

Quel est le pH d'une solution d'éthanoate de sodium

INFLUENCE DU CO₂ ATMOSPHERIQUE SUR LE pH D'UNE BASE FAIBLE

par Antoine TRIOLIER,
Lycée Climatique d'Altitude
(H.-Romane)
05200 Embrun.

Le programme de Chimie des classes terminales C D E propose, dans l'étude du couple acide-base CH₃CO₂H/CH₃CO₂⁻, de mesurer le pH d'une solution d'éthanoate de sodium 0,1 M, puis à partir du résultat, de calculer les diverses concentrations afin de montrer qu'elles vérifient la loi d'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

La valeur du pH de la solution figurant dans tous les manuels et les commentaires officiels varie de 8,9 à 8,6 selon les sources.

Mais toutes mesures effectuées dans les conditions les plus rigoureuses (eau distillée, éthanoate ultra pur, pHmètre de qualité parfaitement étalonné) indiquent que le pH ne dépasse jamais 8 quand il est stabilisé.

Seuls, quelques rares auteurs (j'en ai relevé 3 sur une dizaine d'ouvrages) signalent que la valeur indiquée est difficile à atteindre à cause du dioxyde de carbone dissous mais personne ne se risque à estimer la diminution qui peut en résulter par rapport à la valeur théorique de 8,9.

Cette valeur 8,9 est tirée de la relation donnant le pH d'une base faible :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C$$

en prenant 4,75 (*) pour pK_a du couple CH₃CO₂H/CH₃CO₂⁻. Mais cette relation n'est évidemment plus valable lorsqu'un acide faible est mélangé à une base faible. Nous allons montrer qu'il est

(*) 4,75 est le pK_a d'une solution idéale infiniment diluée, pour une solution $\frac{M}{10}$ on doit retenir la valeur 4,65, le pH calculé par la formule précédente est alors 8,8.

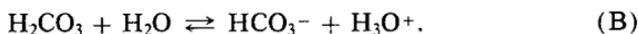
possible de chiffrer la baisse de pH due au CO_2 dissous, le calcul donne des valeurs qui concordent avec les résultats expérimentaux.

CALCUL DU pH A L'EQUILIBRE.

On sait que le dioxyde de carbone dissous réagit avec l'eau en donnant de l'acide carbonique H_2CO_3 :



L'acide carbonique qui n'a jamais été isolé est un acide faible qui se dissocie suivant l'équilibre :



On néglige la deuxième acidité de l'acide carbonique qui est extrêmement faible dans le domaine de pH qui nous occupe.

Les deux équilibres A et B sont en fait équivalents à l'équilibre global C :



Nous avons donc un mélange d'une base faible CH_3CO_2^- et d'un acide faible CO_2 en solution.

Le milieu que nous étudions est le siège de trois équilibres :



Le dernier obéit à la loi de HENRY sur la dissolution des gaz qui dit que la concentration d'un gaz dissous est proportionnelle à la pression partielle du gaz dans l'atmosphère qui surmonte la solution. Pour le gaz carbonique à température ordinaire, on a $[\text{CO}_2]_{\text{dissous}} = 0,044 P_{\text{CO}_2}$ (I)

P_{CO_2} est la pression partielle de CO_2 exprimée en atmosphère.

Comme dans l'air, la pression partielle de CO_2 est constante (environ $3,3 \cdot 10^{-4}$ atm) (*), on peut donc dire que, dans toute solution aqueuse à l'équilibre, on aura :

$$[\text{CO}_2] = \text{cte} \simeq 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$$

Quand on ajoute la base faible éthanoate de sodium à de l'eau distillée, l'équilibre (2) est déplacé vers la droite, l'espèce HCO_3^- devient majoritaire devant CO_2 dissous dans le domaine de pH où nous nous trouvons. Mais dans le même temps, l'équilibre (3) est aussi lentement déplacé vers la droite, si bien que lorsqu'il est

(*) Le pourcentage moyen actuel de CO_2 dans l'air est de 0,033 % en volume. La pression partielle de CO_2 est donc de $3,3 \cdot 10^{-4}$ atm si la pression atmosphérique vaut 1 atmosphère.

atteint, la concentration en CO_2 dissous de la solution reprend sa valeur initiale avant l'introduction de l'éthanoate.

On peut évaluer de manière précise cette concentration en mesurant le pH de l'eau distillée laissée suffisamment longtemps à l'air.

On montre facilement que :

$$[\text{CO}_2]_{\text{dissous}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e}{K} \quad (\text{pK} = 6,37). \quad (\text{II})$$

On peut calculer maintenant le pH de la solution d'éthanoate. Nous avons les équations :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = K_1 \quad \text{pK}_1 = 4,65$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{dissous}}} = K_2 \quad \text{pK}_2 = 6,37.$$

Appelons C_1 la concentration initiale en éthanoate de sodium et C_2 la concentration en CO_2 dissous. (Il faut bien noter que C_2 ne représente que $[\text{CO}_2]_{\text{dissous}}$ et non : $[\text{CO}_2]_{\text{dissous}} + [\text{HCO}_3^-]$).

