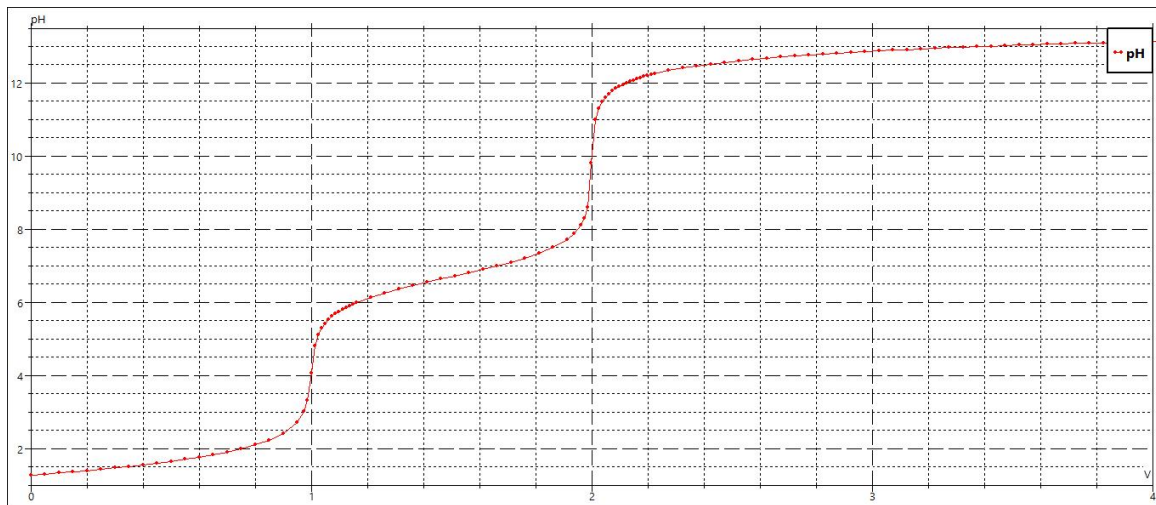


RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

Exercices

1 Titrage de l'acide phosphorique

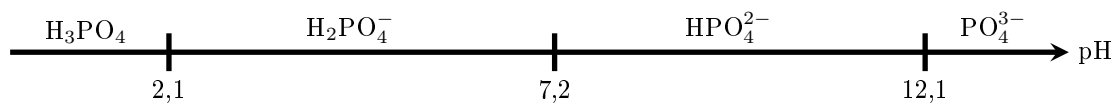
On titre une solution (10 mL) d'acide phosphorique H_3PO_4 , de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, par une solution de soude ($1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). L'acide phosphorique est un triacide : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{p}K_{A1} = 2,1$; $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ $\text{p}K_{A2} = 7,2$; $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ $\text{p}K_{A3} = 12,1$. La courbe de titrage représente le pH de la solution en fonction de la quantité de solution de soude versée.



Courbe de titrage de 10 mL d'une solution de H_3PO_4 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par une solution de soude ($1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

1. Donner le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique.

Solution:



2. La courbe de titrage présente trois "plateaux" et deux "sauts". Quelle est l'espèce majoritaire :
(a) Au début du premier plateau ($V = 0,0 \text{ mL}$) ?

Solution: D'après le diagramme de prédominance, H_3PO_4 est majoritaire.

- (b) Au début du deuxième plateau ($V = 1,2 \text{ mL}$) ?

Solution: D'après le diagramme de prédominance, H_2PO_4^- est majoritaire.

- (c) À la fin du troisième plateau ($V = 4,0 \text{ mL}$) ?

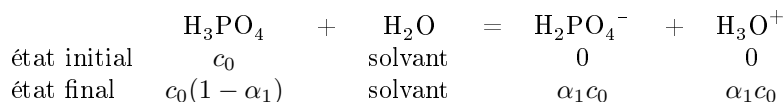
Solution: D'après le diagramme de prédominance, PO_4^{3-} est majoritaire.

3. L'acide phosphorique H_3PO_4 est un acide faible, quelles espèces sont en solution au début du titrage ($V = 0,0 \text{ mL}$) ? Estimer leur proportion.

Solution: L'acide phosphorique est un acide faible, il est donc partiellement dissocié. Au début du titrage il y a donc des ions H_3O^+ , H_2PO_4^- et l'acide phosphorique H_3PO_4 .

