

Chapitre C4 – Réactions acide-base

Plan du cours

- I Acides et bases**
 - I.1** Couple acide-base
 - I.2** Réaction acide-base
- II Cas particulier de l'eau**
 - II.1** Autoprotolyse de l'eau
 - II.2** pH d'une solution
- III Constante d'acidité**
 - III.1** Définition
 - III.2** Diagramme de prédominance
 - III.3** Courbes de distribution
- IV Réactions acide-base**
 - IV.1** Exemple
 - IV.2** Force d'un acide, d'une base
 - IV.3** Calcul d'un état d'équilibre
- V Réactions de précipitations – (MPSI)**
 - V.1** Produit de solubilité
 - V.2** Diagramme d'existence
 - V.3** Solubilité

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Identifier le caractère acido-basique d'une réaction.
- Écrire l'équation d'une réaction acide-base et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre à partir des pK_a des couples acide-base mis en jeu.
- Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau.
- Utiliser un diagramme de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).

1 Acides et bases

1.1 Couple acide-base

Définition

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs proton(s) H^+ .
Une **base** est une espèce chimique susceptible de **capter** un ou plusieurs proton(s) H^+ .
Un **couple acide-base** est noté AH/A^- .

Exemple : Quelques couples acide-base fréquemment rencontrés :

acide chlorhydrique/ion chlorure : HCl/Cl^-

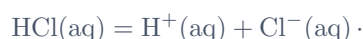
ion ammonium/ammoniac : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

acide éthanoïque/ion éthanoate : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

acide nitrique/ion nitrate : $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$

À chaque couple acide-base, on associe une **équation de demi réaction** qui traduit la libération du ou des proton(s) par l'acide.

Exemple : La demi équation de réaction associée au couple de l'acide chlorhydrique est



Définition

Un **polyacide** est susceptible de libérer plusieurs protons H^+ .

Exemple : L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide, qui donne les couples $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ et $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$.

1.2 Réaction acide-base

Définition

Une **réaction acide-base**, ou réaction acido-basique correspond à un **transfert d'un ou plusieurs protons** entre deux couples acide-base.

Application 1 – Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

On considère la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau, qui met en jeu les couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

1. Écrire les demi-équations de réactions associées à chacun de ces couples.
2. En déduire l'équation de la réaction.

Application 2 – Réaction entre les ions nitrates et les ions ammonium

On mélange deux solutions, l'une contenant des ions nitrates NO_3^- et l'autre des ions NH_4^+ .

1. Identifier les couples acide-base mis en jeu.
2. En déduire l'équation de la réaction.

2 Cas particulier de l'eau

2.1 Autoprotolyse de l'eau

L'eau est une espèce **amphotère** : elle peut jouer le rôle d'acide dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et de base dans le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. L'eau peut donc réagir sur elle-même, conduisant à la réaction d'**autoprotolyse** de l'eau.

La réaction d'**autoprotolyse de l'eau** a lieu dans toute solution aqueuse :

espace 1

Sa constante d'équilibre est appelée **produit ionique** de l'eau, notée K_e est donnée par

espace 2

À 298 K, on a $K_e = 10^{-14}$ soit $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$.

En chimie, la notation $\text{p}X$ est définie par $\text{p}X = -\log X$.

2.2 pH d'une solution

Définition

Le **potentiel hydrogène** d'une solution, noté pH est défini par

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

où $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ est exprimée en mol/L.

Application 3 – pH d'une solution

On mesure le pH d'une solution et on trouve $\text{pH} = 5$.

1. Déterminer la concentration en ions H_3O^+ .
2. Exprimer la concentration en ion HO^- en fonction du pH et du produit ionique de l'eau. Quelle espèce est majoritaire en solution ?

Propriété

Si une solution a un pH

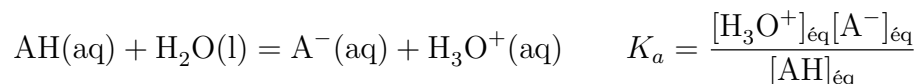
- **inférieur à 7**, les ions H_3O^+ sont majoritaires et la solution est **acide** ;
- **égal à 7**, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ et la solution est **neutre** ;
- **supérieur à 7**, les ions HO^- sont majoritaires et la solution est **basique**.