De la première équation, on tire :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}],$$

l'équation de conservation donne :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = C_1 - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$$

d'où :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{C_1}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1}}.$$

Dans le domaine de pH où nous nous trouvons ($6 < \text{pH} < 8,8$),

on a $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1} \ll 1$. En faisant un développement limité :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = C_1 \left(1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1} \right)$$

le deuxième équilibre donne :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_2 K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

L'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

or :

$$[\text{Na}^+] = C_1$$

d'où :

$$C_1 \left(1 - \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) + \frac{K_2 C_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C_1 + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-].$$

Après simplification, on obtient :

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_2 C_2 + K_e}{\frac{C_1}{K_1} + 1}} \quad (\text{III})$$

Cette équation permet de calculer le pH de manière rigoureuse quelles que soient C_1 et C_2 , mais dans notre cas, elle prend une expression encore plus simple.

En effet, on peut négliger K_e en numérateur si :

$$C_2 \gg \frac{K_e}{K_2} \quad \text{ou} \quad C_2 \gg 4,26 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

Cette condition est automatiquement remplie pour de l'eau laissée au contact de l'air libre puisque on a vu que :

$$C_2 \simeq 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

En dénominateur, on négligera 1 devant $\frac{C_1}{K_1}$ si $C_1 \gg 10^{-4,65} \text{ M.}$

La simplification reste donc valable jusqu'à des solutions d'éthanoate de sodium de concentration 10^{-3} M.

Dans ces conditions, l'équation précédente s'écrit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_1 K_2 \frac{C_2}{C_1}$$

ou encore :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2 + \frac{1}{2} \log C_1 - \frac{1}{2} \log C_2} \quad (\text{IV})$$

VERIFICATION EXPERIMENTALE.

Pour vérifier la relation précédente, on doit impérativement utiliser de l'eau bi-distillée fraîchement préparée. De plus, il faut veiller à faire l'expérience dans une salle sans vapeurs acides ou basiques (HCl , SO_2 , NH_3) qui risqueraient de fausser les mesures. Il vaut mieux recueillir l'eau distillée dans un béccher en matière plastique pour éviter la dissolution des composés alcalins du verre qui augmentent le pH.

Avant de mesurer le pH de l'eau distillée, on doit attendre qu'il soit stabilisé (environ 2 à 3 minutes). La relation II permet alors le calcul de la concentration C_2 en CO_2 dissous.

Pour une pression atmosphérique normale, l'équilibre est atteint quand le pH de l'eau est compris entre 5,6 et 5,5.

Un pH de 5,6 correspond théoriquement à un pourcentage de l'air en CO_2 de 0,03 %, un pH de 5,5 à un pourcentage de 0,05 %.

Le calcul se fait suivant la loi de HENRY (relation I).

On sait maintenant que la teneur en CO_2 est en constante augmentation depuis le début de l'ère industrielle, on prévoit son doublement pour le siècle prochain, la conséquence sur le pH de l'eau reste cependant faible, le phénomène des pluies acides étant dû essentiellement au dioxyde de soufre et aux oxydes d'azote.

Après dissolution de l'éthanoate de sodium, le pH de la solution monte un peu au-dessus de 8 pour une solution $\frac{M}{10}$, puis redescend progressivement et lentement tant qu'il y a absorption du gaz carbonique de l'air. Quand la solution est en équilibre avec le CO_2 atmosphérique, le pH se stabilise aux environs de 7,4. Le temps d'équilibre est long, trois à quatre heures pour un béccher de 100 cm^3 .

Pour une solution $\frac{M}{100}$, l'équilibre est atteint en 20 min environ. La relation se vérifie aussi avec des solutions de méthanoate de sodium $\frac{M}{10}$ et $\frac{M}{100}$. Dans ce cas, le pH d'équilibre est atteint en 20 min pour la solution $\frac{M}{10}$ et en 3 min seulement pour la solution $\frac{M}{100}$.

La longueur du temps d'équilibre pour la solution d'éthanoate $\frac{M}{10}$ se justifie par le fait qu'au pH final, la concentration totale en CO_2 ($[\text{CO}_2]_{\text{dissous}} + [\text{HCO}_3^-]$) est multipliée par 11 par rapport à sa valeur dans l'eau distillée laissée à l'air libre.

Pour la solution de méthanoate de sodium $\frac{M}{100}$, elle est multipliée par 1,7 seulement, ce qui explique la rapidité de l'équilibre.

RESULTATS DES MESURES.

