BURHAN

Transformations associées aux réactions acido-basiques en solution aqueuse

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/transformations-acido-basiques/cours

Chapitre	Semestre
Transformations associées aux réactions acido-basiques en solution aqueuse	Semestre 1

Autoprotolyse de l'eau et produit ionique

Le pH de l'eau pure

On plonge un pH-mètre étalonné dans de l'eau fraîchement distillée, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Il affiche $\mathrm{pH} = 7{,}0$.

L'eau pure contient donc des ions oxonium $\mathrm{H_3O^+}$, en très petite quantité. Sa conductance, très faible mais non nulle, confirme la présence d'ions.

Devine : Les ions de l'eau pure

L'eau pure contient des ions $\mathrm{H_3O^+}$. Quels autres ions contient-elle forcément ?

A. Des ions hydroxyde $\mathrm{HO^-}$.

Juste.

Oui. Une solution est électriquement neutre : il faut des ions négatifs, et l'eau seule ne peut donner que $\mathrm{HO^-}$.

B. Des ions sodium $\mathrm{Na^+}$.

Faux.

Non. L'eau pure ne contient aucun élément sodium. Il faut d'ailleurs un ion négatif.

C. Aucun autre ion.

Faux.

Non. Des ions $\mathrm{H_3O^+}$ seuls rendraient l'eau chargée positivement.

D. Des ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$.

Faux.

Non. Il faut bien un ion négatif, mais l'eau pure ne contient aucun élément chlore.

Correction

L'eau pure ne contient que des molécules d'eau et les ions qu'elles forment. La solution est neutre électriquement : à chaque ion $\mathrm{H_3O^+}$ correspond un ion $\mathrm{HO^-}$.

pH, couple et constante d'équilibre

Remarque : Rappel : pH et couple acide/base

Le pH d'une solution aqueuse diluée est $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$, la concentration étant en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Inversement, $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}$.

Un acide de Brønsted cède un proton $\mathrm{H^+}$; une base en capte un. Un acide et la base obtenue forment un couple, noté acide/base.

Remarque : Rappel : constante d'équilibre

À l'équation d'une réaction est associée une constante d'équilibre K, sans unité. Elle ne dépend que de la température.

Appliquons ces rappels à l'eau pure. La mesure $\mathrm{pH} = 7{,}0$ donne :

$$\begin{aligned}[\mathrm{H_3O^+}] &= 10^{-7{,}0} \\ &= 1{,}0 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

Chaque ion oxonium formé s'accompagne d'un ion hydroxyde : $[\mathrm{HO^-}] = [\mathrm{H_3O^+}]$. Le produit des deux concentrations vaut donc $1{,}0 \times 10^{-14}$.

Autoprotolyse et produit ionique

Définition : Autoprotolyse de l'eau et produit ionique

L'eau pure contient en très faible quantité des ions oxonium et des ions hydroxyde, formés par la réaction de l'eau sur elle-même, appelée **autoprotolyse de l'eau** :

$$\begin{aligned}&2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \\ &\rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + \mathrm{HO^-_{(aq)}}\end{aligned}$$

Le **produit ionique de l'eau** K_e est la constante d'équilibre associée à cette équation. Dans toute solution aqueuse diluée à l'équilibre :

$$K_e = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} \cdot [\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}$$

les concentrations étant exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et K_e étant sans unité. On pose $\mathrm{p}K_e = -\log K_e$. K_e ne dépend que de la température ; à $25\,^\circ\mathrm{C}$, $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ et $\mathrm{p}K_e = 14{,}0$.

Exemple : ions hydroxyde d'une solution acide

Une solution d'acide chlorhydrique a $[\mathrm{H_3O^+}] = 2{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Par le produit ionique :

$$\begin{aligned}[\mathrm{HO^-}] &= \frac{K_e}{[\mathrm{H_3O^+}]} \\ &= \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{2{,}0 \times 10^{-4}} \\ &= 5{,}0 \times 10^{-11}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

Les ions hydroxyde sont présents, mais en quantité infime.

Vérifie : Le produit ionique à 25 °C

Une solution a $[\mathrm{HO^-}] = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Que vaut $[\mathrm{H_3O^+}]$?

A. $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Faux.

Non. Les deux concentrations ne sont égales que dans une solution neutre.

B. $1{,}0 \times 10^{-11}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Juste.

Oui : $\dfrac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}0 \times 10^{-3}} = 1{,}0 \times 10^{-11}$.

C. $1{,}0 \times 10^{-17}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Faux.

Non. On divise K_e par $[\mathrm{HO^-}]$: les exposants se soustraient.

D. $11\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Faux.

Non. Une concentration aussi grande n'existe pas en solution diluée.

Correction

Par le produit ionique, $[\mathrm{H_3O^+}] = \dfrac{K_e}{[\mathrm{HO^-}]}$, soit $1{,}0 \times 10^{-11}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Nature d'une solution

Trois solutions sont mesurées à $25\,^\circ\mathrm{C}$: de l'acide chlorhydrique ($\mathrm{pH} = 3{,}4$), de l'eau pure ($\mathrm{pH} = 7{,}0$) et une solution d'hydroxyde de sodium ($\mathrm{pH} = 11{,}2$).

Le pH les range en trois familles. **Pourquoi est-ce vrai ?** Tout se joue dans la comparaison de $[\mathrm{H_3O^+}]$ et de $[\mathrm{HO^-}]$, que le produit ionique relie.

Propriété : Nature d'une solution selon son pH

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, une solution aqueuse est :

- **neutre** si $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{HO^-}]$, c'est-à-dire si $\mathrm{pH} = 7$;
- **acide** si $[\mathrm{H_3O^+}] > [\mathrm{HO^-}]$, c'est-à-dire si $\mathrm{pH} < 7$;
- **basique** si $[\mathrm{H_3O^+}] < [\mathrm{HO^-}]$, c'est-à-dire si $\mathrm{pH} > 7$.

À une autre température, la valeur qui sépare ces domaines est $\dfrac{\mathrm{p}K_e}{2}$.

Démonstration

Étape 1. Par la définition du pH, $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$. Par le produit ionique de l'eau, $[\mathrm{HO^-}] = \dfrac{K_e}{[\mathrm{H_3O^+}]}$.

Étape 2. Les deux concentrations sont strictement positives : $[\mathrm{H_3O^+}] > [\mathrm{HO^-}]$ équivaut à $[\mathrm{H_3O^+}]^2 > K_e$, soit à $[\mathrm{H_3O^+}] > \sqrt{K_e}$.

Étape 3. Le logarithme décimal est strictement croissant : $[\mathrm{H_3O^+}] > \sqrt{K_e}$ équivaut à $\log[\mathrm{H_3O^+}] > \frac{1}{2}\log K_e$, soit, en changeant les signes, à $\mathrm{pH} < \dfrac{\mathrm{p}K_e}{2}$. L'égalité et l'inégalité inverse se traitent de la même façon.

Étape 4. À $25\,^\circ\mathrm{C}$, $\mathrm{p}K_e = 14$, donc $\dfrac{\mathrm{p}K_e}{2} = 7$.

À retenir : Ce qui fixe la frontière entre acide, neutre et basique

La frontière correspond à $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{HO^-}]$, soit $[\mathrm{H_3O^+}]^2 = K_e$. Le logarithme est croissant : comparer les concentrations revient à comparer le pH à $\dfrac{\mathrm{p}K_e}{2}$.

Vérifie : Comparer les deux concentrations

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, une solution a $\mathrm{pH} = 8{,}3$. Quelle affirmation est juste ?

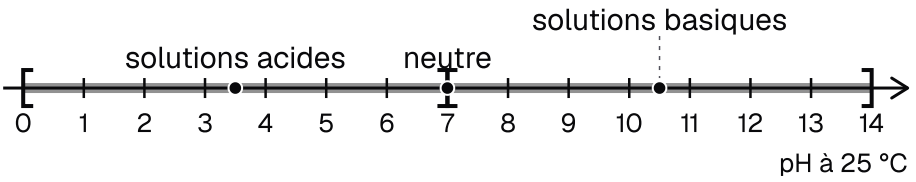
A. $[\mathrm{H_3O^+}] > [\mathrm{HO^-}]$
Faux.
Non. Ce serait le cas d'une solution acide, de pH inférieur à 7.

B. $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{HO^-}]$
Faux.
Non. L'égalité correspond à $\mathrm{pH} = 7$ exactement.

C. $[\mathrm{H_3O^+}] < [\mathrm{HO^-}]$
Juste.
Oui : $\mathrm{pH} > 7$, la solution est basique.

Correction
Le pH dépasse 7 : la solution est basique, donc $[\mathrm{H_3O^+}] < [\mathrm{HO^-}]$.

L'échelle de pH



Échelle de pH à 25 °C : solutions acides en dessous de 7, neutres à 7, basiques au-dessus de 7.

Exemple : nature d'une solution à 25 °C

Une solution a $\mathrm{pH} = 7{,}6$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Comme $7{,}6 > 7$, elle est basique : $[\mathrm{H_3O^+}] < 1{,}0 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{HO^-}] > 1{,}0 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

À une autre température, K_e change : la frontière reste $\dfrac{\mathrm{p}K_e}{2}$, mais elle ne vaut plus 7.

À toi : Nature d'une solution sans calculer son pH

Une solution a $[\mathrm{H_3O^+}] = 5{,}0 \times 10^{-9}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Calcule $[\mathrm{HO^-}]$, puis dis si la solution est acide, neutre ou basique.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Utilise le produit ionique de l'eau à 25 °C.
Indice 2
$[\mathrm{HO^-}] = \dfrac{K_e}{[\mathrm{H_3O^+}]}$.
Indice 3
Point délicat : compare les deux concentrations entre elles, pas chacune à 7.

Réponse
Par le produit ionique :

$$[\mathrm{HO^-}] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{5{,}0 \times 10^{-9}} = 2{,}0 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

Conclusion. $[\mathrm{HO^-}] > [\mathrm{H_3O^+}]$: la solution est basique.

pH à partir des concentrations en ions

Du pH à la concentration et retour

Devine : Dix fois moins d'ions oxonium

On dilue dix fois une solution d'acide chlorhydrique : $[\mathrm{H_3O^+}]$ est divisée par 10. Comment varie le pH ?

A. Il diminue de 1.

Faux.

Non. Moins d'ions oxonium, c'est une solution moins acide : le pH monte.

B. Il est divisé par 10.

Faux.

Non. Le pH est un logarithme : une division de la concentration devient une addition.

C. Il augmente de 10.

Faux.

Non. Le facteur 10 correspond à une seule unité de pH.

D. Il augmente de 1.

Juste.

Oui : $-\log \dfrac{c}{10} = -\log c + 1$.

Correction

Avec $\log 10 = 1$, diviser $[\mathrm{H_3O^+}]$ par 10 augmente le pH de 1.

Décimales d'un pH. Un pH est un logarithme : sa partie entière situe seulement la puissance de dix. Ce sont ses décimales qui portent la précision.

Règle. Le nombre de chiffres significatifs d'une concentration fixe le nombre de décimales de son pH, et inversement.

Elle sert dans tout le chapitre, pour chaque passage entre un logarithme et une puissance de dix : un $\mathrm{p}K_A$ à deux décimales donne un K_A à deux chiffres significatifs, et une différence de deux $\mathrm{p}K_A$ donne de même une constante K à deux chiffres.

Exemple : pH d'une solution d'acide chlorhydrique

Une solution a $[\mathrm{H_3O^+}] = 4{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

$$\begin{aligned}\mathrm{pH} &= -\log(4{,}0 \times 10^{-3}) \\ &= 2{,}40\end{aligned}$$

Deux chiffres significatifs donnent deux décimales. Dans l'autre sens, une solution de $\mathrm{pH} = 3{,}40$ a $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-3{,}40} = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

pH d'une solution d'hydroxyde de sodium

Une solution d'hydroxyde de sodium à $5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ donne au pH-mètre $\mathrm{pH} = 11{,}7$. Ici, on connaît $[\mathrm{HO^-}]$, pas $[\mathrm{H_3O^+}]$.

