

Titrages d'acides faibles par des bases fortes ou l'inverse

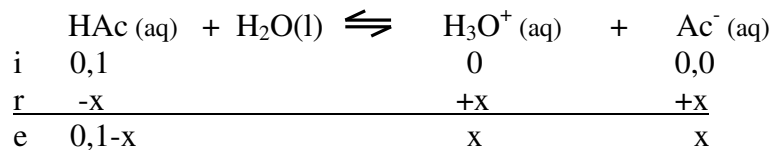


Le contenu en acide acétique du vinaigre de cidre peut être mesuré par la méthode de titrage d'un acide faible par une base forte.

Soit le titrage de 25 mL de CH_3COOH (HAc) 0,1 mol/L par du NaOH 0,1 mol/L

Il s'agit de calculer le pH: avant l'addition de NaOH
 après l'addition de 12,5 ml de NaOH
 après l'addition de 25 ml de NaOH
 après l'addition de 30 ml de NaOH

Avant l'addition de NaOH



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{(x^2)}{(0,1)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,87$$

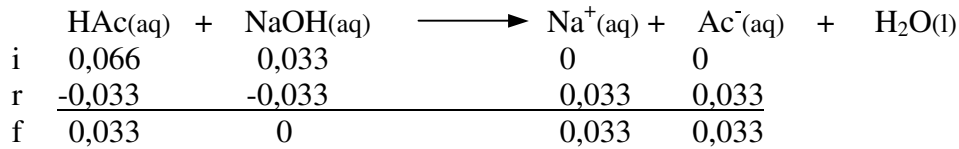
Après l'addition de 12,5 ml de NaOH

Calcul des nouvelles concentrations suite à la dilution:

Volume total = 25 mL + 12,5 mL = 37,5 mL

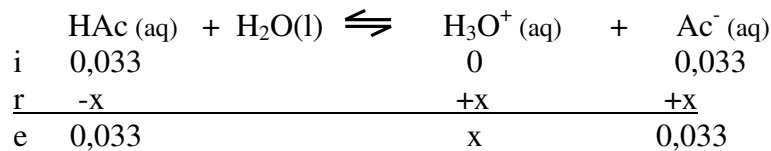
Pour HAc : $\frac{25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{37,5 \text{ mL}} = 0,066 \text{ mol/L}$

Pour NaOH : $\frac{12,5 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{37,5 \text{ mL}} = 0,033 \text{ mol/L}$



Ici il est préférable de faire le bilan:

Bilan: Il reste 0,033mol/L de HAc
On a formé 0,033mol/L de Ac⁻



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{(x)(0,033)}{(0,033)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} = K_a$$

$$\text{pH} = 4,75 = \text{pKa}$$

Ce point qui apparaîtra sur le graphique du titrage est important. C'est le point de demi-neutralisation. Le nombre de mole de base ajouté est égal à la moitié du nombre de mole d'acide. Expérimentalement on l'utilise pour évaluer le Ka d'un acide.

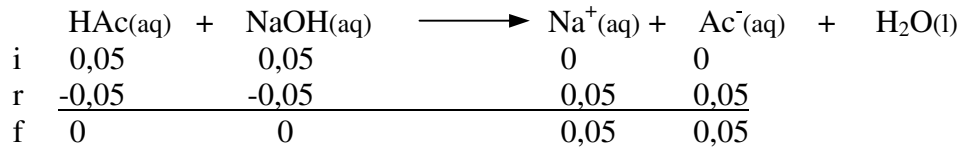
Après l'addition de 25 ml de NaOH

Calcul des nouvelles concentrations suite à la dilution:

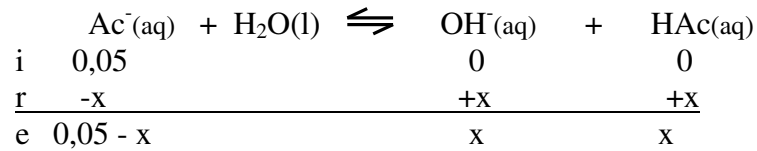
Volume total = 25 mL + 25 mL = 50 mL

Pour HAc : $\frac{25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{50 \text{ mL}} = 0,05 \text{ mol/L}$

$$\text{Pour NaOH : } \frac{25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{50 \text{ mL}} = 0,05 \text{ mol/L}$$



Bilan: Il ne reste plus de HAc
On a formé 0,05mol/L de Ac⁻



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{(x^2)}{(0,05)} = 5,5 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,24 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5,28$$

$$\text{pH} = 8,72$$

Après l'addition de 30 ml de NaOH

Calcul des nouvelles concentrations suite à la dilution:

$$\text{Volume total} = 25 \text{ mL} + 30 \text{ mL} = 55 \text{ mL}$$

$$\text{Pour HAc : } \frac{25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{55 \text{ mL}} = 0,045 \text{ mol/L}$$

$$\text{Pour NaOH : } \frac{30 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{55 \text{ mL}} = 0,054 \text{ mol/L}$$

	HAc(aq)	+	NaOH(aq)	\longrightarrow	$\text{Na}^+(\text{aq})$	+	$\text{Ac}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O(l)}$
i	0,045		0,054		0		0		
r	-0,045		-0,045		0,045		0,045		
f	0		0,009		0,045		0,045		

Bilan: 0,009 de NaOH, une base forte
 On a formé 0,045mol/L de Ac^- base faible

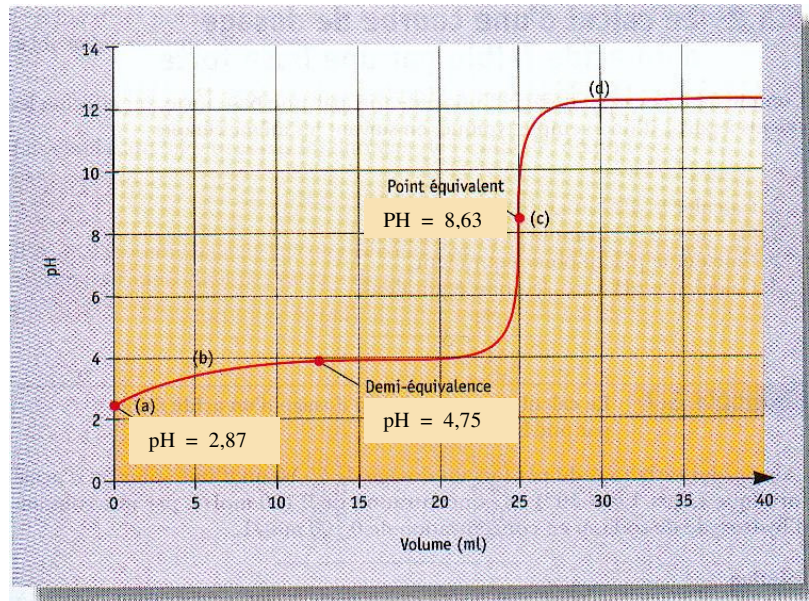
Ici on est en présence d'un mélange d'une base forte et d'une base faible. On peut négliger la formation des ions OH^- provenant de la base faible.

	NaOH(aq)	\longrightarrow	$\text{Na}^+(\text{aq})$	+	$\text{OH}^-(\text{aq})$
i	0,009		0		0
r	-0,009		+0,009		+0,009
f	0		0,009		0,009

$$\text{pOH} = 2,0$$

$$\text{pH} = 12$$

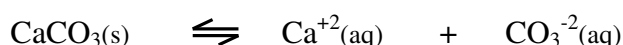
Courbe de titrage acide faible par une base forte



Équilibre de solubilité

6.6 Équilibres ioniques et produit de solubilité

Dans cette section nous allons étudier l'équilibre des sels peu solubles. On considère que lorsque la solubilité d'un sel est inférieure à 0,1 g par 100 g d'eau on peut le traiter en terme d'équilibre chimique. C'est le cas du carbonate de calcium, CaCO_3 , un sel peu soluble.