3 Constante d'acidité

3.1 Définitions

Définition

La **constante d'acidité** K_a est la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction d'un acide sur l'eau. Pour un couple AH/A^- , on a



On donne souvent le $\text{p}K_a$ d'un couple, défini par $\text{p}K_a = -\log K_a$.

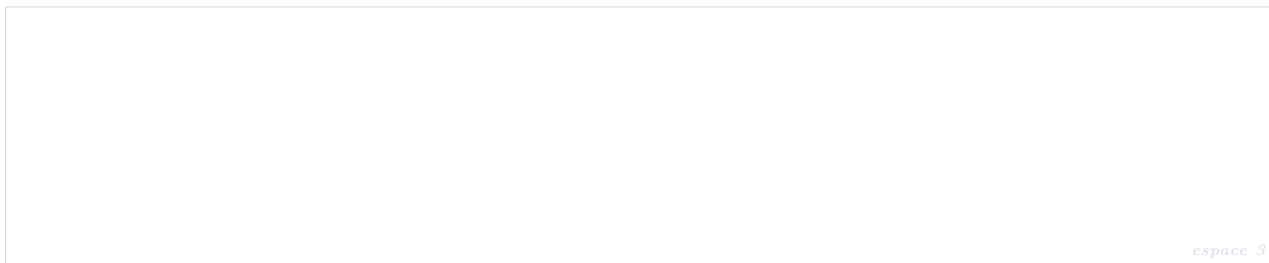
Cas particulier de l'eau

Application 4 – $\text{p}K_a$ des couples de l'eau

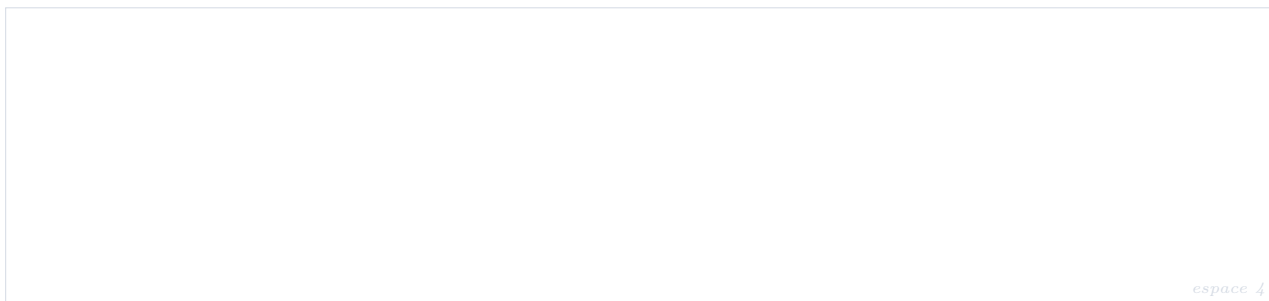
1. Déterminer les valeurs $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$ et $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$ des deux couples de l'eau.
2. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction de H_3O^+ avec HO^- .

3.2 Diagramme de prédominance

On considère le couple AH/A^- . À l'équilibre, le $\text{p}K_a$ peut s'exprimer en fonction du pH de la solution et du rapport des concentrations $[\text{A}^-]_{\text{éq}}/[\text{AH}]_{\text{éq}}$.



On en déduit le diagramme de prédominance d'un couple acide-base en fonction du pH.



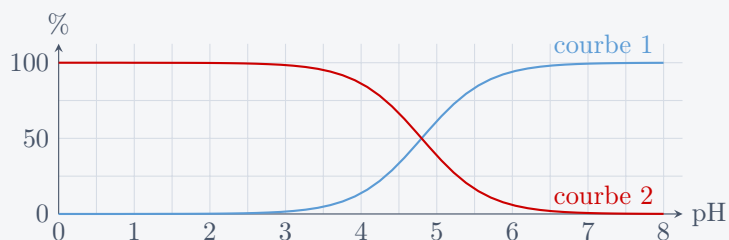
→ pH

En particulier, pour $\text{pH} = \text{p}K_a$, on a $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{AH}]_{\text{éq}}$.

3.3 Courbes de distribution

Application 5 – Courbes de distribution de l'acide éthanoïque

Les courbes de distribution des espèces CH_3COOH et CH_3COO^- sont représentées ci-dessous.



1. Associer chaque courbe à l'espèce correspondante.
2. Déterminer le $\text{p}K_a$ du couple.

espace 5

Application 6 – Cas d'un diacide

Les courbes de distribution des différents couples acide-base associés à H_2S sont représentées ci-dessous.