La relation suivante donne le pH directement. **Pourquoi est-ce vrai ?** Il suffit d'exprimer $[\mathrm{H_3O^+}]$ à l'aide de $[\mathrm{HO^-}]$ par le produit ionique.

Propriété : pH et concentration des ions hydroxyde

Dans une solution aqueuse diluée à l'équilibre :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_e + \log[\mathrm{HO^-}]$$

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, $\mathrm{pH} = 14 + \log[\mathrm{HO^-}]$, et inversement $[\mathrm{HO^-}] = 10^{\mathrm{pH}-14}$, la concentration étant exprimée en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Démonstration

Étape 1. Par le produit ionique de l'eau, $[\mathrm{H_3O^+}] = \dfrac{K_e}{[\mathrm{HO^-}]}$.

Étape 2. Le logarithme d'un quotient est la différence des logarithmes : $\log[\mathrm{H_3O^+}] = \log K_e - \log[\mathrm{HO^-}]$.

Étape 3. Par la définition du pH et celle de $\mathrm{p}K_e$: $\mathrm{pH} = -\log K_e + \log[\mathrm{HO^-}] = \mathrm{p}K_e + \log[\mathrm{HO^-}]$.

Étape 4. Pour tout réel y, $\log x = y$ équivaut à $x = 10^y$: à $25\,^\circ\mathrm{C}$, $\log[\mathrm{HO^-}] = \mathrm{pH} - 14$ donne $[\mathrm{HO^-}] = 10^{\mathrm{pH}-14}$.

À retenir : Du produit ionique au pH d'une solution basique

On remplace $[\mathrm{H_3O^+}]$ par $\dfrac{K_e}{[\mathrm{HO^-}]}$ dans la définition du pH. Le logarithme du quotient fait apparaître $\mathrm{p}K_e$.

Vérifie : Le pH d'une solution basique

Une solution a $[\mathrm{HO^-}] = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Son pH s'écrit :

A. $12{,}00$

Juste.
Oui : $14{,}0 + \log(1{,}0 \times 10^{-2}) = 12{,}00$, avec deux décimales.

B. $12{,}0$

Faux.
Non. La valeur est juste, mais deux chiffres significatifs exigent deux décimales.

C. $2{,}00$

Faux.
Non. C'est $-\log[\mathrm{HO^-}]$, et non le pH.

D. $-2{,}00$

Faux.

> Non. C'est le logarithme de la concentration, sans le terme $14{,}0$.
>
> **Correction**
> $\mathrm{pH} = 14{,}0 + \log(1{,}0 \times 10^{-2}) = 12{,}00$: la donnée a deux chiffres significatifs, le pH deux décimales.

Exemple : pH de la solution d'hydroxyde de sodium

Avec $[\mathrm{HO^-}] = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$:

$$\begin{aligned}\mathrm{pH} &= \mathrm{p}K_e + \log[\mathrm{HO^-}] \\ &= 14{,}0 + \log(5{,}0 \times 10^{-3}) \\ &= 11{,}70\end{aligned}$$

Le pH-mètre affichait $11{,}7$: le calcul et la mesure concordent.

Méthode et décimales

Méthode : passer d'une concentration en ions au pH, et retour

1. **Repérer** l'ion dont la concentration est connue, $[\mathrm{H_3O^+}]$ ou $[\mathrm{HO^-}]$, exprimée en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.
2. **Appliquer** $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$; si l'on connaît $[\mathrm{HO^-}]$, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_e + \log[\mathrm{HO^-}]$.
3. **Remonter** du pH aux ions : $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}$ et, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, $[\mathrm{HO^-}] = 10^{\mathrm{pH}-14}$.
4. **Arrondir** selon la règle des décimales vue plus haut.
5. **Situer** la solution à $25\,^\circ\mathrm{C}$: acide si son pH est sous 7, basique s'il le dépasse.

Attention : les décimales d'un pH

✗ « $[\mathrm{H_3O^+}] = 3{,}2 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, donc $\mathrm{pH} = 2{,}5$. »

✓ Deux chiffres significatifs dans la concentration imposent deux chiffres après la virgule : $\mathrm{pH} = 2{,}49$, écrit sans unité.

Acide fort et acide faible

On mesure deux solutions de même concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

- Acide chlorhydrique : $\mathrm{pH} = 2{,}00$, donc $[\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Toute la quantité apportée a réagi avec l'eau.
- Acide éthanoïque : $\mathrm{pH} = 3{,}40$, donc $[\mathrm{H_3O^+}] = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, bien moins que C.

Le premier acide réagit totalement avec l'eau, le second partiellement.

Attention : concentration apportée et ions oxonium

✗ « Solution d'acide éthanoïque à $1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, donc $\mathrm{pH} = 2{,}00$. »

✓ L'acide éthanoïque ne réagit qu'en partie avec l'eau : $[\mathrm{H_3O^+}]$ reste inférieure à C. Prendre $\mathrm{pH} = -\log C$ n'est permis que si l'acide réagit totalement, comme l'acide chlorhydrique.

À toi : pH d'une solution d'hydroxyde de sodium

Une solution d'hydroxyde de sodium a $[\mathrm{HO^-}] = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Calcule son pH, puis $[\mathrm{H_3O^+}]$.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Utilise $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_e + \log[\mathrm{HO^-}]$.
Indice 2
Puis $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}$.
Indice 3
Point délicat : deux chiffres significatifs dans la donnée, donc deux décimales au pH.

Réponse
pH.

$$\begin{aligned}\mathrm{pH} &= 14{,}0 \\ &\quad + \log(2{,}0 \times 10^{-3}) \\ &= 11{,}30\end{aligned}$$

Ions oxonium. $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-11{,}30} = 5{,}0 \times 10^{-12}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Conclusion. $\mathrm{pH} = 11{,}30$: la solution est basique.

Constante d'acidité d'un couple

pH d'une solution d'acide éthanoïque

Devine : Le quotient à l'équilibre et la dilution

On mesure le pH de deux solutions d'acide éthanoïque, l'une dix fois plus diluée que l'autre. On calcule à l'équilibre $\dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}] \cdot [\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$. Ce rapport :

A. est dix fois plus petit pour la plus diluée.
Faux.
Non. La dilution change chaque concentration, pas la constante d'équilibre.

B. a la même valeur pour les deux solutions.
Juste.

Oui. C'est une constante d'équilibre : elle ne dépend que de la température.

C. est dix fois plus grand pour la plus diluée.

Faux.

Non. Ce rapport est le quotient de réaction à l'équilibre : il ne dépend pas de la dilution.

D. dépend du volume prélevé.

Faux.

Non. Il ne fait intervenir que des concentrations.

Correction

Ce rapport est le quotient de réaction à l'équilibre, donc la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau. Il a la même valeur dans les deux solutions.

On prépare $V = 50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. La réaction de l'acide avec l'eau s'écrit :

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, le pH-mètre indique $\mathrm{pH} = 3{,}40$, d'où $[\mathrm{H_3O^+}] = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Remarque : Rappel : taux d'avancement final

Le taux d'avancement final est $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$. Il vaut 1 pour une transformation totale et reste inférieur à 1 pour une transformation limitée.

Tableau d'avancement

La quantité d'acide apportée est $n_0 = C \cdot V = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$. Quantités en mol :

État	$\mathrm{CH_3COOH}$	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{CH_3COO^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	$5{,}0 \times 10^{-4}$	excès	0	0
final	$5{,}0 \times 10^{-4} - x_f$	excès	x_f	x_f

L'ion oxonium formé par l'eau seule est négligé.

Exemple : taux d'avancement final de la réaction

La mesure donne l'avancement final :

$$\begin{aligned} x_f &= [\mathrm{H_3O^+}] \cdot V \\ &= 4{,}0 \times 10^{-4} \times 50{,}0 \times 10^{-3} \\ &= 2{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

L'acide serait limitant pour une réaction totale : $x_{\max} = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}$. Donc $\tau = \dfrac{2{,}0 \times 10^{-5}}{5{,}0 \times 10^{-4}} = 4{,}0 \times 10^{-2}$, soit $4{,}0\,\%$. La réaction est très limitée.

La constante d'acidité

Définition : Constante d'acidité d'un couple acide/base

La réaction d'un acide AH avec l'eau s'écrit :

$$\mathrm{AH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

La **constante d'acidité** K_A du couple $\mathrm{AH/A^-}$ est la constante d'équilibre associée à cette équation :

$$K_A = \frac{[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} \cdot [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{AH}]_{\text{éq}}}$$

L'eau, solvant, n'apparaît pas dans l'expression. K_A ne dépend que de la température. On pose $\mathrm{p}K_A = -\log K_A$, soit $K_A = 10^{-\mathrm{p}K_A}$. Pour un couple écrit $\mathrm{BH^+/B}$, la définition est la même, l'acide étant $\mathrm{BH^+}$.

Exemple : constante d'acidité du couple de l'acide éthanoïque

À l'équilibre, $[\mathrm{CH_3COO^-}] = [\mathrm{H_3O^+}] = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{CH_3COOH}] = C - [\mathrm{H_3O^+}] = 9{,}6 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{(4{,}0 \times 10^{-4})^2}{9{,}6 \times 10^{-3}} \\ &= 1{,}7 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Calculé sans arrondir K_A, $\mathrm{p}K_A = -\log K_A = 4{,}78$. Les tables donnent $4{,}76$ pour ce couple à $25\,^\circ\mathrm{C}$: l'écart vient de la précision du pH mesuré.

Vérifie : Du pKA à la constante d'acidité

Le couple $\mathrm{HCOOH/HCOO^-}$ a $\mathrm{p}K_A = 3{,}75$. Que vaut K_A ?

A. $5{,}6 \times 10^{3}$

Faux.

Non. C'est $10^{3{,}75}$: le signe de l'exposant est oublié.

B. $-0{,}57$

Faux.

Non. C'est $-\log 3{,}75$, sans rapport avec K_A.

C. $1{,}8 \times 10^{-4}$

Juste.

Oui : $K_A = 10^{-3{,}75} = 1{,}8 \times 10^{-4}$, à deux chiffres significatifs comme le $\mathrm{p}K_A$ a deux décimales.

D. $3{,}75 \times 10^{-3}$

Faux.

Non. $K_A = 10^{-\mathrm{p}K_A}$: le $\mathrm{p}K_A$ est un exposant.

Correction

$K_A = 10^{-\mathrm{p}K_A} = 10^{-3{,}75} = 1{,}8 \times 10^{-4}$.

pH et rapport des deux formes

On dissout un peu d'éthanoate de sodium dans la solution d'acide éthanoïque : le pH monte. Le pH dépend donc du rapport des deux formes du couple.

Pourquoi est-ce vrai ? Prendre le logarithme de la définition de K_A fait apparaître ce rapport.

Propriété : Relation entre le pH et le pKA d'un couple

Pour un couple AH/A^- présent dans une solution aqueuse à l'équilibre :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]}$$

Démonstration

Étape 1. Par la définition de la constante d'acidité, $[\mathrm{H_3O^+}] = K_A \cdot \dfrac{[\mathrm{AH}]}{[\mathrm{A}^-]}$.

Étape 2. Le logarithme d'un produit est la somme des logarithmes : $\log[\mathrm{H_3O^+}] = \log K_A + \log \dfrac{[\mathrm{AH}]}{[\mathrm{A}^-]}$.

Étape 3. En changeant les signes, avec $\log \dfrac{1}{x} = -\log x$: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A - \log \dfrac{[\mathrm{AH}]}{[\mathrm{A}^-]} = \mathrm{p}K_A + \log \dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]}$.

À retenir : D'où vient la relation entre pH et pKA

On isole $[\mathrm{H_3O^+}]$ dans K_A, puis on prend $-\log$. Le produit devient une somme ; le rapport s'inverse quand on change de signe.

Vérifie : Deux formes en même quantité

Une solution contient le couple $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$ ($\mathrm{p}K_A = 4{,}76$) avec $[\mathrm{CH_3COO^-}] = [\mathrm{CH_3COOH}]$. Son pH vaut :

A. 0

Faux.

Non. C'est $\log 1$, qu'il faut ajouter au $\mathrm{p}K_A$.

B. $9{,}52$

Faux.

Non. Le $\mathrm{p}K_A$ n'est pas doublé : on lui ajoute $\log 1 = 0$.