On remarque, à partir de l'équation, qu'on a un équilibre hétérogène dont l'expression d'équilibre s'écrit:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = 8,7 \times 10^{-9} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

La constante d'équilibre est appelée constante du produit de solubilité ou tout simplement produit de solubilité.

Lorsqu'on dissout de CaCO_3 dans l'eau, les concentrations des deux ions augmentent graduellement. Lorsqu'on remarque que le CaCO_3 ne se dissout plus, l'équilibre est atteint et les concentrations des ions restent constantes. L'ajout de CaCO_3 à ce stade ne modifie pas l'équilibre, car le solide n'intervient pas dans l'expression d'équilibre.

Avant l'équilibre: $[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] < K_{ps}$ (La solution est insaturée)

À l'équilibre: $[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = K_{ps}$ (La solution est saturée)

Exercice: À l'aide de votre volume, page 295, écrivez les équations de dissociation, les expressions d'équilibre des sels (ou hydroxydes) suivants dans l'eau et trouvez leur K_{ps} . (aidez-vous de votre tableau périodique)

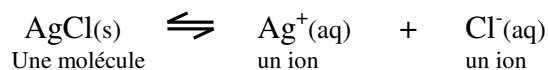
- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| a) PbF_2 | d) $\text{Al}(\text{OH})_3$ |
| b) ZnCO_3 | e) AgI |
| c) Ag_2CrO_4 | f) BaSO_4 |

Réponses en classe.

Relation entre solubilité et Kps

Dans la littérature scientifique la solubilité est exprimée en gramme de sel dissout par 100 g d'eau. Ici nous allons travailler surtout en solubilité molaire (mol/L).

Par exemple, dans une solution saturée de AgCl, les ions Ag^+ et Cl^- sont en équilibre avec le AgCl solide. Lorsqu'une molécule de AgCl se dissout il se forme un ion Ag^+ et un ion Cl^- .

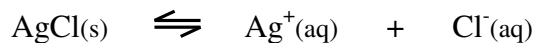


$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{la solubilité } S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

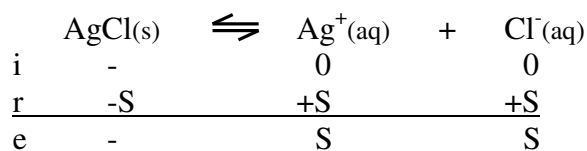
Évaluation de la solubilité à partir du Kps.

Exemple: Calculez la solubilité du AgCl à 25°C.



$$K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Tableau de stoechiométrie:



$$1,6 \times 10^{-10} = [S][S]$$

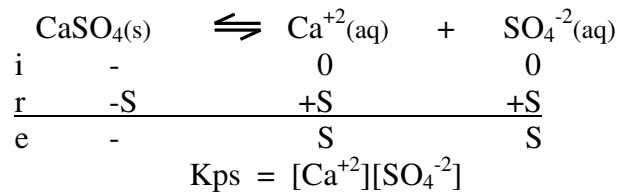
$$S = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Exercice: Calculez la solubilité de PbI_2 25°C ($K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8}$)

Réponse: $1,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Calcul du Kps connaissant la solubilité

Exemple: À 25°C la solubilité du sulfate de calcium, CaSO₄, est égale à 7,8 x 10⁻³ mol/L. Calculez le Kps.



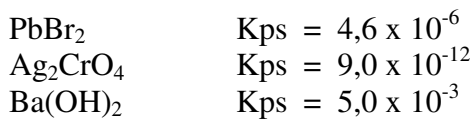
Comme $S = [\text{Ca}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] = 7,8 \times 10^{-3}$

$$\text{Kps} = [7,8 \times 10^{-3}][7,8 \times 10^{-3}] = 6,1 \times 10^{-5}$$

Solubilité relative

Pour certains sels, on peut comparer leur solubilité en comparant leur valeur de Kps. Il faut cependant que ces sels donnent le même nombre d'ions. Si ce n'est pas le cas on doit, en utilisant la méthode donnée précédemment, évaluer leur solubilité.