1. Déterminer les $\text{p}K_a$ des couples en présence.
2. Construire le diagramme de prédominance de ces couples.

espace 6

4 Réactions acide-base

4.1 Exemple

On considère le mélange de deux espèces acide-base : l'acide chlorhydrique HCl et l'ammoniac NH_3 , associés aux couples HCl/Cl^- ($\text{p}K_{a1} = -3$) et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{p}K_{a2} = 9,2$). Le diagramme de prédominance de ces deux espèces est

_____ → pH

espace 7

On commence par écrire les demi-équations de réactions et les expressions des constantes d'acidité associées.

espace 8

L'équation de la réaction est donc

espace 9

et sa constante d'équilibre s'écrit

espace 10

La réaction est donc _____.

Application 7 – Réactions acide-base

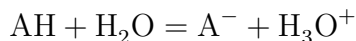
Pour chacun des cas ci-dessous, indiquer si les espèces peuvent coexister ou non, écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre. Les espèces introduites sont indiquées en gras.

1. HF/F^- ($\text{p}K_a = 3,2$) et HCN/CN^- ($\text{p}K_a = 9,2$).
2. HClO/ClO^- ($\text{p}K_a = 8$) et $\text{H}_2\text{PO}_3/\text{HPO}_3^-$ ($\text{p}K_a = 2$).
3. $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ($\text{p}K_a = 6,3$) et $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ ($\text{p}K_a = 3,8$).

4.2 Force d'un acide, d'une base

Définition

Un **acide fort** réagit totalement avec l'eau. Le taux d'avancement de la réaction



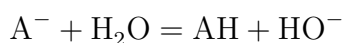
est égal à 1. Son $\text{p}K_a$ est **inférieur ou égal à 0**.

Un acide fort n'existe pas dans l'eau : il est entièrement dissocié. L'ion oxonium est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau.

Exemple : Acide chlorhydrique HCl , acide nitrique HNO_3 , acide sulfurique H_2SO_4 , etc.

Définition

Une **base forte** réagit totalement avec l'eau. Le taux d'avancement de la réaction



est égal à 1. Son $\text{p}K_a$ est **supérieur ou égal à 14**.

De même, une base forte n'existe pas dans l'eau. L'ion hydroxyde est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

Exemple : Anion amidure NH_2^- , etc.

Propriété

On dit que l'eau est un **solvant nivelant**. En solution aqueuse :

- tous les acides forts sont équivalents à H_3O^+ ;
- toutes les bases fortes sont équivalentes à HO^- .

Application 8 – pH d'une solution d'un acide fort/d'une base forte

L'acide chlorhydrique est un acide fort, la soude une base forte.

1. Déterminer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Déterminer le pH d'une solution de soude (hydroxyde de sodium) à la concentration $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Définition

Les acides et les bases qui ne réagissent pas totalement avec l'eau sont des **acides et bases faibles**. Leur $\text{p}K_a$ est compris entre 0 et 14.

4.3 Calcul d'un état d'équilibre

Propriété

La réaction la plus **favorisée thermodynamiquement** est celle ayant lieu entre **l'acide le plus fort** présent et **la base la plus forte** présente dans le milieu à l'état initial.

Pour déterminer la réaction prépondérante, on utilise la règle du gamma. On considère deux couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- , tels que $pK_{a1} > pK_{a2}$.

Réaction A_1^- avec A_2H

pK_a
↑

espace 11

espace 12

Réaction A_1H avec A_2^-

pK_a
↑

espace 13

espace 14

Application 9 – Mélange d'un acide faible et d'une base faible

On mélange deux volumes V égaux d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH et d'une solution de nitrite de sodium ($Na^+ + NO_2^-$), toutes les deux à la concentration $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

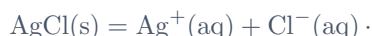
Données, à 298 K : CH_3COOH/CH_3COO^- $pK_{a1} = 4,8$ et HNO_2/NO_2^- $pK_{a2} = 3,2$.

1. Déterminer la composition du système à l'équilibre.
2. En déduire le pH de la solution.

5 Réactions de précipitation – (MPSI)

Certaines espèces neutres peuvent se révéler peu solubles en solution aqueuse. Un solide (précipité) peut alors apparaître dans le milieu et il s'établit un équilibre hétérogène entre le solide et des espèces en solution.