On écrit un tableau d'avancement pour cette réaction, et on définit le coefficient de dissociation, noté α_1 , par :

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{c_0}$$



En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{\alpha_1^2 c_0^2}{(1 - \alpha_1)c_0} = \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} c_0$$

On a donc à résoudre le polynôme suivant :

$$c_0 \alpha_1^2 + K_{A1} \alpha_1 - K_{A1} = 0$$

On peut exprimer ainsi alpha :

$$\alpha_1 = \frac{1}{2c_0} \left(-K_{A1} + \sqrt{K_{A1}^2 + 4K_{A1}c_0} \right)$$

On calcule : $\alpha_1 = 0,25$. Au début du titrage, on a donc en solution : $0,0245 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions H_3O^+ et H_2PO_4^- et $0,0755 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_3PO_4 .

4. Calculer les quantités de matières n^i de chaque espèce présente initialement en solution.

Solution: On multiplie la concentration de chaque espèce par le volume total de solution, on obtient :

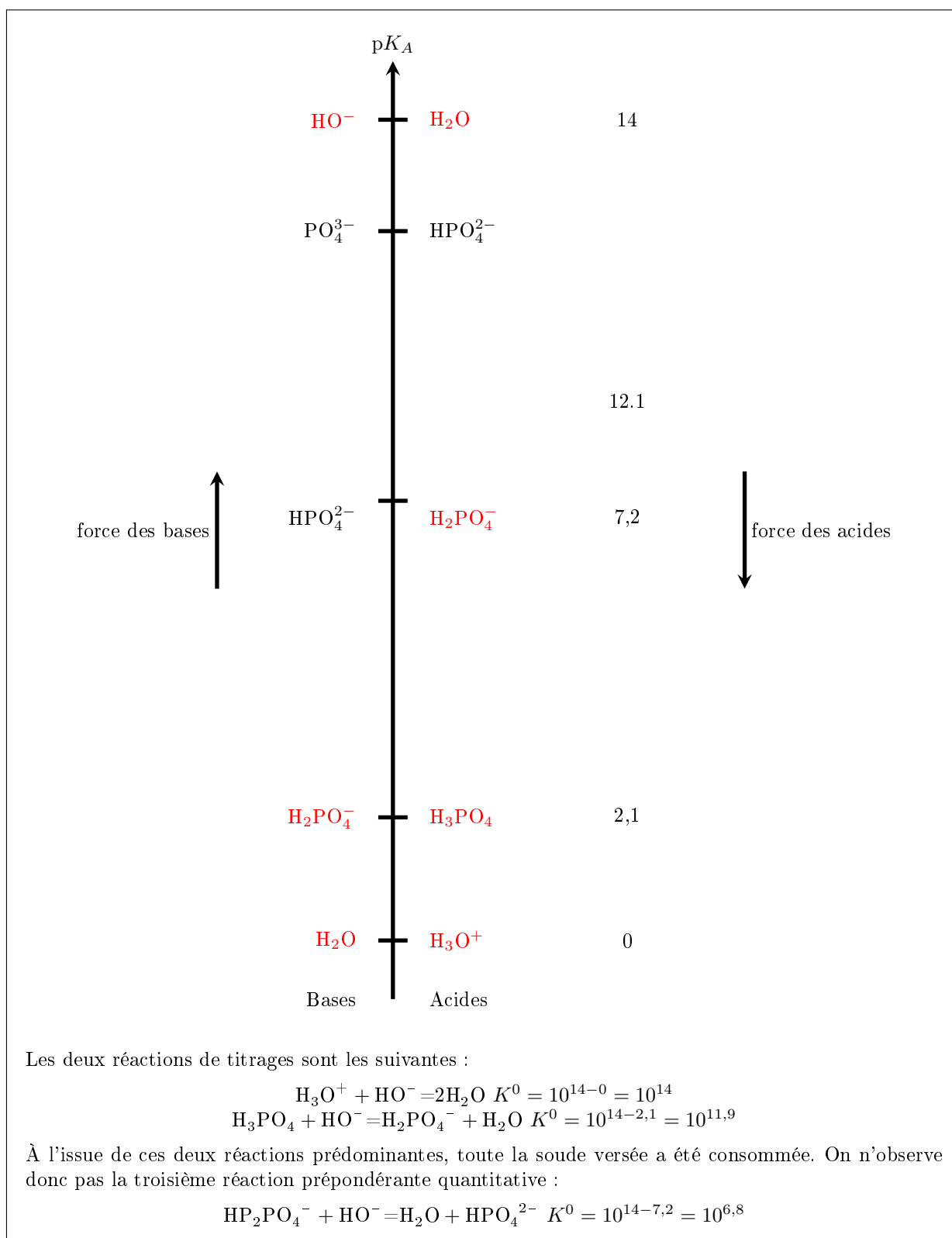
- H_3PO_4 : $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}^i = 0,755 \text{ mmol}$.
- H_2PO_4^- : $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^i = 0,245 \text{ mmol}$.
- H_3O^+ : $n_{\text{H}_3\text{O}^+}^i = 0,245 \text{ mmol}$.