Exemple: Ces trois sels donnent, en solution, 3 ions par molécule dissociée.



Le plus soluble est le Ba(OH)₂

Le moins soluble est le Ag₂CrO₄

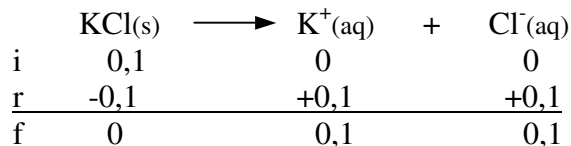
Solubilité en présence d'un ion commun

On vient de calculer la solubilité d'un sel dans l'eau pure. Quelle est la solubilité d'un sel dans une solution contenant déjà un de ses ions (ion commun). Comme dans le cas d'un

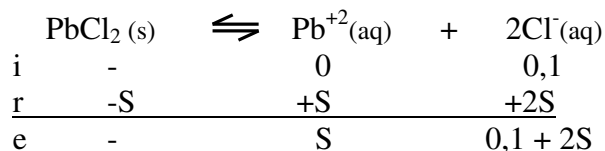
acide qui se dissocie moins dans une solution contenant un de ses ions, un sel sera moins soluble. L'ion commun au sel peut provenir d'un autre sel très soluble. Pour éviter toute confusion on indiquera le sel qui est très soluble.

Exemple: La solubilité du chlorure de plomb(II), PbCl_2 , dans l'eau pure à 25°C est égale à $1,43 \times 10^{-2}$ mol/L. Quelle est sa solubilité dans une solution contenant du KCl (sel soluble) à 0,10 mol/L.

On commence par traiter les réactions complètes, soit la dissociation du KCl.



Bilan: $\text{K}^+ = 0,1$ mol/L, n'intervient pas dans l'équilibre avec PbCl_2
 $\text{Cl}^- = 0,1$ mol/l, participe à l'équilibre de PbCl_2
 $\text{PbCl}_2 = ?$ S



$$K_{ps} = [\text{S}][0,1 + 2\text{S}]^2 = 1,6 \times 10^{-5}$$

Comme PbCl_2 est peu soluble et que la solution contient déjà des ions Cl^- , la valeur de S devient négligeable devant 0,1.

$$0,1 + 2\text{S} = 0,1$$

$$K_{ps} = [\text{S}][0,1]^2 = 1,6 \times 10^{-5}$$

$$\text{S} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L (solubilité diminuée par rapport à l'eau pure)}$$

Exercice: Calculez la solubilité de CaF_2 ($K_{ps} = 4,0 \times 10^{-11}$) dans une solution de NaF (sel soluble) à 0,025 mol/L.

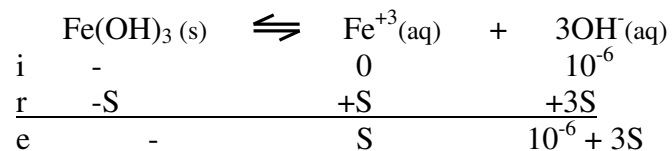
Réponse: $6,4 \times 10^{-8}$ mol/L

pH et solubilité

La solubilité de plusieurs hydroxydes dépend du pH (ou du pOH) de la solution. Encore ici on est en présence d'un ion commun, l'ion OH^- .