Exemple : Le chlorure d'argent AgCl est un solide peu soluble dans l'eau. Lorsque le précipité AgCl(s) est présent, un équilibre est réalisé entre le solide et les ions en solution



5.1 Produit de solubilité

Définition

La constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution d'une molécule de solide est appelée **produit de solubilité** et est notée K_s .

Exemple : Le produit de solubilité du chlorure d'argent s'écrit

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{(c^\circ)^2}.$$

La constante d'équilibre n'est vérifiée que si **le solide est effectivement présent**. La situation où le solide n'est pas présent correspond à une rupture d'équilibre.

La valeur du quotient de réaction permet de déterminer si un mélange donnera lieu à l'apparition d'un précipité ou non :

- si $Q < K_s$, la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide ;
- si $Q = K_s$, il y a équilibre entre le solide et les espèces en solution ;
- si $Q > K_s$, il y a précipitation et diminution du quotient réactionnel jusqu'à l'équilibre.

5.2 Diagramme d'existence

De manière analogue au diagramme de prédominance d'un couple acide-base, on peut tracer un **diagramme d'existence** d'un précipité. Le diagramme est alors tracé en fonction de $pX = -\log[X]$, avec X un ion du précipité.

Exemple : On souhaite représenter le diagramme d'existence du précipité AgI(s) gradué en $pI = -\log[I^-]$ à partir d'une solution de nitrate d'argent de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pK_s de AgI(s) vaut 15,2 à 298 K

Supposons que des ions iodure I^- sont ajoutés progressivement à la solution d'ions Ag^+ sans variation de volume. Au moment où la première particule de AgI(s) apparaît, le produit de solubilité est vérifié et $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Alors $[I^-] \times 0,1 = 10^{-pK_s}$, d'où $pI = 14,2$. Si $pI > 14,2$, le précipité n'existe pas car $[I^-]$ est trop faible et $Q < K_s$. En revanche si $pI < 14,2$, la précipité existe.



Le tracé du diagramme dépend de la solution étudiée.

5.3 Solubilité

Définition

La solubilité d'un solide est la **quantité maximale** de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Cette solubilité est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou de façon massique en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Si une solution est saturée, la quantité de solide passée en solution est égale à la solubilité du solide dans la solution étudiée. La solubilité d'un solide dépend de la nature de la solution.

Exemple : Le $\text{p}K_s$ du précipité PbI_2 vaut 8,1. Pour déterminer sa solubilité dans l'eau pure, on commence par représenter le tableau d'avancement de la réaction de dissolution.

	$\text{PbI}_2(\text{s})$	$=$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	$+$	$2\text{I}^{-}(\text{aq})$
<i>E.I.</i>	<i>excès</i>		0		0
<i>E.F.</i>	<i>excès</i>		s		$2s$

Puisque le solide est en excès, l'*E.F.* est un état d'équilibre et le produit de solubilité est vérifié, soit

$$K_s = s(2s)^2 = 4s^3, \quad \text{d'où} \quad s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercices

Exercice 1 – Dissociation d'un acide faible

L'acide formique de formule HCO_2H (noté AH) est un monoacide faible de pK_a égal à 3,8.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Calculer le taux de dissociation α de l'acide d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. Quelle est la valeur du pH lue sur un pH-mètre trempé dans la solution précédente ?

Exercice 2 – État d'équilibre d'une base faible

L'ion phosphate PO_4^{3-} est une base faible, elle est introduite en solution aqueuse sous forme de phosphate de sodium de concentration initiale $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On indique que l'ion phosphate intervient dans le couple acide-base $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, de pK_a égal à 12,3.

Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

Exercice 3 – État d'équilibre d'un ampholyte

La glycine est un acide aminé noté AH. Il participe à deux couples acido-basiques : AH_2^+/AH de $pK_{a1} = 2,3$ et AH/A^- de $pK_{a2} = 9,6$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse dans laquelle la glycine est introduite à la concentration initiale $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 4 – Réaction prépondérante

On prépare une solution aqueuse décimolaire de NH_4^+ et de PO_4^{3-} .

1. Écrire les diagrammes de prédominance.
2. Quelle devrait-être la réaction prépondérante ?
3. Calculer sa constante de réaction. En déduire les différentes concentrations à l'équilibre.
4. Calculer le pH final. L'hypothèse sur la réaction prépondérante était-elle valable ?