5. Lorsqu'on introduit une petite quantité de soude dans la solution ($V \leq 1,0 \text{ mL}$), quelle quantité de matière d'ions hydroxyde HO^- est introduite ?

Solution: $n_{\text{HO}^-} \leq 1,0 \text{ mmol}$

6. Lorsqu'on introduit une petite quantité de soude dans la solution ($V \leq 1,0 \text{ mL}$), quelles sont les **deux** réactions prédominantes susceptibles de se produire ? Elles sont appelées **réactions de titrages**. Calculer leurs constantes d'équilibre.

Solution: On trace une échelle d'acidité :



7. Après avoir versé exactement $V = 1,0 \text{ mL}$ de solution de soude. Que reste-t-il en solution ?

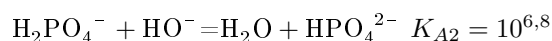
Solution: Après avoir versé exactement $V = 1,0 \text{ mL}$ de solution de soude, la quantité de H_3PO_4 initiale a été complètement consommée, c'est ce qu'on appelle l'**équivalence**. Il ne reste que $H_2PO_4^-$ en solution ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). C'est un acide faible qui est donc également dissocié, mais faiblement car sa constante d'acidité est faible ($K_{A2} = 10^{-7,2}$). On peut estimer rapidement le coefficient de dissociation α_2 de cet acide en utilisant la formule dans le cas des faibles dissociations :

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_{A2}}{c_0}}$$

On trouve un très faible coefficient : $\alpha_2 = 8,0 \times 10^{-4}$. On peut donc négliger cette dissociation et considérer H_2PO_4^- seul en solution.

8. En déduire la réaction de titrage entre 1,0 et 2,0 mL. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Solution: Le deuxième "plateau" correspond à la consommation de l'acide en présence H_2PO_4^- par la soude :



9. Lorsqu'on continue d'ajouter de la soude, quelle réaction se produit ? Calculer sa constante d'équilibre.

Solution: La dernière réaction susceptible de se produire est la suivante :



10. Cette réaction est quantitative, mais le "saut" de pH ne se voit pas, pourquoi ?

Solution: Le "saut" de pH ne se voit pas car le pH d'une solution contenant HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} est déjà très élevé. En effet, en supposant qu'on ajoute assez de soude pour consommer la moitié des ions HPO_4^{2-} présents après la seconde équivalence, on se trouve dans le cas d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée, en théorie on doit donc avoir :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A3} + \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \right)$$

soit, en considérant que l'on a consommé la moitié des ions HPO_4^{2-} :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A3} = 12,1$$