Exemple: Calculez la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 2,64 \times 10^{-39}$) dans une solution de $\text{pH} = 8$

Si le pH égale 8, le pOH est 6 et la concentration des ions OH^- est 10^{-6} .



$$K_{ps} = [S][10^{-6} + 3S]^3 = 2,64 \times 10^{-39}$$

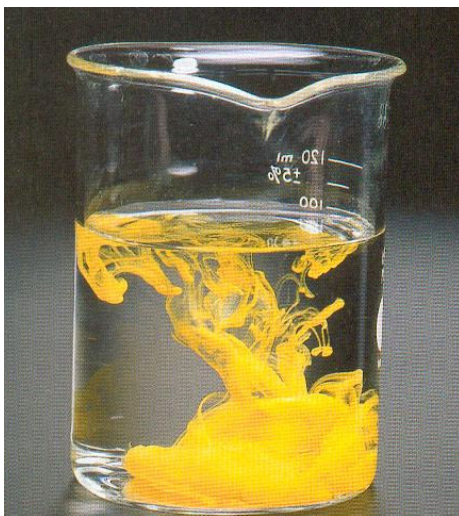
$$[S][10^{-6}]^3 = 2,64 \times 10^{-39}$$

$$S = 2,64 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

Exercice: Calculez la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} = 2,64 \times 10^{-39}$) dans l'eau pure et dans une solution de $\text{pH} = 4$.

Réponse: $9,94 \times 10^{-11}$ mol/L dans l'eau pure et $2,64 \times 10^{-9}$ mol/L dans une solution de $\text{pH} = 4$.

6.7 Précipitation

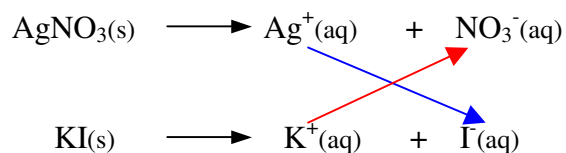


Si l'on ajoute une solution aqueuse de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à une solution de KI, il se forme un précipité de PbI_2 .

On vient de traiter la solubilité de certains sel peu solubles. Leur solubilité dépend du milieu dans lequel on les dissout. Dans cette section nous allons nous intéresser à la précipitation des ions présents en solution. Le terme précipité réfère à un solide qui se forme en solution généralement à partir d'ions de charges opposées..

Prédiction des réactions de précipitation

On mélange deux sels solubles, du AgNO_3 et du KI. Ces deux sels donnent en solution les ions suivants:



En combinant ces ions, on obtient deux sels, le AgI et le KNO_3 . Un précipité se formera si un de ces deux sels est insoluble. Pour répondre à cette questions on doit connaître la solubilité des sels. En regardant dans le tableau de la page 295 de votre volume on constate que le AgI est un sel peu soluble. C'est lui qui pourra précipiter si les

concentrations des deux ions sont suffisamment grandes. Le KNO_3 n'apparaît pas dans ce tableau car c'est un sel soluble.

Exercice: Quels sont les sels susceptibles de précipiter si on mélange les sels solubles suivants en solution aqueuse?

- a) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ et $\text{MgCl}_2(\text{aq})$
- b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{aq})$ et $\text{CuCl}_2(\text{aq})$
- c) $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ et $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$

Réponse: a) aucun précipité, b) CuS , c) ZnCO_3

Condition de précipitation

Une solution contient $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L d'ions Ag^+ et $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L d'ions Cl^- . Se formera-t-il un précipité de AgCl ?

L'équilibre en solution entre le $\text{AgCl}(\text{s})$ et ses ions est donné par l'équation:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10} \text{ à l'équilibre à } 25^\circ\text{C}$$

À partir des concentrations initiales évaluons le **quotient réactionnel Q**.

$$Q = [\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0$$

$$Q = [1,0 \times 10^{-4}][1,0 \times 10^{-4}] = 10^{-8}$$

Q est plus grand que le K_{ps} , il y aura précipitation. Il se formera du AgCl .

$Q < K_{\text{ps}}$ pas de précipitation, solution insaturée

$Q = K_{\text{ps}}$ équilibre, solution saturée

$Q > K_{\text{ps}}$ précipitation, solution sursaturée

Exercice: Y aura-t-il précipitation si l'on dissout 1,0 mg de Na_2CrO_4 dans 225 mL de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 0,00015 mol/L.