Données : $pK_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$; $pK_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$; $pK_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,1$; $pK_{a4}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Exercice 5 – Propriétés acido-basiques de la silice

La silice pure $\text{SiO}_2(\text{s})$ se dissout dans l'eau selon l'équilibre suivant :



La forme dissoute de la silice $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ est associée aux constantes successives d'acidité $K_{a,1} = 10^{-9,5}$ et $K_{a,2} = 10^{-12,6}$.

1. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute.
2. Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?
3. Pour une eau dont le pH est compris entre 10 et 12, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice en milieu basique. Exprimer la constante K'_1 de cet équilibre en fonction de K , $K_{a,1}$ et K_e . Faire l'application numérique.
4. Pour une eau dont le pH est compris entre 13 et 14, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice en milieu basique. Exprimer la constante K'_2 de cet équilibre en fonction de K , $K_{a,1}$, $K_{a,2}$ et K_e . Faire l'application numérique.

Exercice 6 – Traitement d'un effluent gazeux

Pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration, on fait réagir les ions phosphate selon l'équation :



1. Représenter le diagramme de prédominance des diverses formes acido-basiques du phosphore en phase aqueuse en fonction du pH.
2. Représenter le domaine de prédominance des diverses formes acido-basiques de l'azote en phase aqueuse en fonction du pH.
3. Les ions PO_4^{3-} et NH_4^+ peuvent-ils coexister ? Justifier. Écrire l'équation de la réaction que l'on pourrait envisager entre ces ions et calculer sa constante d'équilibre.

En réalité, cette réaction n'est pas observée ; nous allons montrer que les deux ions réagissent selon l'équation 1.

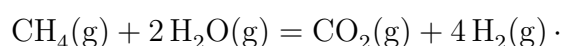
Un effluent aqueux en sortie de la station d'épuration contient une concentration totale $c_P = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'espèces phosphorées et une concentration totale $c_N = 15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en espèces azotées. Le pH est maintenu égal à num9,5.

4. Calculer la concentration molaire en ion PO_4^{3-} dans l'effluent.
5. Calculer la concentration molaire en ion NH_4^+ dans l'effluent.
6. On introduit dans un volume 5 m^3 d'effluent une masse $m = 200 \text{ g}$ de chlorure de magnésium MgCl_2 , totalement soluble dans l'eau dans les conditions utilisées. La variation de volume liée à l'ajout du chlorure de magnésium est négligée. Dans quel sens évolue le système ? Ces conditions permettent-elles de réduire la teneur en phosphore de l'effluent ? Justifier.

Données : $M_{\text{MgCl}_2} = 95,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; constantes d'acidité pour H_3PO_4 : $pK_{a1} = 2,1$, $pK_{a2} = 7,2$, $pK_{a3} = 12,4$; $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Exercice 7 – Élimination du dioxyde de carbone

La production la plus importante en tonnage de dihydrogène est issue du vaporefromage du méthane, décrit par l'équation de réaction suivante :