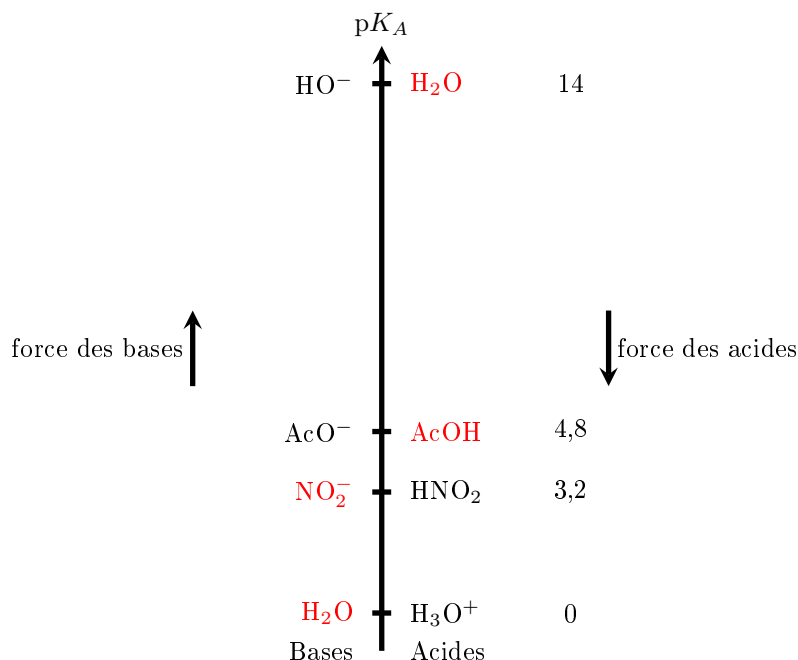
Ce qui est la valeur expérimentale relevée pour une solution de soude. On n'observe donc pas de "saut" de pH.

2 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante

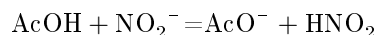
On mélange 10,0 mL d'une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH (noté AcOH) et 6,0 mL d'une solution de nitrite de sodium NaNO_2 , toutes les deux à la concentration $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.**

Données à 298 K : $\text{p}K_{A2}(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) = 4,8$; $\text{p}K_{A1}(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$.

Solution: On trace une échelle d'acidité :



Il n'y a pas de réaction prépondérante quantitative, la réaction prépondérante est donc l'équilibre de contrôle suivant :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K^0 = \frac{[AcO^-][HNO_2]}{[NO_2^-][AcOH]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,2}} = 10^{-1,6} < 1$$

On calcule les concentrations des espèces présentes dans la solution initialement :

$$- AcOH : \frac{10,0 \times 0,10}{16,0} = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$- NO_2^- : \frac{6,0 \times 0,10}{16,0} = 3,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en utilisant l'avancement volumique x :

	NO_2^-	+	$AcOH$	=	HNO_2	+	AcO^-
état initial	$3,75 \times 10^{-2}$		$6,25 \times 10^{-2}$		0		0
état final	$3,75 \times 10^{-2} - x$		$6,25 \times 10^{-2} - x$		x		x

On utilise la constante d'équilibre :

$$K^0 = \frac{x^2}{(3,75 \times 10^{-2} - x)(6,25 \times 10^{-2} - x)} = 10^{-1,6}$$

L'avancement volumique x est donc solution d'une équation du second degré :

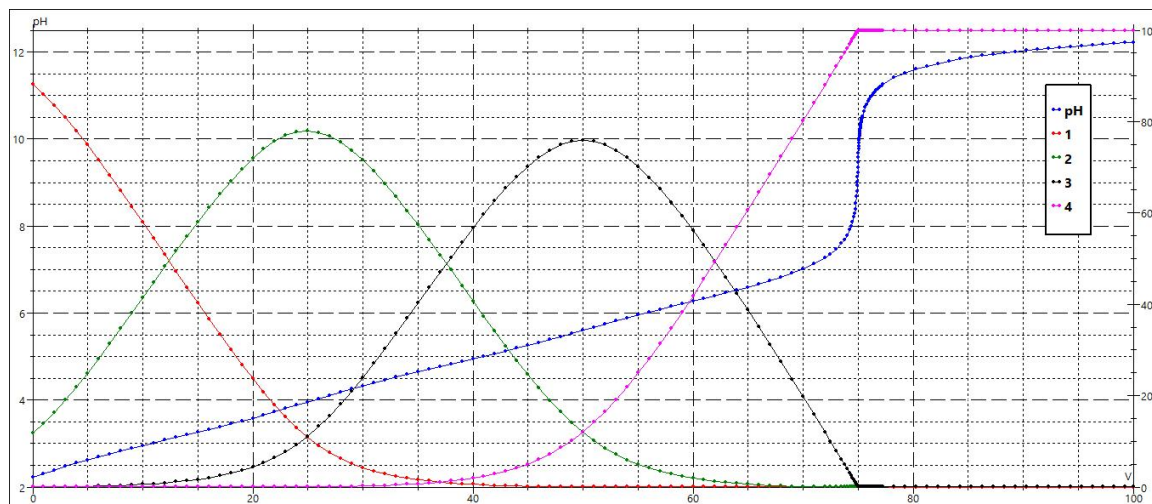
$$x^2(1 - K^0) + xK^0 \times 10^{-1} - K^0 \times 23,44 \times 10^{-4}$$