C. $2{,}38$

Faux.

Non. Rien dans la relation ne divise le $\mathrm{p}K_A$ par deux.

D. $4{,}76$

Juste.

Oui : $\log 1 = 0$, donc $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$.

Correction

$\mathrm{pH} = 4{,}76 + \log 1 = 4{,}76$.

Exemple : pH d'un mélange d'acide éthanoïque et d'ion éthanoate

Une solution a $[\mathrm{CH_3COOH}] = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{CH_3COO^-}] = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$:

$$\begin{aligned}\mathrm{pH} &= 4{,}76 + \log\frac{5{,}0\times10^{-3}}{1{,}0\times10^{-2}}\\ &= 4{,}76 + \log 0{,}50\\ &= 4{,}46\end{aligned}$$

La forme acide est la plus abondante : le pH est inférieur au $\mathrm{p}K_A$.

Écrire une constante d'acidité

Méthode : établir l'expression d'une constante d'acidité

1. **Poser** l'équation : l'acide du couple cède un proton à l'eau, avec $\rightleftharpoons$.
2. **Placer** au numérateur les concentrations des produits, au dénominateur celles des réactifs, toutes prises à l'équilibre.
3. **Laisser de côté** l'eau : solvant, elle ne figure pas dans le quotient.
4. **Convertir** au besoin : $\mathrm{p}K_A = -\log K_A$ et, en sens inverse, $K_A = 10^{-\mathrm{p}K_A}$.

À toi : Constante d'acidité mesurée à une concentration plus faible

Une solution d'acide éthanoïque de concentration apportée $C = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a $\text{pH} = 3{,}91$ à $25\,^{\circ}\text{C}$. Calcule $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, puis K_A et $\text{p}K_A$.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$, et $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$.
Indice 2
$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+]$.
Indice 3
Point délicat : la concentration de l'acide à l'équilibre n'est pas la concentration apportée.

Réponse
Concentrations. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-3{,}91} = 1{,}2 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1{,}0 \times 10^{-3} - 1{,}2 \times 10^{-4} = 8{,}8 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Constante d'acidité. Le calcul est mené avec $10^{-3{,}91}$ non arrondi, pour ne pas cumuler les arrondis :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1{,}7 \times 10^{-5}$$

Conclusion. $\text{p}K_A = -\log K_A = 4{,}76$: la même constante qu'à la concentration dix fois plus grande, aux erreurs de mesure près.

Comparer la force des acides et des bases

Deux acides à la même concentration

Devine : L'acide qui réagit le plus

Deux solutions d'acides ont la même concentration apportée $1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH-mètre indique $2{,}90$ pour l'acide méthanoïque et $3{,}40$ pour l'acide éthanoïque. Quel acide réagit le plus avec l'eau ?

A. L'acide méthanoïque.

Juste.
Oui. Son pH est plus petit : il a formé plus d'ions oxonium.

B. L'acide éthanoïque.

Faux.
Non. Un pH plus grand signale moins d'ions oxonium formés.

C. Les deux autant.

Faux.

Non. Les pH diffèrent, donc les quantités d'ions oxonium aussi.

D. On ne peut pas le savoir sans les K_A.

Faux.

Non. À même concentration, les pH suffisent à comparer.

Correction

L'acide méthanoïque donne le plus petit pH : à concentration égale, il a formé le plus d'ions oxonium.

Le volume se simplifie dans $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$, d'où $\tau = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]}{C}$.

- Acide méthanoïque : $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-2{,}90} = 1{,}3 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, donc $\tau = 0{,}13$, soit $13\,\%$.
- Acide éthanoïque : $[\mathrm{H_3O^+}] = 4{,}0 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, donc $\tau = 4{,}0\,\%$.

L'acide méthanoïque réagit environ trois fois plus avec l'eau. Son couple a aussi le plus grand K_A.

Force et constante d'acidité

Propriété : Force des acides et des bases

À la même concentration apportée et à la même température :

- un acide est d'autant plus **fort** que la constante d'acidité K_A de son couple est grande, c'est-à-dire que son $\mathrm{p}K_A$ est petit : le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand et le pH de sa solution plus petit ;
- une base est d'autant plus **forte** que la constante d'acidité K_A de son couple est petite, c'est-à-dire que son $\mathrm{p}K_A$ est grand.

Un acide fort, comme une base forte, réagit totalement avec l'eau. À $25\,^\circ\mathrm{C}$, on associe aux couples de l'eau $\mathrm{p}K_A = 0$ pour $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$ et $\mathrm{p}K_A = 14$ pour $\mathrm{H_2O/HO^-}$.

Démonstration

Idée de la preuve. Pour une solution d'acide AH de concentration apportée C, le tableau d'avancement de la réaction avec l'eau donne, l'autoprotolyse de l'eau étant négligée, $[\mathrm{A^-}] = [\mathrm{H_3O^+}] = \tau C$ et $[\mathrm{AH}] = (1-\tau)C$, d'où $K_A = \dfrac{\tau^2 C}{1-\tau}$. À C fixée, cette expression croît strictement avec τ sur $]0;1[$: un K_A plus grand correspond à un τ plus grand, donc à une concentration $[\mathrm{H_3O^+}] = \tau C$ plus grande et à un pH plus petit. L'étude du sens de variation et le cas des bases, analogue, sont omis.

Remarque : Sens de variation et cas des bases

Le sens de variation de $\dfrac{\tau^2 C}{1-\tau}$ est seulement affirmé : le numérateur croît avec τ et le dénominateur, positif, décroît, ce qui suffit à conclure. Le cas des bases, analogue, n'est pas rédigé ici.

Exemple : classer deux acides et deux bases

À $25\,^\circ\mathrm{C}$:

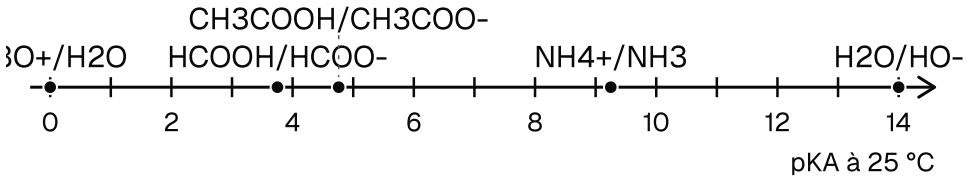
- $\mathrm{HCOOH/HCOO^-}$: $\mathrm{p}K_A = 3{,}75$, $K_A = 1{,}8 \times 10^{-4}$;
- $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$: $\mathrm{p}K_A = 4{,}76$, $K_A = 1{,}7 \times 10^{-5}$.

L'acide méthanoïque a le plus grand K_A : c'est l'acide le plus fort, comme les mesures l'ont montré. L'ion éthanoate, de plus grand $\mathrm{p}K_A$, est une base plus forte que l'ion méthanoate.

Les couples de l'eau sur l'axe des pKA

L'eau est acide dans le couple $\mathrm{H_2O/HO^-}$ et base dans le couple $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$. À $25\,^\circ\mathrm{C}$, on leur associe $\mathrm{p}K_A = 14$ et $\mathrm{p}K_A = 0$.

L'acide chlorhydrique réagit totalement avec l'eau : dans sa solution, l'acide le plus fort présent est $\mathrm{H_3O^+}$. De même, la base la plus forte en solution aqueuse est $\mathrm{HO^-}$. L'axe ci-dessous range les couples du chapitre.



Couples rangés par pKA croissant à 25 °C : acides de plus en plus faibles vers la droite, bases de plus en plus fortes.

Vérifie : La base la plus forte

Parmi les bases $\mathrm{HCOO^-}$, $\mathrm{CH_3COO^-}$ et $\mathrm{NH_3}$, laquelle est la plus forte ?

A. $\mathrm{NH_3}$

Juste.

Oui. Son couple a le plus grand $\mathrm{p}K_A$, $9{,}25$.

B. $\mathrm{HCOO^-}$

Faux.

Non. Son couple a le plus petit $\mathrm{p}K_A$, $3{,}75$: c'est la plus faible des trois.

C. $\mathrm{CH_3COO^-}$

Faux.

Non. Son couple, de $\mathrm{p}K_A$ égal à $4{,}76$, se place entre les deux autres.

Correction
Plus le $\mathrm{p}K_A$ d'un couple est grand, plus sa base est forte : $\mathrm{NH_3}$ l'emporte, avec $9{,}25$.

Comparer deux acides ou deux bases

Méthode : classer deux acides ou deux bases selon leur force

1. **S'assurer** que la comparaison porte sur des solutions de même concentration apportée, prises à une même température.
2. **Comparer** les $\mathrm{p}K_A$ des couples : un petit $\mathrm{p}K_A$ signale un acide fort, un grand $\mathrm{p}K_A$ une base forte.
3. **Sans** $\mathrm{p}K_A$, s'appuyer sur les pH mesurés ou sur les taux d'avancement finals des réactions avec l'eau.
4. **Rédiger** la conclusion en citant la grandeur sur laquelle repose la comparaison.

Attention : KA et pKA varient en sens contraires

✗ « L'acide méthanoïque a le plus petit $\mathrm{p}K_A$, donc c'est l'acide le plus faible. »

✓ Un petit $\mathrm{p}K_A$ va avec un grand K_A : l'acide méthanoïque est le plus fort des deux.

Trouve l'erreur : Base la plus forte déduite des KA

Un élève écrit : « $K_A(\mathrm{HCOOH}) = 1{,}8 \times 10^{-4}$ et $K_A(\mathrm{CH_3COOH}) = 1{,}7 \times 10^{-5}$, donc l'ion méthanoate est la base la plus forte. » Où est l'erreur ?

A. Les valeurs de K_A sont fausses.
Faux.
Non. Elles valent bien $10^{-3{,}75}$ et $10^{-4{,}76}$.

B. On ne peut pas comparer des bases avec des K_A.
Faux.
Non. Le K_A du couple sert aussi à comparer les bases.

C. La base la plus forte est celle du plus petit K_A : l'ion éthanoate.
Juste.
Oui. Une base forte a un acide conjugué faible, donc un petit K_A.

D. Il n'y a pas d'erreur.
Faux.
Non. L'ordre des bases est l'inverse de celui des acides.

Correction
L'acide méthanoïque est le plus fort ; sa base conjuguée est donc la plus faible. La base la plus forte est l'ion éthanoate, de plus petit K_A.

À toi : Ranger trois couples

Le couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$ a $\mathrm{p}K_A = 9{,}25$. Calcule son K_A. Range ensuite HCOOH, $\mathrm{CH_3COOH}$ et $\mathrm{NH_4^+}$ par force croissante.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
$K_A = 10^{-\mathrm{p}K_A}$.
Indice 2
Un acide est d'autant plus fort que son $\mathrm{p}K_A$ est petit.
Indice 3
Point délicat : force croissante, donc du plus grand $\mathrm{p}K_A$ au plus petit.

Réponse
Constante d'acidité. $K_A = 10^{-9{,}25} = 5{,}6 \times 10^{-10}$.

Classement. Les $\mathrm{p}K_A$ valent $9{,}25$, $4{,}76$ et $3{,}75$. Par force croissante : $\mathrm{NH_4^+}$, puis $\mathrm{CH_3COOH}$, puis HCOOH.

Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

Mélanger deux couples

Devine : L'acide méthanoïque et l'ammoniac

On mélange des quantités égales d'acide méthanoïque ($\mathrm{p}K_A = 3{,}75$) et d'ammoniac ($\mathrm{p}K_A = 9{,}25$ pour $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$). Que prévois-tu pour leur réaction ?

A. Elle est très limitée.
Faux.
Non. L'acide méthanoïque est plus fort que $\mathrm{NH_4^+}$, et l'ammoniac est une base plus forte que $\mathrm{HCOO^-}$.

B. Elle n'a pas lieu.
Faux.
Non. Un acide et une base de deux couples différents réagissent.

C. Elle s'arrête à la moitié.
Faux.
Non. Rien n'impose un avancement d'une moitié.

D. Elle est pratiquement totale.

Juste.

Oui. L'acide le plus fort réagit sur la base la plus forte.

Correction

La réaction est pratiquement totale ; la constante d'équilibre va le confirmer.