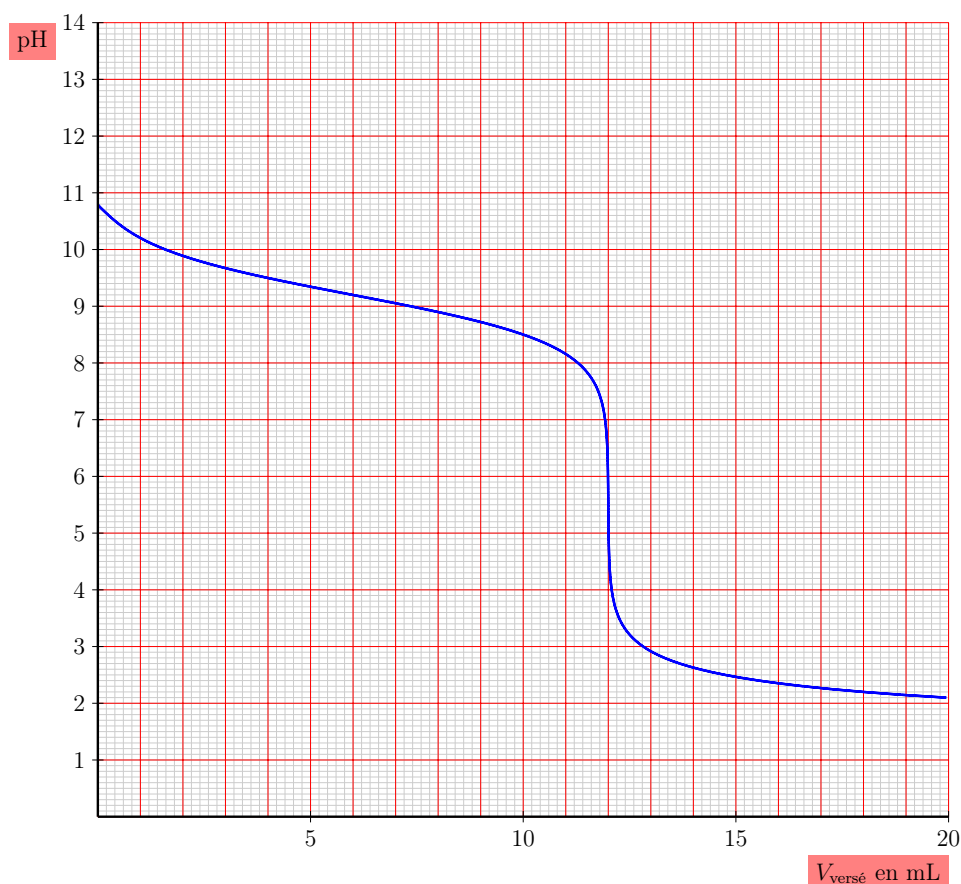
Pour isoler le dihydrogène, il faut éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux. Une des techniques employées est d'absorber $\text{CO}_2(\text{g})$ par une solution aqueuse basique. La base employée est l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du dioxyde de carbone.
2. Écrire l'équation de la réaction observée après dissolution du dioxyde de carbone dans la solution aqueuse d'ions carbonate. Justifier que cette réaction soit totale dans les conditions usuelles.
3. Dans quel domaine de pH se trouve le système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stœchiométriques ?

Données : $pK_a(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,3$; $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Exercice 8 – Solutions d'ammoniaque

On se propose de déterminer la concentration d'une solution d'ammoniaque NH_3 par pH-métrie. Pour cela, on titre un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'ammoniaque à la concentration C par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_a = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suit l'évolution du pH en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé V et on obtient la courbe représentée ci-dessous.



Données : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

1. Quel est le matériel nécessaire pour réaliser le suivi pH-métrique de ce titrage ? Faire un schéma.
2. Écrire l'équation de la réaction support de titrage et calculer sa constante K .

3. En exploitant la courbe et en justifiant soigneusement, déterminer la concentration C de la solution aqueuse d'ammoniaque.
4. Expliquer comment retrouver la valeur du pK_a du couple dosé acide-base de l'espèce dosée.
5. Déterminer rapidement la composition ainsi que le pH de la solution contenue dans le bécher pour un volume d'acide chlorhydrique versé $V = 12 \text{ mL}$.
6. Quel est l'indicateur coloré le plus approprié pour repérer le point équivalent de ce titrage ? Justifier.