Elle ne possède qu'une seule solution chimiquement acceptable : $x = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donc finalement, on a : $[AcO^-] = [HNO_2] = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[NO_2^-] = 3,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[AcOH] = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 Titrage de l'acide citrique

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E 330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera désigné sous la forme H_3A . Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : à l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement $V_0 = 50,0$ mL de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par la soude NaOH de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Courbe de dosage de 50 mL d'une solution d'acide citrique à $5,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de soude à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A , H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-}) sont également représentées.

1. À quoi sert le dégazage ?

Solution: Le dégazage permet d'éliminer le dioxyde de carbone dissous dans la limonade. Cela facilite le prélèvement d'un volume précis, et permet d'éviter l'influence des couples de H_2CO_3 ($CO_{2(aq)} = H_2CO_{3(aq)}$) sur le titrage.

2. Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50 mL de limonade ?

Solution: Il faut utiliser une pipette jaugée de 50 mL.

3. Identifier les courbes 1 à 4.

Solution: Les courbes 1 à 4 correspondent au pourcentage de chacune des formes acido-basiques de l'acide citrique en fonction du volume de soude ajoutée :

1. H_3A
2. H_2A^-
3. HA^{2-}
4. A^{3-}

Plus on ajoute de soude, plus le pH augmente et plus les formes basiques deviennent majoritaires.

4. Déterminer graphiquement les pK_A des différents couples.

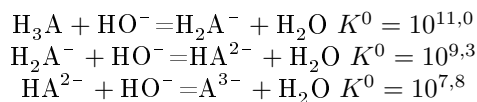
Solution: Pour faire cela, on se ramène au cas d'un acide faible en mélange avec sa base conjuguée. Lorsque les concentrations de la forme acide et de la forme basique sont égales, on a $pH = pK_A$.

- On se place au croisement des courbes 1 et 2, on a $[H_3A] = [H_2A^-]$. On se projette sur la courbe de pH pour lire : $pK_A = 3,0$.
- On se place au croisement des courbes 2 et 3, on a $[H_2A^-] = [HA^{2-}]$. On se projette sur la courbe de pH pour lire : $pK_A = 4,7$.

— On se place au croisement des courbes 3 et 4, on a $[\text{HA}^{2-}] = [\text{A}^{3-}]$. On se projette sur la courbe de pH pour lire : $\text{p}K_A = 6,2$.

5. Donner la (les) réaction(s) de dosage.

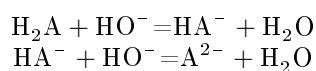
Solution: Il y a trois réactions de titrage :



6. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.

Solution: Il s'agit d'un titrage simultané des trois acidités, la différence entre les différents $\text{p}K_A$ étant inférieur à 4.

En effet, il est communément admis que pour considérer que deux réactions de titrage soient **disjointes** (ou **successives**), il faut que la deuxième réaction ne soit pas réalisée à plus de 1% alors que la première réaction a été réalisée à 99%. Considérons, par exemple, les deux réactions de titrage suivantes :



Pour qu'elles soient disjointes, il faut :

$$[\text{AH}_2] = \frac{1}{100}[\text{AH}^-]$$

et

$$[\text{A}^{2-}] < \frac{1}{100}[\text{AH}^-]$$

Le rapport des constantes d'acidité s'écrit donc :

$$\frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{[\text{AH}^-][\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2][\text{A}^{2-}]} > 10^4$$

La différence de $\text{p}K_A$ doit donc être supérieure à 4 entre les deux couples pour qu'ils soient titrés de façon successives.

7. Lors du dosage des 50,0 mL de limonade par de la soude décimolaire (à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), on trouve un **volume équivalent** $V_e = 12,0 \text{ mL}$. C'est le volume de soude versé pour observer l'**équivalence**. Écrire la condition réalisée à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

Solution: À l'équivalence ("saut" de pH), on a la relation suivante :

$$n_{\text{HO}^-} = c_{\text{HO}^-} \times V_e = 3 \times c_{\text{H}_3\text{A}} \times V_0$$

Numériquement, on trouve donc : $c_{\text{H}_3\text{A}} = 8,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$