L'équation de la réaction est :

$$\mathrm{HCOOH_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons HCOO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}}$$

Le pH-mètre indique $6{,}50$ dans le mélange, loin des deux $\mathrm{p}K_A$. Pour juger l'avancement, il faut la constante d'équilibre.

Remarque : Rappel : quotient de réaction

Pour $a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \rightleftharpoons c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D}$ en solution, $Q_r = \dfrac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, l'eau solvant étant exclue. À l'équilibre, Q_r prend la valeur K.

Constante et constantes d'acidité

Les deux couples sont dans la même solution : un seul $[\mathrm{H_3O^+}]$ leur est commun.

Pourquoi est-ce vrai ? Faire apparaître ce $[\mathrm{H_3O^+}]$ commun dans le quotient suffit à retrouver les deux constantes d'acidité.

Propriété : Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

La réaction entre l'acide $\mathrm{A_1H}$ du couple $\mathrm{A_1H/A_1^-}$ et la base $\mathrm{A_2^-}$ du couple $\mathrm{A_2H/A_2^-}$ s'écrit :

$$\mathrm{A_1H_{(aq)} + A_2^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons A_1^-{}_{(aq)} + A_2H_{(aq)}}$$

Sa constante d'équilibre s'exprime avec les constantes d'acidité des deux couples :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$$

Démonstration

Étape 1. Par la définition de la constante d'équilibre (quotient de réaction à l'équilibre) :

$$K = \frac{[\mathrm{A_1^-}] \cdot [\mathrm{A_2H}]}{[\mathrm{A_1H}] \cdot [\mathrm{A_2^-}]}$$

Étape 2. On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[\mathrm{H_3O^+}]$, non nul, et on regroupe :

$$K = \frac{[\mathrm{A_1^-}][\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{A_1H}]} \times \frac{[\mathrm{A_2H}]}{[\mathrm{A_2^-}][\mathrm{H_3O^+}]}$$

Étape 3. Par la définition de la constante d'acidité, le premier facteur est K_{A1} et le second est $\dfrac{1}{K_{A2}}$: $K = \dfrac{K_{A1}}{K_{A2}}$.

Étape 4. Avec $K_A = 10^{-\mathrm{p}K_A}$: $K = \dfrac{10^{-\mathrm{p}K_{A1}}}{10^{-\mathrm{p}K_{A2}}} = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$.

À retenir : Pourquoi K s'écrit avec les deux constantes d'acidité

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[\mathrm{H_3O^+}]$. Le quotient se coupe alors en K_{A1} et en l'inverse de K_{A2}.

Vérifie : L'exposant de la constante

Pour la réaction de l'acide méthanoïque ($\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}75$) sur l'ammoniac ($\mathrm{p}K_{A2} = 9{,}25$), l'exposant de 10 dans K vaut :

A. $5{,}50$

Juste.
Oui : $\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1} = 9{,}25 - 3{,}75 = 5{,}50$.

B. $-5{,}50$

Faux.
Non. Les indices sont inversés : on obtiendrait la constante de la réaction inverse.

C. $13{,}00$

Faux.
Non. Les $\mathrm{p}K_A$ se soustraient, ils ne s'ajoutent pas.

D. $34{,}69$

Faux.
Non. Le quotient des K_A donne une différence d'exposants, pas un produit.

Correction
$K = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}} = 10^{5{,}50}$.

Exemple : constante de la réaction de l'acide méthanoïque sur l'ammoniac

$$\begin{aligned} K &= 10^{\,9{,}25 - 3{,}75} \\ &= 10^{5{,}50} \\ &= 3{,}2 \times 10^{5} \end{aligned}$$

K dépasse 10^4 : la réaction est pratiquement totale. Il reste très peu d'acide méthanoïque et d'ammoniac, ce que confirmera le diagramme de prédominance de la section suivante.

Réaction totale ou limitée

Méthode : calculer la constante d'une réaction entre deux couples

1. **Identifier** l'acide qui réagit et la base qui capte son proton, puis poser l'équation.
2. **Numéroter** 1 le couple de cet acide et 2 le couple de la base.
3. **Calculer** $K = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$.
4. **Juger** : une constante supérieure à 10^4 signale une réaction pratiquement totale ; plus K est petite, moins la réaction avance.

Exemple : une réaction limitée

L'acide éthanoïque réagit sur l'ion méthanoate :

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)}} + \mathrm{HCOO^-_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}} + \mathrm{HCOOH_{(aq)}}$$

Ici $\mathrm{p}K_{A1} = 4{,}76$ et $\mathrm{p}K_{A2} = 3{,}75$, donc $K = 10^{\,3{,}75 - 4{,}76} = 9{,}8 \times 10^{-2}$. La réaction est limitée ($K < 1$).

Attention : l'ordre des indices

✗ « $K = 10^{\,\mathrm{p}K_{A1} - \mathrm{p}K_{A2}}$ », avec l'acide qui réagit dans le couple 1.

✓ $K = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$. Inverser les indices donne $\dfrac{1}{K}$, la constante de la réaction inverse.

À toi : Acide éthanoïque et ammoniac

Écris l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque ($\mathrm{p}K_A = 4{,}76$) sur l'ammoniac ($\mathrm{p}K_A = 9{,}25$). Calcule sa constante d'équilibre et dis si elle est pratiquement totale.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
L'acide qui réagit est l'acide éthanoïque : son couple est le couple 1.
Indice 2
$K = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$.
Indice 3
Point délicat : compare K à 10^4, pas à 1.

Réponse

Équation.

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3\,(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}}$$

Constante. $K = 10^{9{,}25-4{,}76} = 10^{4{,}49} = 3{,}1 \times 10^4$.

Conclusion. $K > 10^4$: la réaction est pratiquement totale.

Diagramme de prédominance et indicateurs colorés

Forme majoritaire d'un couple selon le pH

Devine : La forme majoritaire à pH 3,0

Une solution contient le couple $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$ ($\mathrm{p}K_A = 4{,}76$) et a $\mathrm{pH} = 3{,}0$. Quelle forme est majoritaire ?

A. $\mathrm{CH_3COO^-}$

Faux.

Non. La forme basique l'emporte seulement au-dessus du $\mathrm{p}K_A$.

B. $\mathrm{CH_3COOH}$

Juste.

Oui. Le pH est inférieur au $\mathrm{p}K_A$: la forme acide l'emporte.

C. Les deux autant.

Faux.

Non. L'égalité n'a lieu qu'à $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$.

Correction

$3{,}0 < 4{,}76$: la forme acide $\mathrm{CH_3COOH}$ prédomine.

Ajoutons peu à peu de la soude à une solution d'acide éthanoïque, en suivant le pH. Le pH monte, et l'ion éthanoate remplace progressivement l'acide.

À partir de quel pH l'ion éthanoate devient-il majoritaire ? Dès que le pH dépasse le $\mathrm{p}K_A$. **Pourquoi est-ce vrai ?** Le signe de $\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_A$ est celui du logarithme du rapport des deux formes.

Domaines de prédominance

Propriété : Domaines de prédominance d'un couple

Pour un couple $\mathrm{AH/A^-}$ en solution aqueuse :

- si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la forme acide prédomine : $[\mathrm{AH}] > [\mathrm{A}^-]$;
- si $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, les deux formes ont la même concentration ;
- si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$, la forme basique prédomine : $[\mathrm{A}^-] > [\mathrm{AH}]$.

Le **diagramme de prédominance** résume ces cas sur un axe gradué en pH, partagé en deux domaines par la valeur $\mathrm{p}K_A$.

Démonstration

Étape 1. Par la relation entre le pH et le $\mathrm{p}K_A$ du couple : $\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_A = \log \dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]}$.

Étape 2. Le logarithme décimal est strictement croissant et $\log 1 = 0$: pour $x > 0$, $\log x < 0$ équivaut à $x < 1$, $\log x = 0$ à $x = 1$, $\log x > 0$ à $x > 1$.

Étape 3. Avec $x = \dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]}$: $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$ équivaut à $[\mathrm{A}^-] < [\mathrm{AH}]$; $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$ à $[\mathrm{A}^-] = [\mathrm{AH}]$; $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$ à $[\mathrm{A}^-] > [\mathrm{AH}]$.

À retenir : Comparer pH et pKA pour trouver la forme majoritaire

Le signe de $\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_A$ est celui de $\log \dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]}$. Ce logarithme est négatif quand le rapport est inférieur à 1, positif quand il le dépasse.

Vérifie : Le couple de l'ammoniac à pH 6,0

Une solution de $\mathrm{pH} = 6{,}0$ contient le couple $\mathrm{NH_4^+}/\mathrm{NH_3}$ ($\mathrm{p}K_A = 9{,}25$). Quelle espèce prédomine ?

A. $\mathrm{NH_3}$

Faux.

Non. L'ammoniac, forme basique, prédomine au-dessus de $9{,}25$.

B. Les deux autant.

Faux.

Non. Il faudrait que le pH soit égal à $9{,}25$.

C. $\mathrm{NH_4^+}$

Juste.

Oui. Le pH est inférieur au $\mathrm{p}K_A$: la forme acide du couple prédomine.

Correction

$6{,}0 < 9{,}25$: l'ion ammonium $\mathrm{NH_4^+}$ prédomine.

Exemple : couple de l'acide éthanoïque à pH 6,0

À $\mathrm{pH} = 6{,}0 > 4{,}76$, l'ion éthanoate prédomine. Le rapport des deux formes vaut :

$$\begin{aligned}\frac{[\mathrm{CH_3COO^-}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]} &= 10^{\,6{,}0-4{,}76} \\ &= 10^{1{,}24} \approx 17\end{aligned}$$

Il y a environ dix-sept ions éthanoate pour une molécule d'acide.

Le diagramme de l'acide éthanoïque

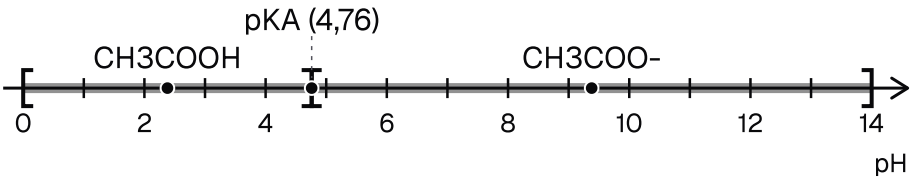


Diagramme de prédominance du couple CH3COOH/CH3COO- : la forme acide à gauche du pKA, la forme basique à droite.

Méthode : exploiter un diagramme de prédominance

1. **Reporter** le $\mathrm{p}K_A$ du couple sur un axe gradué en pH.
2. **Inscrire** la forme acide du côté des petits pH, la forme basique du côté des grands.
3. **Placer** le pH de la solution sur ce même axe.
4. **Conclure** sur l'espèce majoritaire ; pour un rapport chiffré, $\dfrac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{AH}]} = 10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A}$.

Un indicateur coloré est un couple

On verse quelques gouttes de bleu de bromothymol dans trois tubes :

- une solution d'acide chlorhydrique devient jaune ;
- de l'eau pure devient verte ;
- une solution d'hydroxyde de sodium devient bleue.

La teinte suit le pH. L'indicateur est lui-même un couple acide/base dont les deux formes n'ont pas la même couleur.

Définition : Indicateur coloré et zone de virage

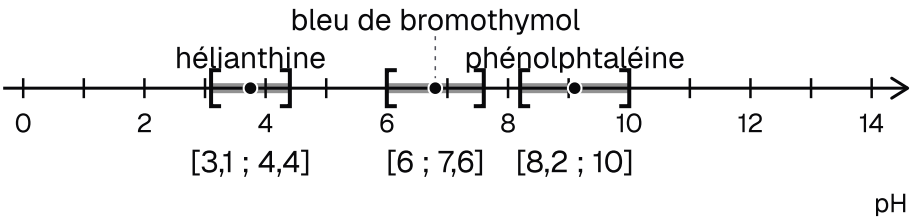
Un **indicateur coloré** acido-basique est un couple acide/base, noté $\mathrm{HInd}/\mathrm{Ind}^-$, dont la forme acide et la forme basique n'ont pas la même couleur. Sa **zone de virage** est l'intervalle de pH dans lequel aucune des deux teintes ne l'emporte nettement : elle encadre le $\mathrm{p}K_A$ du couple, approximativement de $\mathrm{p}K_A - 1$ à $\mathrm{p}K_A + 1$. Pour un pH inférieur à la zone de virage, la solution prend la teinte de la forme acide ; pour un pH supérieur, celle de la forme basique. La **teinte sensible** est observée dans la zone de virage.