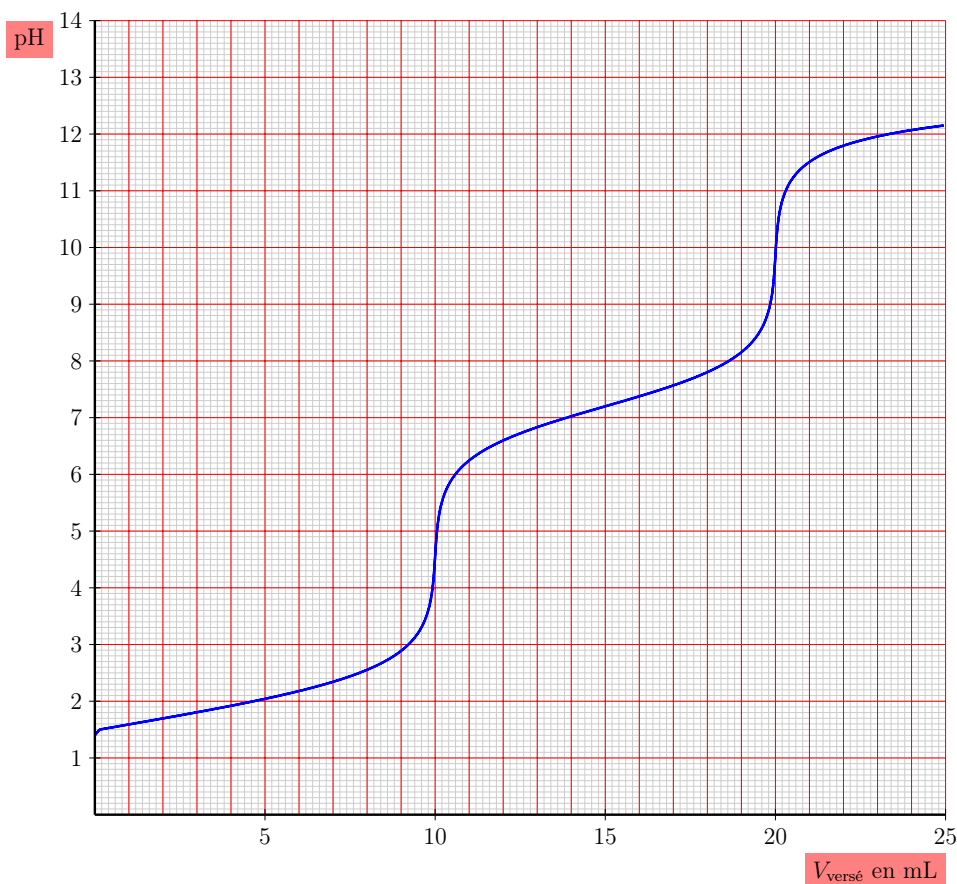
Les zones de virage de quelques indicateurs colorés sont données ci-dessous

Indicateur coloré	Zone de virage
rouge de méthyle	4,2 – 6,2
bleu de bromophénol	3,0 – 4,6
rouge de crésol	7,2 – 8,8

Exercice 9 – Titrage d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont : $\text{SO}_2(\text{aq})$, $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$, $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$.

On étudie le dosage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre, de concentration notée c_{SO_2} , par une solution aqueuse de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $c_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V le volume de soude versé. La courbe de pH a été modélisée et représentée ci-dessous.

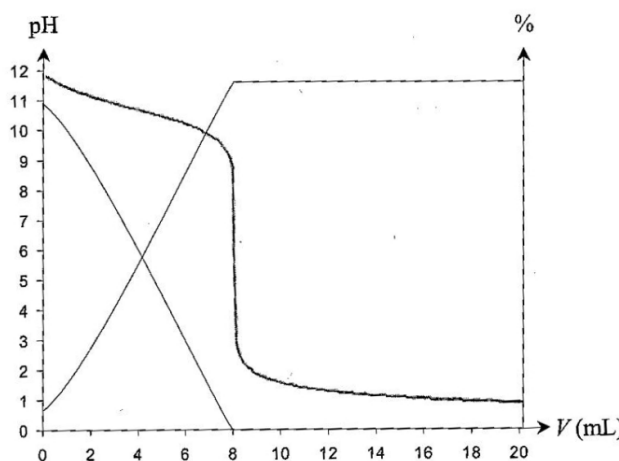


1. Écrire les équations des réactions ayant lieu au cours du dosage. Calculer les valeurs de leurs constantes thermodynamiques d'équilibre.
2. Pourquoi observe-t-on lors de ce dosage deux sauts de pH ? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre c_{SO_2} .
3. Calculer la valeur du pH initial de la solution.

Données : $pK_{a1}(\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-) = 1,8$; $pK_{a2}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$.

Exercice 10 – Titrage pH-métrique d'une amine

On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$. Pour cela, on dissout une masse $m = 0,146 \text{ g}$ dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration molaire $c_A = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne ci-contre la courbe de titrage $\text{pH} = f(V)$ à laquelle sont superposées en traits fins deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ et $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$ en solution en fonction du volume V de la solution titrante versée.



Données :

- Masses molaires : $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{N}} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - Zones de virage d'indicateurs colorés : phénolphthaléine 8,2 à 10,0 ; bleu de bromothymol 6,0 à 7,6 ; vert malachite 0,2 à 1,8.
1. Attribuer les courbes de pourcentage aux deux espèces $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ et $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$ et déterminer le pK_a du couple.
 2. Écrire l'équation de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre et justifier qu'elle peut servir de support de titrage.
 3. Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH, et en particulier l'existence du saut.
 4. Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence.
 5. Déterminer la formule de l'amine.

