaut	[AH]=[A ⁻]	pH=pKa
Equivalence	n(H ₃ O ⁺)intro=n(A ⁻)initial	AH pur	pH acide faible
Après équivalence	H ₃ O ⁺ en excès	H ₃ O ⁺ et A ^H en solution	pH acide forte

Lors du dosage d'un acide faible (resp. d'une base) par une base forte (resp. un acide) alors pour pH environ égal à pKa, le pH varie peu lors de l'addition de HO⁻ (resp. H₃O⁺) : le mélange constitue alors une solution tampon.

2/ Effet tampon

Le pouvoir tampon est l'aptitude d'une solution tampon à maintenir le pH à peu près constant malgré l'addition modérée de x mol/L d'ions H₃O⁺ ou HO⁻

En pratique un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée tel que [A⁻] est de l'ordre de [AH] constitue une bonne solution tampon quand pH ≈ pKa.

Pour préparer une solution tampons il existe plusieurs possibilités :

- Mélange direct de AH et d'un sel de A⁻ dans des proportions quasi équimolaires
- Titration partielle d'une solution de AH par une base forte
- Titration partielle d'une solution de A⁻ par un acide fort

Effet tampon :

- Les H₃O⁺ ajoutés sont tamponnés par la réaction : $A^- + H_3O^+ \rightarrow AH + H_2O$
- Les HO⁻ ajoutés sont tamponnés par la réaction : $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$

La concentration d'un tampon s'exprime par : $C = [AH] + [A^-]$

Pouvoir tampon : il augmente lorsque la concentration augmente.

- Si $pH_0 > pK_a$: le pouvoir tampon est plus grand vis-à-vis de l'ajout d'acide plutôt que de la base
- Si $pH_0 < pK_a$: le pouvoir tampon est plus grand vis-à-vis de l'ajout de la base plutôt que de l'acide

IV/ Exercices

1/ Proposez un protocole de préparation d'une solution tampon acétate à 100 mM à pH 4.7 à partir d'une solution d'acide acétique à 200 mM et d'une poudre d'acétate de sodium (CH_3COONa) pur. Le pK_a du couple acide acétique/acétate est de 4,7.

Correction :

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 100 \text{ mM et } pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4.7 = pK_a$$

Donc $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = 50 \text{ mM}$, il faut donc prélever 50 mL d'acide acétique dans une fiole de 100 mL.

Peser $m(\text{solide}) = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 \cdot 81 = 0.405 \text{ g}$ de poudre d'acétate de sodium à mettre dans la fiole.

2/ Décrire la préparation d'une solution tampon à pH = 4,6 avec une solution d'acide acétique à 1 M et une solution d'acétate de sodium à 0.5 M. Le pK_a du couple acide acétique/acétate est de 4.78

Correction :

$$\text{D'après HH : } pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \text{ donc } \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4.6 - 4.78 = -0.18 \text{ donc } \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 0.66$$

On sait aussi que $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 100 \text{ mM}$, en résolvant le système d'équation on obtient que $[CH_3COOH] = 60 \text{ mM}$ et que $[CH_3COO^-] = 40 \text{ mM}$. Pour préparer 1 L de solution $V_{\text{acide}} = \frac{(60 \cdot 10^{-3}) \cdot 1}{1} = 60 \text{ mL}$, on prélève 60 mL d'acide acétique à mettre dans fiole de 1 L $V_{\text{base}} = \frac{(60 \cdot 10^{-3}) \cdot 1}{0.5} = 80 \text{ mL}$, on prélève 80 mL d'acétate de sodium à mettre dans une fiole de 1L.

V/ Problèmes

Exercice 1

Une solution d'acide chlorhydrique à pH égal à 2,7 à 25°C.

1. Quelles sont les espèces présentes dans la solution ?
2. Calculer les concentrations des différentes espèces

On prélève 10 mL de cette solution et on les ajoute à 240 mL d'eau distillée.

3. Quelles sont les nouvelles concentrations ?
4. Quel est le nouveau pH de la solution ?

Correction :

1/ L'acide chlorhydrique est un acide fort, sa réaction avec l'eau est totale : $HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$

Les espèces présentes sont les molécules d'eau (solvant), les ions de l'eau (H_2O et H_3O^+) et les ions chlorure.

2/ Le pH = 2,7 donc $[H_3O^+] = 10^{-2.7}$ soit $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, le produit ionique de l'eau étant vérifié on peut calculer $[HO^-] = 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$. Appelons C la concentration de la solution, puisque la concentration en HCl est nulle alors $[Cl^-] = C$. La réaction d'électroneutralité donne : $[Cl^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$, on a donc : $[Cl^-] \approx [H_3O^+]$, donc : $[Cl^-] = C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

3/ Le volume total de la solution est maintenant de 250 mL, on a donc dilué 25 fois la solution initiale, la solution se comporte donc comme une solution d'acide chlorhydrique de concentration C'.