Exemple : trois indicateurs du laboratoire

Indicateur	Forme acide	Zone de virage	Forme basique
hélianthine	rouge	de $3{,}1$ à $4{,}4$	jaune
bleu de bromothymol	jaune	de $6{,}0$ à $7{,}6$	bleu
phénolphtaléine	incolore	de $8{,}2$ à $10{,}0$	rose

À $\mathrm{pH} = 5{,}0$, l'hélianthine est jaune, le bleu de bromothymol jaune, la phénolphtaléine incolore.

Les zones de virage sur l'axe des pH



Zones de virage de l'hélianthine, du bleu de bromothymol et de la phénolphtaléine sur l'axe des pH.

Vérifie : La teinte du bleu de bromothymol

On ajoute du bleu de bromothymol à une solution de $\mathrm{pH} = 9{,}0$. Quelle teinte prend-elle ?

A. Jaune.
Faux.
Non. Le jaune est la teinte de la forme acide, sous la zone de virage.

B. Verte.
Faux.
Non. Le vert, teinte sensible, n'apparaît que dans la zone de virage.

C. Incolore.
Faux.

Non. C'est la phénolphtaléine qui a une forme incolore.

D. Bleue.

Juste.

Oui. Le pH dépasse la zone de virage : la forme basique, bleue, l'emporte.

Correction

$9{,}0 > 7{,}6$: la solution prend la teinte de la forme basique, bleue.

À toi : Prévoir des teintes

Une solution d'acide éthanoïque a $\mathrm{pH} = 3{,}8$. Quelle forme du couple prédomine ? Calcule $\dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$. Quelle teinte prennent l'hélianthine et la phénolphtaléine ?

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Compare le pH au $\mathrm{p}K_A = 4{,}76$.

Indice 2

Le rapport vaut $10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A}$.

Indice 3

Point délicat : 3,8 est dans la zone de virage de l'hélianthine.

Réponse

Prédominance. $3{,}8 < 4{,}76$: la forme acide $\mathrm{CH_3COOH}$ prédomine.

Rapport. $\dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]} = 10^{\,3{,}8-4{,}76} = 0{,}11.$

Teintes. $3{,}8$ est entre $3{,}1$ et $4{,}4$: l'hélianthine prend sa teinte sensible, orange. La phénolphtaléine reste incolore.

Diagramme de distribution des espèces

Pourcentage de chaque forme

Devine : La part de la forme basique au pKA

Pour un couple $\mathrm{AH/A^-}$, à $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, quel pourcentage du couple représente la forme basique ?

A. $50\,\%$

Juste.

Oui. Les deux formes ont alors la même concentration.

B. $0\,\%$

Faux.

Non. Les deux formes sont présentes à ce pH.

C. $100\,\%$

Faux.

Non. La forme basique ne devient très majoritaire que bien au-dessus du $\mathrm{p}K_A$.

D. $10\,\%$

Faux.

Non. Ce pourcentage correspond à un pH inférieur au $\mathrm{p}K_A$ d'une unité environ.

Correction

À $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, $[\mathrm{A}^-] = [\mathrm{AH}]$: chaque forme représente $50\,\%$ du couple.

On mesure le pH de mélanges d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium, de même concentration totale. Plus la part d'ion éthanoate est grande, plus le pH est élevé.

Pourquoi est-ce vrai ? Le rapport des deux formes s'exprime à l'aide du pH, et le pourcentage s'en déduit.

Le pourcentage en fonction du pH

Propriété : Pourcentages des deux formes d'un couple

Pour un couple AH/A^- en solution aqueuse, le pourcentage de la forme basique est :

$$\%\,\mathrm{A}^- = \frac{100}{1 + 10^{\,\mathrm{p}K_A - \mathrm{pH}}}$$

où $\%\,\mathrm{A}^- = 100 \cdot \dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}] + [\mathrm{A}^-]}$, et celui de la forme acide est $\%\,\mathrm{AH} = 100 - \%\,\mathrm{A}^-$. Le **diagramme de distribution** représente ces deux pourcentages en fonction du pH ; les deux courbes se coupent au point d'abscisse $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, où chaque forme représente $50\,\%$ du couple.

Démonstration

Étape 1. Par la relation entre le pH et le $\mathrm{p}K_A$ du couple, $\log \dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]} = \mathrm{pH} - \mathrm{p}K_A$, donc $\dfrac{[\mathrm{AH}]}{[\mathrm{A}^-]} = 10^{\,\mathrm{p}K_A - \mathrm{pH}}$.

Étape 2. On divise le numérateur et le dénominateur de $\%\,\mathrm{A}^-$ par $[\mathrm{A}^-]$, non nul : $\%\,\mathrm{A}^- = \dfrac{100}{1 + \frac{[\mathrm{AH}]}{[\mathrm{A}^-]}}$.

Étape 3. On remplace le rapport par sa valeur de l'étape 1, ce qui donne la formule annoncée. Pour $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, $10^0 = 1$ et $\%\,\mathrm{A}^- = \dfrac{100}{2} = 50$.

À retenir : Du rapport des deux formes au pourcentage

On divise par $[\mathrm{A}^-]$ pour ne garder que le rapport $\dfrac{[\mathrm{AH}]}{[\mathrm{A}^-]}$. La relation entre pH et $\mathrm{p}K_A$ le donne comme une puissance de dix.

Vérifie : Une unité au-dessus du pKA

Pour le couple $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$ ($\mathrm{p}K_A = 4{,}76$) à $\mathrm{pH} = 5{,}76$, le pourcentage d'ion éthanoate vaut environ :

A. $9\,\%$

Faux.

Non. C'est le pourcentage de la forme acide.

B. $91\,\%$

Juste.

Oui : $\dfrac{100}{1+10^{-1}} \approx 91$.

C. $50\,\%$

Faux.

Non. Ce serait le cas au $\mathrm{p}K_A$, pas une unité au-dessus.

D. $99\,\%$

Faux.

Non. Il faut deux unités au-dessus du $\mathrm{p}K_A$ pour approcher $99\,\%$.

Correction

$\%\,\mathrm{CH_3COO^-} = \dfrac{100}{1+10^{\,4{,}76-5{,}76}} = \dfrac{100}{1{,}1} \approx 91\,\%$.

Exemple : pourcentages à pH 4,0

Pour le couple de l'acide éthanoïque à $\mathrm{pH} = 4{,}0$:

$$\begin{aligned}\%\,\mathrm{CH_3COO^-} &= \frac{100}{1+10^{\,4{,}76-4{,}0}} \\ &= \frac{100}{1+10^{0{,}76}} \approx 15\end{aligned}$$

L'ion éthanoate représente environ $15\,\%$ du couple, l'acide environ $85\,\%$.

Les deux courbes de distribution

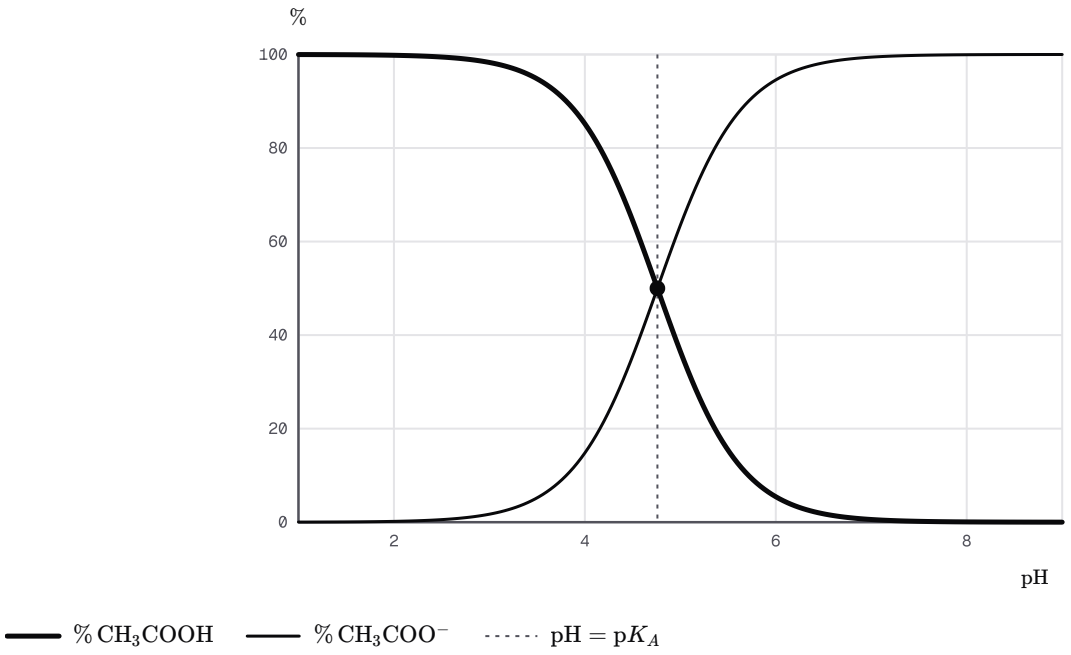


Diagramme de distribution du couple CH3COOH/CH3COO- en fonction du pH, calculé depuis pKA = 4,76.

Les deux courbes se coupent à $\mathrm{pH} \approx 4{,}8$: on y lit le $\mathrm{p}K_A$ du couple, $4{,}76$.

Une unité sous le $\mathrm{p}K_A$, à $\mathrm{pH} = 3{,}76$, l'acide représente environ $91\,\%$ du couple. Une unité au-dessus, à $\mathrm{pH} = 5{,}76$, l'ion éthanoate en représente environ $91\,\%$.

Méthode : exploiter un diagramme de distribution

1. **Reconnaître** la courbe de la forme acide : c'est celle qui descend quand le pH monte.
2. **Relever** l'abscisse du croisement des deux courbes : elle donne le $\mathrm{p}K_A$.
3. **Lire** les pourcentages à l'abscisse du pH étudié, en notant ces valeurs approchées avec $\approx$.
4. **Contrôler** au besoin par le calcul : $\%\,\mathrm{A^-} = \dfrac{100}{1 + 10^{\,\mathrm{p}K_A - \mathrm{pH}}}$.

Lire et calculer un pourcentage

Vérifie : Reconnaître un couple

Sur le diagramme de distribution d'un couple du chapitre, les deux courbes se coupent vers $\mathrm{pH} \approx 9{,}2$. De quel couple s'agit-il ?

A. $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$

Faux.

Non. Ses courbes se coupent à $4{,}76$.

B. $\mathrm{HCOOH/HCOO^-}$

Faux.

Non. Ses courbes se coupent à $3{,}75$.

C. $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$

Juste.

Oui. L'intersection donne le $\mathrm{p}K_A$, ici $9{,}25$.

D. $\mathrm{H_2O/HO^-}$

Faux.

Non. Ce couple est associé au $\mathrm{p}K_A$ égal à 14.

Correction

L'intersection des courbes a pour abscisse le $\mathrm{p}K_A$: environ $9{,}2$, soit le couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$, de $\mathrm{p}K_A$ égal à $9{,}25$.

À toi : pH au-delà duquel l'ion éthanoate dépasse 99 %

À partir de quel pH l'ion éthanoate représente-t-il au moins $99\,\%$ du couple $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$ ($\mathrm{p}K_A = 4{,}76$) ?

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Écris $\dfrac{100}{1+10^{\,4{,}76-\mathrm{pH}}} \geq 99$.

Indice 2

Isole $10^{\,4{,}76-\mathrm{pH}}$, puis passe au logarithme.

Indice 3

Point délicat : le logarithme est croissant, mais le pH figure avec un signe moins.

Réponse

Inégalité. $\dfrac{100}{1+10^{\,4{,}76-\mathrm{pH}}} \geq 99$ équivaut à $10^{\,4{,}76-\mathrm{pH}} \leq \dfrac{1}{99}$.