Réponse: Il n'y aura pas formation d'un précipité.

Évaluation de la masse d'un précipité et la concentration de ses ions à l'équilibre.

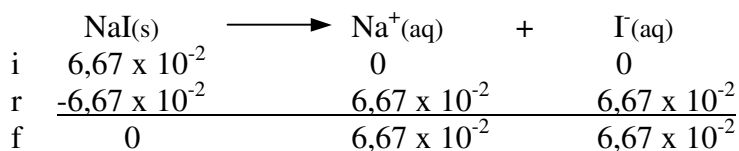
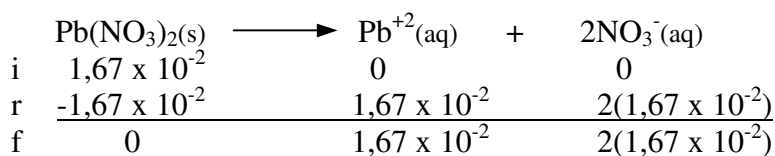
On mélange 100 mL d'une solution aqueuse de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (sel soluble) 0,05 mol/L à 200 mL d'une solution aqueuse de NaI (sel soluble) 0,1 mol/L. Identifiez le précipité potentiel, sa masse si nécessaire et la concentration de ses ions à l'équilibre.

1. Dilution

$$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \quad \frac{100 \text{ ml} \times 0,05 \text{ mol/L}}{300 \text{ mL}} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{NaI} \quad \frac{200 \text{ ml} \times 0,1 \text{ mol/L}}{300 \text{ mL}} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

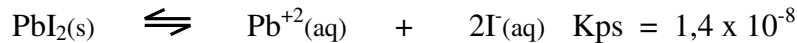
2. Formation d'ions



3. Précipité potentiel

C'est le **PbI_2** qui pourrait précipiter, le NaNO_3 est un sel soluble.

4. Conditions de précipitation (évaluation de Q)



$$Q = [1,67 \times 10^{-2}][6,67 \times 10^{-2}]^2 = 7,43 \times 10^{-5}$$

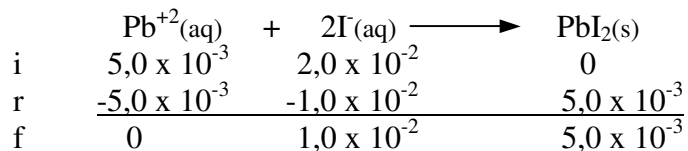
Comme $Q > K_{ps}$, il y aura formation de PbI_2 .

5. Évaluation de la masse de PbI_2

Pour évaluer la masse de précipité on peut considérer la réaction complète. De plus, comme on veut évaluer la masse (nb de mole) d'un solide il faut travailler en mole.

$$\text{Nombre de mole de } \text{Pb}^{+2} = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 0,30\text{L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Nombre de mole de } \text{I} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 0,30\text{L} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

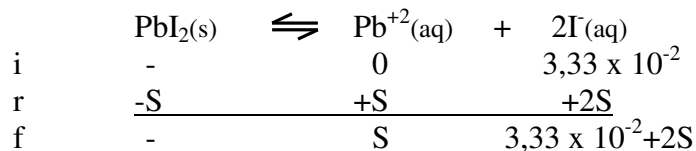


$$\text{Masse de } \text{PbI}_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 461 \text{ g/mol} = 2,3 \text{ g}$$

6. Évaluation de $[\text{Pb}^{+2}]$ et $[\text{I}]$ à l'équilibre

Il s'agit de déterminer la solubilité de PbI_2 en présence d'un excès de I^- trouvé précédemment.

$$\text{Excès de } \text{I}^- \text{ en mole par litre} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} / 0,3 \text{ L} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$



$$K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8} = [\text{S}][3,33 \times 10^{-2}]^2 \text{ le } 2\text{S} \text{ étant négligeable}$$

$$S = 1,3 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Pb}^{+2}] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^-] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$