$C' = C/25 = (2 \cdot 10^{-3}) / 25 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, donc : $[Cl^-] \approx [H_3O^+] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, par la suite l'utilisation du produit ionique de l'eau entraîne que $[HO^-] = K_e / [H_3O^+]$, donc que $[HO^-] = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$.

4/ Le nouveau pH de la solution est $pH = -\log [H_3O^+] = 4,1$

Exercice 2

Une solution S1 de gaz ammoniac de concentration molaire $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, a un $pH = 10,8$ à 25°C .

1. Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes en solution
2. Calculer le rapport β entre le nombre de mole d'ammoniac ayant réagi avec l'eau et le nombre totale de moles introduites en solution ($\beta = [NH_4^+]/C$), puis interpréter.

On mélange 20 mL d'une solution S1 et 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. On obtient la solution S2 a $pH = 5,65$.

3. Calculer les concentrations des espèces présentes en S2

Correction :

Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau, sa réaction est : $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$. L'apparition de ces ions est mise en évidence par la forte augmentation de la conductivité.

1/ Le pH ainsi que le respect du produit ionique de l'eau nous permettent de calculer $[H_3O^+] = 10^{-10,8}$ soit $[H_3O^+] = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$. Et donc $[HO^-] = 10^{-14} / 10^{-10,8} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. L'espèce $[H_3O^+]$ est ultra minoritaire, elle pourra donc être négligée devant les autres concentrations. La réaction d'électro neutralité donne : $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [HO^-]$, on a donc : $[NH_4^+] \approx [HO^-] = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Enfin la loi de conservation de la matière conduit à : $[NH_4^+] + [NH_3] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, donc $[NH_3] = 2 \cdot 10^{-2} - 6,3 \cdot 10^{-4} = 1,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

2/ Calculons $\beta = [NH_4^+]/C = (6,3 \cdot 10^{-4}) / (2 \cdot 10^{-2}) = 3,15 \cdot 10^{-2}$, ce rapport dont la valeur est nécessairement compris entre 0 et 1, est aussi appelé coefficient d'ionisation représente l'avancement de la réaction : ici sa valeur indique que la réaction d'ionisation est partielle. L'ammoniac est donc une base faible.

3/ Lors de l'introduction de l'acide chlorhydrique le pH de la solution diminue. En suivant le même chemin de calcul qu'en question 1, on trouve $[H_3O^+] = 10^{-5,65}$ soit $[H_3O^+] = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Et donc $[HO^-] = 10^{-8,35} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$. Cette fois c'est $[HO^-]$ qui sera négligé devant les autres concentrations. La réaction d'électro neutralité de S2 donne : $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [HO^-] + [Cl^-] \approx [Cl^-]$. La loi de conservation de la matière conduit à : $[NH_4^+] + [NH_3] = (2 \cdot 10^{-2}) \cdot (20/40) = 10^{-2} \text{ mol/L}$, et $[Cl^-] = (2 \cdot 10^{-2}) \cdot (20/40) = 10^{-2} \text{ mol/L}$

Des équations nous déduisons que : $[NH_4^+] \approx [Cl^-] - [H_3O^+]$ or $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[Cl^-]$ donc : $[NH_4^+] = [Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

On déduit aussi que $[NH_3] \approx [H_3O^+]$ soit $[NH_3] = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Dans la solution S2 les espèces majoritaires sont $[NH_4^+]$ et $[Cl^-]$ alors que $[NH_3]$ et $[H_3O^+]$ sont minoritaires et $[HO^-]$ est négligeable.

Exercice 3

Une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol/L}$ a un $pH = 2,4$ à 25°C .

1. Ecrire la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau
2. Calculer la concentration des espèces présentes en solution, en déduire K_a du couple considéré

On appelle α le degré de dissociation de l'acide méthanoïque noté HA. ($\alpha = \text{nb de moles de HA dissociée} / \text{nb initial de moles de HA}$)

3. En écrivant la constante d'acidité du couple et l'équation de conservation de la matière, exprimer α en fonction de K_a et de $[H_3O^+]$
4. Pour des valeurs de pH comprise entre 1 et 6 calculer numériquement α , faire un tableau, puis tracer $\alpha = f(pH)$

On introduit souvent le coefficient β tel que $\beta = 1 - \alpha$

5. Quelle est la signification chimique de β ?
6. Tracer le graph $\beta = g(\text{pH})$ dans le même repère que le graph $\alpha = f(\text{pH})$
7. A quoi correspondent les domaines situés de part et d'autre de la courbe $\beta = g(\text{pH})$? Conclure.