Logarithme. $4{,}76 - \mathrm{pH} \leq -\log 99$, soit $\mathrm{pH} \geq 4{,}76 + \log 99$.

Conclusion. L'ion éthanoate représente au moins $99\,\%$ du couple dès que $\mathrm{pH} \geq 6{,}76$.

Remarque : prédominance et distribution

Le diagramme de prédominance résume le diagramme de distribution. Il ne garde que la frontière $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, où les deux courbes se coupent.

Titrage pH-métrique : réaction et équivalence

Protocole du titrage

Préparation.

- On porte des lunettes et des gants : les solutions d'acide et de soude sont corrosives.
- On prélève $V_A = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution à titrer avec une pipette jaugée, que l'on verse dans un bécher.
- On ajoute un barreau aimanté et on place le bécher sur un agitateur magnétique.
- On étalonne le pH-mètre avec deux solutions de pH connu, puis on plonge la sonde dans le bécher.
- On rince une burette graduée avec la soude, de concentration $C_B = 1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, puis on la remplit et on ajuste le zéro.

Vérifie : Prélever la solution à titrer

Pour prélever exactement $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de la solution à titrer, on utilise :

A. une éprouvette graduée.
Faux.
Non. Sa précision ne permet pas de donner trois chiffres significatifs.

B. un bécher gradué.
Faux.
Non. Ses graduations ne sont qu'indicatives.

C. la burette de soude.
Faux.
Non. La burette sert à verser la solution titrante.

D. une pipette jaugée.
Juste.
Oui. Elle délivre un volume précis, fixé par son trait de jauge.

Correction
La pipette jaugée donne le volume prélevé avec la précision exigée par le calcul de la concentration.

Relevés.

- On verse la soude millilitre par millilitre et on note le pH une fois stabilisé.
- Près du brusque changement de pH, on resserre les ajouts, par exemple à $0{,}2\,\mathrm{mL}$.
- On poursuit au-delà, jusqu'à environ une fois et demie le volume versé au saut de pH.
- On trace la courbe $\mathrm{pH} = f(V)$, V étant le volume de soude versé.

Relevés attendus pour $20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide éthanoïque à $1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, valeurs calculées :

V **en** mL	**pH**
0	$2{,}88$

V en mL	pH
$5{,}0$	$4{,}28$
$10{,}0$	$4{,}76$
$15{,}0$	$5{,}24$
$19{,}0$	$6{,}04$
$19{,}8$	$6{,}76$
$20{,}0$	$8{,}73$
$20{,}2$	$10{,}70$
$21{,}0$	$11{,}39$
$25{,}0$	$12{,}05$

Remarque : repérer l'équivalence avec un indicateur coloré

Sans pH-mètre, on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré dans le bécher. On verse la soude rapidement loin du saut, puis goutte à goutte. L'équivalence est repérée au premier changement de teinte qui persiste ; un bécher témoin, qui contient la solution et l'indicateur, aide à juger ce changement. Le choix de l'indicateur est étudié plus loin.

La réaction de titrage

Devine : L'acide éthanoïque et l'ion hydroxyde

On verse de la soude dans une solution d'acide éthanoïque ($\mathrm{p}K_A = 4{,}76$). L'ion hydroxyde appartient au couple $\mathrm{H_2O}/\mathrm{HO^-}$, de $\mathrm{p}K_A$ égal à 14. La constante de leur réaction est de l'ordre de :

A. 10^{9}

Juste.
Oui : $10^{\,14-4{,}76} = 10^{9{,}24}$.

B. 10^{-9}

Faux.
Non. Les indices sont inversés : l'acide qui réagit est l'acide éthanoïque.

C. 1

Faux.
Non. Les deux $\mathrm{p}K_A$ sont très différents.

D. 10^{4}

Faux.
Non. La différence des $\mathrm{p}K_A$ vaut $9{,}24$, pas 4.

Correction
Le couple de l'acide qui réagit a $\mathrm{p}K_{A1} = 4{,}76$, celui de la base $\mathrm{p}K_{A2} = 14$: $K = 10^{9{,}24}$.

La réaction de l'acide éthanoïque avec l'ion hydroxyde a pour constante $K = 10^{\,14-4{,}76} = 1{,}7 \times 10^{9}$. Elle est donc totale, et le pH se stabilise dès chaque ajout : elle est rapide. On l'écrit avec une seule flèche :

$$\mathrm{CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

C'est la réaction support du titrage pH-métrique de l'acide éthanoïque.

Exemple : titrage de l'acide chlorhydrique par la soude

La solution d'acide chlorhydrique contient des ions oxonium. La réaction de titrage est :

$$\mathrm{H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow 2\,H_2O_{(\ell)}}$$

C'est l'inverse de l'autoprotolyse : sa constante vaut $\dfrac{1}{K_e} = 1{,}0 \times 10^{14}$.

L'équivalence

Définition : Titrage et équivalence

Un **titrage** détermine la concentration d'une espèce dans une solution à l'aide d'une réaction support **rapide**, **totale** et **unique**, dont l'équation s'écrit avec une seule flèche $\longrightarrow$. L'**équivalence** est atteinte lorsque le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de cette équation : avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré. Le volume de solution titrante versé à l'équivalence est noté V_E.

Exemple : avant et après l'équivalence

On titre $20{,}0\ \mathrm{mL}$ d'acide éthanoïque par la soude.

- Avant l'équivalence, chaque ion hydroxyde versé est consommé : l'ion hydroxyde est limitant, l'acide reste en excès.
- À l'équivalence, l'acide et l'ion hydroxyde introduits sont épuisés ensemble.
- Après l'équivalence, l'acide a disparu : les ions hydroxyde versés s'accumulent.

Vérifie : Le réactif limitant après l'équivalence

Après l'équivalence d'un titrage de l'acide éthanoïque par la soude, le réactif limitant est :

A. l'acide éthanoïque.

Juste.

Oui. Il a été entièrement consommé à l'équivalence.

B. l'ion hydroxyde.

Faux.

Non. C'était le cas avant l'équivalence ; après, il est en excès.

C. aucun des deux.

Faux.

Non. Cette situation ne se produit qu'au point d'équivalence.

Correction

Au-delà de l'équivalence, il ne reste plus d'acide : il est le réactif limitant, et les ions hydroxyde sont en excès.

Relation à l'équivalence

On répète le titrage de la même solution d'acide éthanoïque avec $V_A = 10{,}0\,\mathrm{mL}$: on lit $V_E \approx 10{,}0\,\mathrm{mL}$, contre $V_E \approx 20{,}0\,\mathrm{mL}$ pour $V_A = 20{,}0\,\mathrm{mL}$. Le volume équivalent double avec le volume d'acide.

Pourquoi est-ce vrai ? À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés ensemble ; un tableau d'avancement le traduit.

Propriété : Relation à l'équivalence d'un titrage acido-basique

On titre un volume V_A d'une solution d'acide AH, de concentration C_A, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_B. La réaction de titrage est :

$$\mathrm{AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

Le volume V_E versé à l'équivalence vérifie :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$$

La même relation vaut pour une base titrée par une solution d'acide chlorhydrique, les rôles étant échangés.

Démonstration

Étape 1. Les quantités de matière apportées sont $n_A = C_A V_A$ pour l'acide et, à l'équivalence, $n_B = C_B V_E$ pour les ions hydroxyde. Le tableau d'avancement de la réaction de titrage, totale, s'écrit :

État	AH	$\mathrm{HO^-}$	$\mathrm{A^-}$
initial	$C_A V_A$	$C_B V_E$	0
final	$C_A V_A - x_{\max}$	$C_B V_E - x_{\max}$	$x_{\max}$

Étape 2. Par la définition de l'équivalence, les deux réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, ici une mole d'ions hydroxyde pour une mole d'acide : ils sont entièrement consommés ensemble, donc $C_A V_A - x_{\max} = 0$ et $C_B V_E - x_{\max} = 0$.

Étape 3. Les deux égalités donnent $x_{\max} = C_A V_A = C_B V_E$.

À retenir : Ce que traduit le tableau d'avancement à l'équivalence

Les deux réactifs disparaissent ensemble à l'équivalence. Leurs quantités initiales sont donc toutes deux égales à l'avancement maximal.

Vérifie : Concentration d'une solution titrée

On titre $V_A = 10{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide par une solution d'hydroxyde de sodium à $C_B = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. On lit $V_E = 15{,}0\,\mathrm{mL}$. Que vaut C_A ?

A. $1{,}33 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Faux.

Non. Les volumes sont inversés : c'est $C_B \cdot \dfrac{V_A}{V_E}$.

B. $3{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Faux.

Non. Les volumes sont dans la même unité : aucune puissance de dix n'apparaît.

C. $3{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Juste.

Oui : $C_A = \dfrac{C_B V_E}{V_A} = \dfrac{2{,}00 \times 10^{-2} \times 15{,}0}{10{,}0}$.

D. $3{,}00\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Faux.

Non. Il faut diviser par V_A, pas multiplier par lui.

Correction

$C_A = \dfrac{C_B \cdot V_E}{V_A} = 3{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Calculer une concentration titrée

Exemple : concentration d'une solution d'acide éthanoïque

On titre $V_A = 20{,}0\,\text{mL}$ d'acide éthanoïque par la soude à $C_B = 1{,}00 \times 10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; on lit $V_E = 12{,}4\,\text{mL}$. Ions hydroxyde versés : $n_B = C_B V_E = 1{,}24 \times 10^{-3}\,\text{mol}$. Quantités en mol :

État	CH_3COOH	HO^-	CH_3COO^-	H_2O
initial	n_A	$1{,}24 \times 10^{-3}$	0	excès
équivalence	$n_A - x_{\max}$	$1{,}24 \times 10^{-3} - x_{\max}$	$x_{\max}$	excès

À l'équivalence, $n_A = x_{\max} = 1{,}24 \times 10^{-3}\,\text{mol}$. Donc $C_A = \dfrac{n_A}{V_A} = 6{,}20 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À toi : Titrer une solution d'acide chlorhydrique

On titre $V_A = 10{,}0\,\text{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique par la soude à $C_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On lit $V_E = 16{,}0\,\text{mL}$. Écris la réaction de titrage, dresse le tableau d'avancement à l'équivalence et calcule la concentration C_A.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
La réaction de titrage est $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}$.
Indice 2
À l'équivalence, quelles quantités sont épuisées ensemble ?
Indice 3
Point délicat : exprime les deux volumes dans la même unité.

Réponse
Réaction. $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$, totale.

Tableau d'avancement (en mol, $n_B = C_B V_E = 1{,}60 \times 10^{-4}\,\text{mol}$) :

État	H_3O^+	HO^-	H_2O
initial	$C_A V_A$	$1{,}60 \times 10^{-4}$	excès
équivalence	$C_A V_A - x_{\max}$	$1{,}60 \times 10^{-4} - x_{\max}$	excès

Équivalence. Les deux réactifs sont épuisés ensemble : $x_{\max} = 1{,}60 \times 10^{-4}\,\text{mol}$ et $C_A V_A = x_{\max} = C_B V_E$.

Concentration.

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{C_B \cdot V_E}{V_A} \\ &= \frac{1{,}00 \times 10^{-2} \times 16{,}0}{10{,}0} \\ &= 1{,}60 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Conclusion. La concentration de la solution d'acide chlorhydrique vaut $C_A = 1{,}60 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Courbe de titrage et méthode des tangentes

La courbe de l'acide éthanoïque

Devine : Le pH près de l'équivalence

Pendant le titrage de l'acide éthanoïque par la soude, comment varie le pH au voisinage de l'équivalence ?

A. Il reste constant.

Faux.

Non. Le pH change fortement quand l'acide s'épuise.

B. Il diminue.

Faux.

Non. On verse une base : le pH ne peut qu'augmenter.

C. Il augmente régulièrement.

Faux.

Non. La montée n'est pas régulière : elle s'accélère d'un coup.