Ethanoate de sodium :

pH eau distillée	C_2 mol \times l $^{-1}$ conc. en CO_2 dissous	C_1 mol \times l $^{-1}$ conc. en éthanoate	pH calculé	pH mesuré	temps approximatif d'équilibre pour 100 cm 3 de solution
5,63 \pm 0,05	1,29 10^{-5}	0,1	7,45	7,43 \pm 0,05	4 h
5,63 \pm 0,05	1,29 10^{-5}	0,01	6,98	7,02 \pm 0,05	20 min

Méthanoate de sodium :

pH eau distillée	C_2 mol \times l $^{-1}$ conc. en CO_2 dissous	C_1 mol \times l $^{-1}$ conc. en éthanoate	pH calculé	pH mesuré	temps approximatif d'équilibre pour 100 cm 3 de solution
5,63 \pm 0,05	1,29 10^{-5}	0,1	6,96	6,97 \pm 0,05	20 min
5,63 \pm 0,05	1,29 10^{-5}	0,01	6,48	6,51 \pm 0,05	3 min

Les calculs de pH ont été faits avec les valeurs suivantes des pK_a qui tiennent compte des corrections d'activité :

couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{pK}_a = 4,65$	sol $\frac{M}{10}$
	$\text{pK}_a = 4,7$	sol $\frac{M}{100}$
couple $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$	$\text{pK}_a = 3,67$	sol $\frac{M}{10}$
	$\text{pK}_a = 3,72$	sol $\frac{M}{100}$
couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	$\text{pK}_a = 6,37$.	

Remarque.

A Embrun (altitude : 900 m), le pH de l'eau distillée est supérieur à 5,6 car la pression partielle du CO_2 atmosphérique est inférieure à la valeur au niveau de la mer.

CONCLUSION.

Toute cette étude montre que l'influence du CO_2 atmosphérique sur le pH de la solution est parfaitement mesurable et calculable et que l'effet est loin d'être négligeable.

Une mesure du pH initial de l'eau distillée servant à préparer la solution et un calcul simple permettent de prévoir le pH final de la solution d'éthanoate ou de méthanoate de sodium.

Ce pH n'est jamais égal à 8,9 valeur théorique annoncée, il est toujours bien en dessous et peut même devenir acide dans le cas

de solution $\frac{M}{10}$ ou $\frac{M}{100}$ de méthanoate de sodium.

Il est donc impossible de passer sous silence ce phénomène devant les élèves, on ne doit pas l'attribuer à l'impureté de l'éthanoate, et il ne faut surtout pas rajouter de la soude pour obtenir à tout prix ce pH de 8,9 comme certains l'avaient préconisé.

Les moyens techniques de la plupart des lycées ne permettent pas d'avoir de l'eau pure exempte de CO_2 , il faudrait pour cela distiller sous vide ou sous atmosphère inerte et faire les mesures de pH à l'abri du CO_2 de l'air.

On peut cependant tenter d'utiliser de l'eau venant juste d'être distillée, le pH dépasse alors fugitivement 8, mais retombe vite en quelques minutes. On peut aussi utiliser une solution très concentrée en éthanoate de sodium, le pH dépasse 8 mais les formules précédentes ne sont plus valables à cause des corrections d'activité des ions.

On peut encore faire bouillir l'eau distillée pour chasser le CO_2 et la laisser se refroidir, flacon fermé, à l'abri de l'air.

Il est enfin possible de songer à employer de l'eau déminéralisée bipermutée obtenue par un appareil à résines échangeuses d'ions.

J'avais personnellement négligé ce procédé, car l'eau que nous obtenions était tantôt trop acide, tantôt trop basique.

Mais après une étude attentive de la notice du constructeur et d'articles sur les résines échangeuses d'ions, j'ai pu obtenir de l'eau très pure avec pH voisin de 7 (entre 6,6 et 7). Il faut que les

résines échangeuses d'anions et de cations aient été récemment régénérées.

De plus, l'appareil doit fonctionner déjà depuis une dizaine de minutes sous débit réduit (environ 10 l par heure) pour la mise en équilibre des résines.

Dans ces conditions, l'eau prélevée est très pure du point de vue ionique, et elle ne contient pratiquement plus de CO_2 puisque les ions hydrogénéocarbonate issus du CO_2 ont été éliminés comme tous les autres ions.

Des solutions d'éthanoate de sodium $\frac{M}{10}$ préparées ainsi ont

donné un pH compris entre 8,45 et 8,55, la mesure doit être faite dès le prélèvement de l'eau.

Ces valeurs sont très satisfaisantes et bien supérieures à celles obtenues avec de l'eau distillée.

C'est donc l'eau bipermutée issue d'un appareil bien réglé qui donnera les meilleurs résultats.

La valeur 8,8 reste cependant inaccessible puisque le CO_2 réapparaît dès la mise en contact de l'eau avec l'air atmosphérique.

Il faut donc s'y résoudre, quelle que soit la méthode utilisée, le pH d'une solution d'éthanoate de sodium préparée dans un lycée n'atteindra jamais la valeur indiquée dans le programme qui reste purement théorique dans nos conditions expérimentales.