Correction :

1/ L'acide méthanoïque est une acide faible, sa réaction avec l'eau est partielle : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

2/ Le pH nous permet de calculer $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2.4} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, le produit ionique de l'eau étant respecté on calcule donc $[\text{OH}^-] = 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$, la concentration en $[\text{OH}^-]$ peut donc être négligée devant les autres. L'équation d'électro neutralité donne : $[\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, donc $[\text{HCOO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. La conservation de la matière de HCOOH conduit à $[\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] = C$, donc $[\text{HCOOH}] = C - [\text{HCOO}^-] = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

La constante K_a s'écrit $K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$ soit ici $K_a = 1.67 \cdot 10^{-4}$ et $\text{p}K_a = 3.8$

3/ Le degré de dissociation est $\alpha = [\text{HCOO}^-] / C$, or $C = [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}]$ donc $C = [\text{HCOO}^-] \left(1 + \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]}\right)$ soit :

$C = [\text{HCOO}^-] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right) = [\text{HCOO}^-] \cdot \frac{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$, donc $\alpha = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$. Quand $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$ alors α tend vers 0, dans le cas inverse α tend vers 1. Si $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ alors $\alpha = 0.5$.

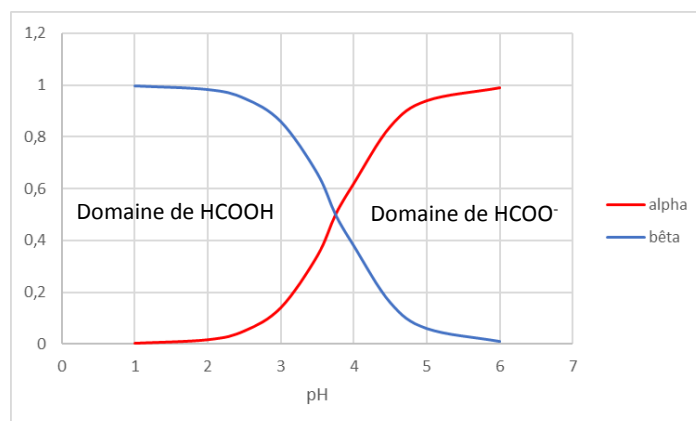
4/

pH	1	2	2,5	3	3,5	3,75	4	4,5	5	6
α	0,002	0,016	0,05	0,14	0,34	0,5	0,62	0,84	0,94	0,99

Tracer sur le graph en fin d'exercice

5/ $\beta = 1 - \frac{[\text{HCOO}^-]}{C}$ soit $\beta = \frac{[\text{HCOOH}]}{C}$ cela représente la fraction d'HCOOH non dissociée en solution. En considérant $\alpha = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$. On peut dire que $\beta = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^]}$, quand $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$ alors β tend vers 0, dans le cas inverse α tend vers 0. Si $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ alors $\alpha = 0.5$.

6/ Le graph $\beta = g(\text{pH})$ se déduit facilement de celui de $\alpha = f(\text{pH})$ en notant que $\beta = 1 - \alpha$; On remarque que $\alpha = \beta = 0.5$.



7/ Le graph délimite le plan en deux domaines qui sont celui de HCOOH et HCOO⁻, ce diagramme constitue le diagramme de distribution des espèces en solution. Ce diagramme donne très rapidement la distribution des espèces en solution et est très utilisée dans l'étude des polyacides, des polybases et des complexes.

Exercice 4

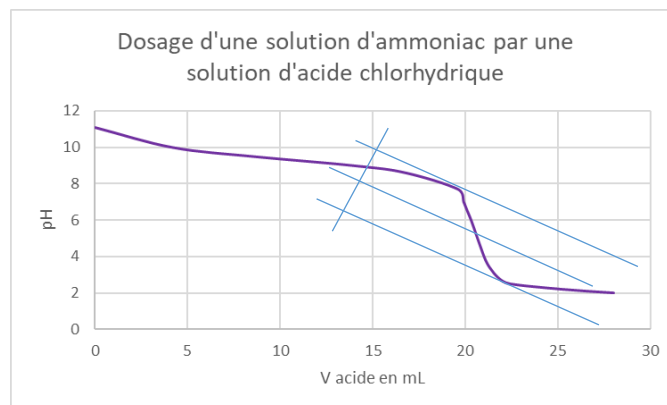
On dose $V_b = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0.10 \text{ mol/L}$. On note la valeur du pH en fonction du V_a versé