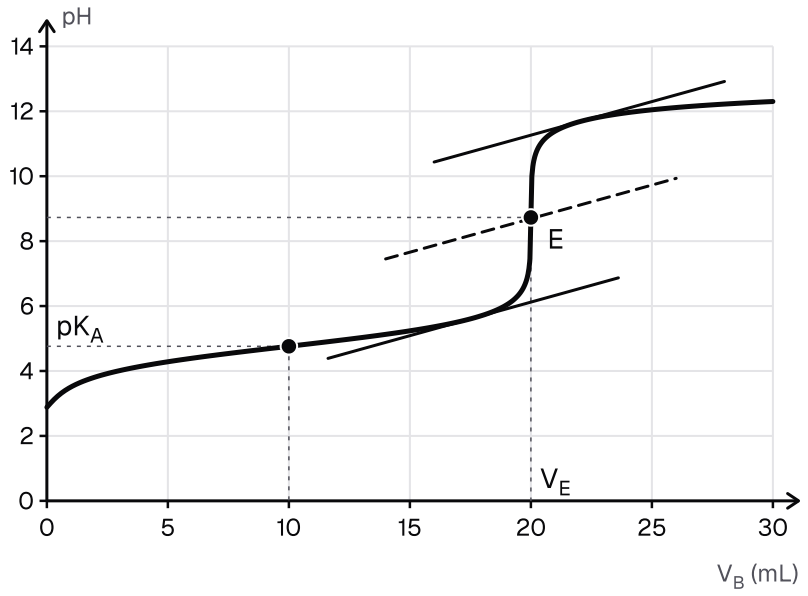
D. Il augmente brusquement.

Juste.

Oui. C'est le saut de pH, qui signale l'équivalence.

Correction

Au voisinage de l'équivalence, l'acide s'épuise : une goutte de soude suffit à faire monter brusquement le pH.



Titrage de 20,0 mL d'acide éthanoïque à 1,00×10⁻¹ mol·L⁻¹ par la soude à 1,00×10⁻¹ mol·L⁻¹, pKA = 4,76 : courbe calculée, tangentes parallèles tracées.

Équivalence E : V_E ≈ 20 mL, pH ≈ 8,73.

Demi-équivalence : volume ≈ 10 mL, pH ≈ 4,76, voisin de $\mathrm{p}K_A$ = 4,76.

Méthode des tangentes parallèles : la parallèle équidistante coupe la courbe en un volume lu ≈ 20 mL ; lecture graphique.

La courbe présente trois parties.

- Une montée lente : l'acide est en excès et l'ion éthanoate se forme.
- Un saut de pH : sur la courbe calculée, entre $19{,}8\,\mathrm{mL}$ et $20{,}2\,\mathrm{mL}$, le pH passe d'environ $6{,}76$ à environ $10{,}70$.
- Un palier : les ions hydroxyde versés s'accumulent.

Méthode des tangentes parallèles

Méthode : tirer parti d'une courbe de titrage pH-métrique

1. **Poser** la réaction support du titrage, avec une flèche unique $\longrightarrow$.
2. **Mener** deux tangentes parallèles à la courbe, l'une avant le saut de pH, l'autre après.
3. **Construire** la droite parallèle située à égale distance des deux : son intersection avec la courbe est le point $E(V_E ; \mathrm{pH}_E)$.
4. **En déduire** la concentration inconnue grâce à la relation à l'équivalence.
5. **Noter** chaque grandeur relevée sur le graphique avec $\approx$, puisqu'elle est approchée.

Exemple : lecture de l'équivalence sur la courbe

La méthode des tangentes parallèles donne, par lecture graphique, $V_E \approx 20{,}0\,\mathrm{mL}$ et $\mathrm{pH}_E \approx 8{,}7$; la courbe calculée donne $\mathrm{pH}_E \approx 8{,}73$. Par la relation à l'équivalence :

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{C_B \cdot V_E}{V_A} \\ &\approx \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 20{,}0}{20{,}0} \\ &\approx 1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

La concentration de la solution titrée vaut environ $1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, celle qui a servi au calcul de la courbe.

Vérifie : Le point d'équivalence

Dans la méthode des tangentes parallèles, le point d'équivalence est :

A. le point où la parallèle équidistante coupe la courbe.
Juste.
Oui. Cette parallèle est à égale distance des deux tangentes.

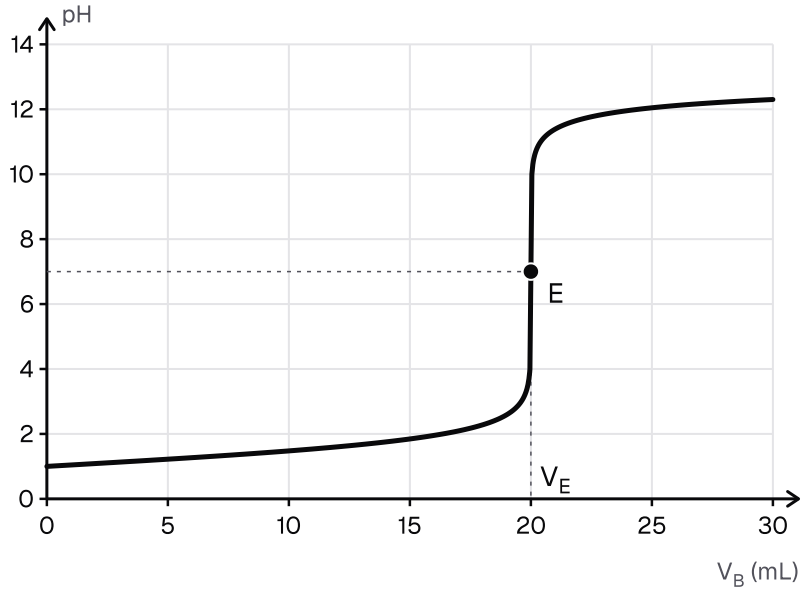
B. le point où les deux tangentes se coupent.
Faux.
Non. Deux droites parallèles ne se coupent pas.

C. le point de la courbe où le pH vaut 7.
Faux.
Non. Le pH à l'équivalence dépend des espèces présentes.

D. le point où le pH commence à monter.
Faux.
Non. Le pH monte dès le premier ajout de soude.

Correction
La parallèle équidistante des deux tangentes coupe la courbe en E ; son abscisse est le volume équivalent.

Comparaison avec l'acide chlorhydrique



Titrage de 20,0 mL d'acide chlorhydrique à 1,00×10⁻¹ mol·L⁻¹ par la soude à 1,00×10⁻¹ mol·L⁻¹ : courbe calculée.

Équivalence E : V_E ≈ 20 mL, pH ≈ 7,00.

Les deux titrages ont le même volume équivalent, $V_E \approx 20{,}0\,\mathrm{mL}$: il ne dépend que des quantités d'acide et de soude.

- La courbe de l'acide chlorhydrique part plus bas, de $\mathrm{pH} = 1{,}00$.
- Son saut est plus grand : de $19{,}8\,\mathrm{mL}$ à $20{,}2\,\mathrm{mL}$, le pH passe d'environ $3{,}30$ à environ $10{,}70$.
- À l'équivalence, outre l'eau, la solution ne contient que des ions sodium et chlorure, qui n'ont pas de propriété acido-basique : $\mathrm{pH}_E \approx 7{,}00$.

Vérifie : Ce qui change avec la force de l'acide

On titre par la même soude deux acides de même concentration et de même volume, l'un fort, l'autre faible. Qu'est-ce qui reste identique ?

A. Le pH à l'équivalence.

Faux.

Non. Il vaut 7 pour l'acide fort et plus de 7 pour l'acide faible.

B. Le volume équivalent.

Juste.

Oui. Il ne dépend que des quantités apportées.

C. La hauteur du saut de pH.

Faux.

Non. Le saut est plus grand pour l'acide fort.

D. Le pH initial.

Faux.

Non. L'acide faible part d'un pH plus élevé.

Correction
La relation à l'équivalence ne fait intervenir que les concentrations et les volumes : le volume équivalent est le même.

pH à l'équivalence

Exemple : vérifier par le calcul le pH lu à l'équivalence

Ce calcul, non exigé, vérifie la valeur lue. À l'équivalence, l'acide est entièrement devenu ion éthanoate, dans $V_A + V_E = 40{,}0\,\text{mL}$: $c = \dfrac{C_A V_A}{V_A + V_E} = 5{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette base réagit avec l'eau :

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3COO^-_{(aq)}} + \mathrm{H_2O_{(\ell)}}\\ &\rightleftharpoons \mathrm{CH_3COOH_{(aq)}}\\ &+ \mathrm{HO^-_{(aq)}}\end{aligned}$$

L'acide qui réagit est l'eau, du couple $\mathrm{H_2O/HO^-}$ ($\mathrm{p}K_{A1} = 14$) ; la base est l'ion éthanoate ($\mathrm{p}K_{A2} = 4{,}76$). Donc $K = 10^{\,4{,}76-14} = 5{,}8 \times 10^{-10}$. Cette constante est très petite : l'ion éthanoate réagit très peu, $[\mathrm{CH_3COO^-}] \approx c$, et la réaction forme autant de $\mathrm{CH_3COOH}$ que de $\mathrm{HO^-}$:

$$\begin{aligned}[\mathrm{HO^-}] &\approx \sqrt{K \cdot c}\\ &\approx 5{,}4 \times 10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

D'où $\mathrm{pH}_E = 14{,}0 + \log(5{,}4 \times 10^{-6}) \approx 8{,}73$, en accord avec la courbe calculée.

Attention : le pH à l'équivalence n'est pas toujours 7

✗ « Au point d'équivalence, le pH vaut 7. »

✓ Quand on titre l'acide éthanoïque par la soude, il ne reste à l'équivalence que sa base, l'ion éthanoate : $\mathrm{pH}_E > 7$. Titrer l'ammoniac par l'acide chlorhydrique laisse au contraire l'ion ammonium, un acide : $\mathrm{pH}_E < 7$.

Trouve l'erreur : Une lecture du volume équivalent

Pour la courbe de l'acide éthanoïque, un élève lit le volume équivalent à l'abscisse du point de pH 7. Où est l'erreur ?

A. Le volume se lit sur l'axe des pH.

Faux.
Non. Le volume se lit bien sur l'axe horizontal.

B. Il fallait lire la demi-équivalence.

Faux.
Non. La demi-équivalence donne le $\mathrm{p}K_A$, pas le volume équivalent.

C. Le point d'équivalence a un pH supérieur à 7.

Juste.
Oui. Il faut le repérer par la méthode des tangentes, pas par le pH 7.

D. Il n'y a pas d'erreur.

Faux.
Non. Le pH 7 n'est pas celui de l'équivalence ici.

Correction
Le pH à l'équivalence vaut environ $8{,}73$: le point de pH 7 précède l'équivalence. On repère E par la méthode des tangentes parallèles.

À toi : Exploiter un titrage d'acide éthanoïque

On titre $V_A = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une autre solution d'acide éthanoïque par la soude à $C_B = 1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. La méthode des tangentes donne $V_E \approx 16{,}0\,\mathrm{mL}$. Calcule C_A. Le pH à l'équivalence est-il inférieur, égal ou supérieur à 7 ?

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Utilise $C_A V_A = C_B V_E$.
Indice 2
À l'équivalence, quelle espèce du couple reste dans la solution ?
Indice 3
Point délicat : un volume lu sur une courbe donne une valeur approchée.

Réponse
Concentration.

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{C_B \cdot V_E}{V_A} \\ &\approx \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 16{,}0}{20{,}0} \\ &\approx 8{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

pH à l'équivalence. La solution contient alors l'ion éthanoate, une base : $\mathrm{pH}_E > 7$.

Conclusion. La concentration de la solution vaut environ $8{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, et son pH à l'équivalence dépasse 7.

Demi-équivalence et choix d'un indicateur coloré

Le pH à la moitié du volume équivalent

Devine : Le pH à la demi-équivalence

Sur la courbe de l'acide éthanoïque ($\mathrm{p}K_A = 4{,}76$, $V_E \approx 20{,}0\,\mathrm{mL}$), que vaut environ le pH pour $V = 10{,}0\,\mathrm{mL}$?

A. $7{,}00$

Faux.

Non. Le pH 7 n'a pas de rôle particulier dans ce titrage.

B. $2{,}38$

Faux.

Non. Le pH n'est pas la moitié du $\mathrm{p}K_A$.

C. $8{,}73$

Faux.

Non. C'est le pH à l'équivalence, pour $20{,}0\,\mathrm{mL}$.

D. $4{,}76$

Juste.

Oui. À la demi-équivalence, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$.

Correction

Pour $V = \dfrac{V_E}{2}$, le pH prend la valeur du $\mathrm{p}K_A$ du couple, $4{,}76$.

Sur la courbe de l'acide éthanoïque, lis l'ordonnée du point d'abscisse $10{,}0\,\mathrm{mL}$, moitié du volume équivalent : on trouve $\mathrm{pH} \approx 4{,}8$, proche du $\mathrm{p}K_A$ donné, $4{,}76$.

Pourquoi est-ce vrai ? À cette abscisse, la moitié de l'acide a été transformée en sa base : les deux formes du couple ont la même concentration.

Lire un pKA sur la courbe

Propriété : pH à la demi-équivalence

Lors du titrage d'un acide faible AH par une base forte, à la **demi-équivalence**, c'est-à-dire pour un volume versé $V = \dfrac{V_E}{2}$:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$$

dans la mesure où les réactions de l'acide et de sa base conjuguée avec l'eau sont négligeables devant la réaction de titrage. De même, lors du titrage d'une base faible B par un acide fort, le pH à la demi-équivalence est égal au $\mathrm{p}K_A$ du couple $\mathrm{BH^+/B}$.

Démonstration

Étape 1. À la demi-équivalence, la quantité d'ions hydroxyde versée vaut $C_B \cdot \dfrac{V_E}{2}$, soit $\dfrac{C_A V_A}{2}$ par la relation à l'équivalence.

Étape 2. La réaction de titrage est totale et l'acide est en excès ; le tableau d'avancement donne $x = \dfrac{C_A V_A}{2}$, donc :

État	AH	$\mathrm{HO^-}$	$\mathrm{A^-}$
initial	$C_A V_A$	$\dfrac{C_A V_A}{2}$	0
final	$\dfrac{C_A V_A}{2}$	0	$\dfrac{C_A V_A}{2}$

Étape 3. Les deux espèces sont dans la même solution, donc dans le même volume : $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A^-}]$.

Étape 4. Par la relation entre le pH et le $\mathrm{p}K_A$ du couple : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log 1 = \mathrm{p}K_A$.

Étape 5. Pour une base faible B titrée par un acide fort, les mêmes étapes, les rôles étant échangés, donnent à la demi-équivalence $[\mathrm{B}] = [\mathrm{BH^+}]$, donc $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$ pour le couple $\mathrm{BH^+/B}$.

À retenir : Pourquoi pH = pKA à la demi-équivalence

La moitié de l'acide a réagi : $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A^-}]$. Le logarithme de 1 étant nul, le pH égale le $\mathrm{p}K_A$.

Vérifie : Le pKA de l'acide méthanoïque

On titre une solution d'acide méthanoïque par la soude. On lit $V_E \approx 14{,}0\,\mathrm{mL}$ et, pour $V = 7{,}0\,\mathrm{mL}$, $\mathrm{pH} \approx 3{,}8$. Le $\mathrm{p}K_A$ du couple vaut environ :

A. $3{,}8$
Juste.
Oui. $7{,}0\,\mathrm{mL}$ est la moitié du volume équivalent.

B. $7{,}0$
Faux.
Non. C'est un volume, pas un pH.

C. $14{,}0$
Faux.
Non. C'est le volume équivalent.

D. $7{,}6$
Faux.
Non. Le pH à la demi-équivalence est le $\mathrm{p}K_A$ lui-même.

Correction
$7{,}0\,\mathrm{mL} = \dfrac{V_E}{2}$: le pH lu, environ $3{,}8$, est le $\mathrm{p}K_A$ du couple $\mathrm{HCOOH/HCOO^-}$, que les tables donnent égal à $3{,}75$.

Exemple : pKA lu sur la courbe de l'acide éthanoïque

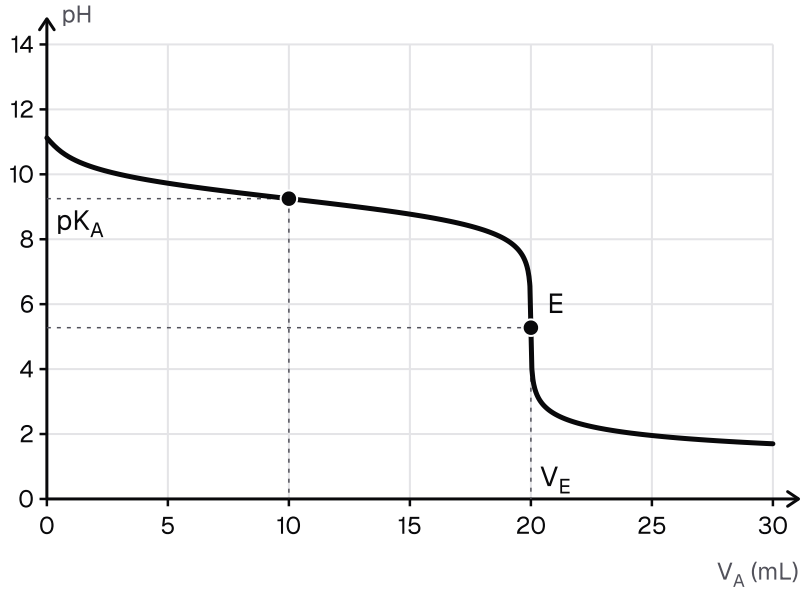
Les tangentes donnent $V_E \approx 20{,}0\,\mathrm{mL}$, donc $\dfrac{V_E}{2} \approx 10{,}0\,\mathrm{mL}$. À cette abscisse, on lit $\mathrm{pH} \approx 4{,}8$.

Donc $\mathrm{p}K_A \approx 4{,}8$ pour le couple $\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}$, en accord avec la valeur des tables, $4{,}76$.

Titrage de l'ammoniac

On titre $20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'ammoniac à $1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ par l'acide chlorhydrique à $1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. La réaction de titrage, de constante $K = 10^{9{,}25-0} = 1{,}8 \times 10^{9}$, est totale :

$$\mathrm{NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$



Titrage de 20,0 mL d'ammoniac à 1,00×10⁻¹ mol·L⁻¹ par l'acide chlorhydrique à 1,00×10⁻¹ mol·L⁻¹, pKA de NH4+/NH3 = 9,25 : courbe calculée.

Équivalence E : V_E ≈ 20 mL, pH ≈ 5,28.

Demi-équivalence : volume ≈ 10 mL, pH ≈ 9,25, voisin de $\mathrm{p}K_A$ = 9,25.

Exemple : lectures sur la courbe de l'ammoniac

- $V_E \approx 20{,}0\,\mathrm{mL}$: la relation à l'équivalence redonne $1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ pour l'ammoniac.
- $\mathrm{pH}_E \approx 5{,}28 < 7$ sur la courbe calculée : la solution contient alors l'ion ammonium, un acide.
- Pour $V = 10{,}0\,\mathrm{mL}$, on lit $\mathrm{pH} \approx 9{,}2$: c'est, à la précision de la lecture, le $\mathrm{p}K_A$ du couple $\mathrm{NH_4^+/NH_3}$, $9{,}25$.

Attention : la demi-équivalence ne donne pas toujours un pKA

✗ « Pour l'acide chlorhydrique, le pH à la demi-équivalence donne son $\mathrm{p}K_A$. »

✓ Lire un $\mathrm{p}K_A$ à $\dfrac{V_E}{2}$ suppose qu'un couple faible soit titré : un acide faible par la soude, ou une base faible par l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique réagit totalement avec l'eau ; sa courbe ne livre aucun $\mathrm{p}K_A$.

Choisir un indicateur coloré

Propriété : Choix d'un indicateur coloré pour un titrage

Un indicateur coloré convient pour repérer l'équivalence d'un titrage acido-basique si sa **zone de virage contient le pH à l'équivalence** pH_E et se trouve, pour l'essentiel, dans le saut de pH de la courbe de titrage.

Démonstration

Idée de la preuve. Au voisinage de l'équivalence, le pH varie brusquement pour un très petit volume versé : c'est le saut de pH. Si la zone de virage de l'indicateur contient pH_E et se trouve pour l'essentiel dans ce saut, le changement de teinte se produit pour un volume très proche de V_E, à une goutte près ; sinon, il se produit avant ou après l'équivalence. L'estimation de l'écart entre le volume du virage et V_E est omise.

Remarque : Écart entre le virage et l'équivalence

L'écart entre le volume versé au virage et V_E n'est pas rédigé ici : son estimation sort du cadre de ce chapitre.

Exemple : indicateur des deux titrages par la soude

- Acide éthanoïque : $\mathrm{pH}_E \approx 8{,}73$ se situe dans la zone de la phénolphtaléine, de $8{,}2$ à $10{,}0$, elle-même comprise dans le saut, d'environ $6{,}76$ à $10{,}70$ entre $19{,}8\,\mathrm{mL}$ et $20{,}2\,\mathrm{mL}$. La phénolphtaléine passe d'incolore à rose ; d'après la courbe calculée, elle commence à rosir vers $19{,}99\,\mathrm{mL}$, à moins d'une goutte de V_E. Le bleu de bromothymol virerait trop tôt.
- Acide chlorhydrique : $\mathrm{pH}_E \approx 7{,}00$ est dans la zone du bleu de bromothymol, de $6{,}0$ à $7{,}6$. Il passe du jaune au bleu, par le vert.

Méthode : retenir un indicateur coloré adapté au titrage

1. **Déterminer** pH_E, par lecture de la courbe ou par le calcul, ainsi que les bornes du saut de pH.
2. **Confronter** pH_E à la zone de virage de chaque indicateur proposé.
3. **Garder** l'indicateur dont la zone englobe pH_E et tient pour l'essentiel dans le saut ; justifier le rejet des autres.
4. **Indiquer** la teinte de la solution avant et après l'équivalence.

Indicateur pour l'ammoniac et gestes du chapitre

À toi : Un indicateur pour le titrage de l'ammoniac

Pour le titrage de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique, $\mathrm{pH}_E \approx 5{,}28$. Parmi l'hélianthine, le bleu de bromothymol et la phénolphtaléine, lequel convient ?

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Reprends les trois zones de virage du tableau des indicateurs.
Indice 2
Cherche une zone qui contient $5{,}28$.
Indice 3
Point délicat : la réponse peut être qu'aucun ne convient.

Réponse
Comparaison. L'hélianthine vire de $3{,}1$ à $4{,}4$, sous $5{,}28$; le bleu de bromothymol de $6{,}0$ à $7{,}6$, au-dessus ; la phénolphtaléine de $8{,}2$ à $10{,}0$, bien au-dessus.

Conclusion. Aucune des trois zones ne contient $5{,}28$: aucun de ces indicateurs ne satisfait le critère. L'hélianthine, dont la zone est voisine, commencerait à virer environ $0{,}02\,\mathrm{mL}$ après V_E, à moins d'une goutte ; un indicateur dont la zone contient $5{,}28$, comme le vert de bromocrésol, de $3{,}8$ à $5{,}4$, reste préférable, de même que le suivi du titrage au pH-mètre.

À retenir : Gestes à maîtriser en fin de chapitre

- Utiliser K_e pour passer de $[\mathrm{H_3O^+}]$ à $[\mathrm{HO^-}]$ et dire la nature d'une solution.
- Calculer un pH depuis $[\mathrm{H_3O^+}]$ ou $[\mathrm{HO^-}]$, avec le bon nombre de décimales.
- Écrire K_A, passer de K_A au $\mathrm{p}K_A$, comparer des acides ou des bases.
- Calculer la constante d'une réaction acido-basique et juger si elle est pratiquement totale.
- Nommer l'espèce prédominante ; lire un diagramme de distribution.
- Décrire le protocole d'un titrage pH-métrique : verrerie, étalonnage, relevés resserrés près du saut.

- Exploiter une courbe de titrage : tangentes, V_E, concentration, $\mathrm{p}K_A$, indicateur.
- Avant tout calcul, écrire l'équation de la réaction et dresser le tableau d'avancement.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « Transformations associées aux réactions acido-basiques en solution aqueuse » (2bac · pc · physique-chimie)