Va mL	0	4,2	8,6	14	16,8	19,6	19,9	20,1	20,3	21	21,3	21,8	22,4	25,2	28
pH	11,1	10	9,5	9	8,6	7,7	7	6,5	6	4	3,4	2,8	2,5	2,2	2

1. Tracer la courbe de variation du pH de la solution en fonction de V_a
2. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre les solutions d'acide chlorhydrique et d'ammoniac
3. Déduire de cette courbe : les coordonnées au point d'équivalence et la concentration C_b de la solution en ammoniac
4. Déterminer la composition de la solution à l'équivalence, c'est-à-dire la concentration de chaque espèce et expliquer pourquoi la solution est acide
5. Déterminer la concentration de chaque espèce présente dans la solution à la demi-équivalence, puis en déduire le pK_a du couple NH_4^+/NH_3
6. Parmi les indicateurs suivant lequel choisiriez-vous pour réaliser ce dosage. Justifier
Phénolphtaléine : 8.0-9.9
Rouge de méthyle : 4.2-6.2
Hélianthine : 3.1-4.4

Correction :

1/ $V_{eq} = 20.5 \text{ mL}$



2/ La solution de départ contient une seule espèce majoritaire le NH_3 , la réaction entre les ions hydronium et l'ammoniac est limitée par la réaction inverse : c'est un équilibre chimique : $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$

3/ La méthode des tangentes conduit aux coordonnées du point d'équivalence 20.5 mL et pH 5.3. A l'équivalence le nombre de moles d'acide versé est égal au nombre de moles initialement introduites donc $C_b = (C_a \cdot V_{aeq})/V_b$ soit $C_b = 0.10 \text{ mol/L}$

4/ Les espèces présentes sont : NH_4^+ , NH_3 , H_3O^+ , Cl^- et OH^- . A l'équivalence le pH vaut 5.3 donc $[H_3O^+] = 10^{-5.3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Avec le produit ionique de l'eau on trouve $[OH^-] = (10^{-14}/5 \cdot 10^{-6}) = 2 \cdot 10^{-9}$. Les ions chlorures ne participent pas à la réaction, ils ont subi une simple dilution donc $[Cl^-] = (C_a \cdot V_{aeq})/(V_{aeq} + V_b) = (0.10 \cdot 20.5)/(40.5) = 5.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. L'électro neutralité de la réaction donne $[Cl^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [NH_4^+]$, or $[H_3O^+]$ est une espèce minoritaire et $[OH^-]$ est une espèce ultra minoritaire donc l'équation se réduit à $[NH_4^+] \approx [Cl^-] \approx 5.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Enfin la conservation de l'azote conduit à : $[NH_4^+] + [NH_3] = 5.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Pour calculer $[NH_3]$, il faut reprendre la réaction d'électro neutralité et de négliger juste $[OH^-]$. On obtient : $[NH_4^+] + [NH_3] \approx [Cl^-] \approx 5.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Il s'en suit que $[NH_3] \approx [H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. La réaction $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$ étant limitée par la réaction inverse, tous les ions H_3O^+ versés ne réagissent pas avec l'ammoniac, la solution est donc acide à l'équivalence.

5/ A demi-équivalence $V_a = V_{aeq}/2 = 10.3$ et le pH vaut 9.3 donc $[H_3O^+] = 10^{-9.3} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$ et $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Pour $[Cl^-] = (C_a \cdot V_a)/(V_a + V_b) = (0.10 \cdot 10.3)/(30.3) = 3.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Avec la réaction d'électro neutralité on peut écrire $[NH_4^+] \approx [Cl^-] \approx 3.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. La conservation de l'azote conduit à : $[NH_4^+] + [NH_3] = 2((C_a \cdot V_a)/(V_a + V_b)) = 2 [Cl^-]$ d'où $[NH_4^+] \approx [NH_3] \approx [Cl^-] \approx 3.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

La relation de HH montre qu'à la demi-équivalence $pH = pK_a$. On obtient une valeur approchée du pK_a du couple $NH_4^+/NH_3 = 9.3$

6/ La zone de virage du rouge de méthyle étant centrée sur le pH du point d'équivalence, cet indicateur convient parfaitement. L'hélianthine vire vers 21.2 mL ce qui correspond à une erreur de $((21.2 - 20.5)/20.5) \cdot 100 = 4\%$ qui se retrouverait sur la valeur de C_b calculée. La phénolphtaléine vire vers 17 mL ce qui entraîne une erreur de 17%