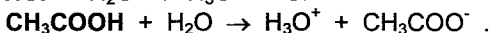


® Un **monoacide** est une entité chimique , électriquement chargée ou neutre , capable de **libérer un ion hydrogène H^+** au cours d'une réaction chimique .

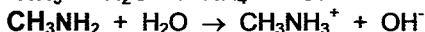
Exemples : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$



HCl et CH_3COOH sont des monoacides .

Une **monobase** est une entité chimique , électriquement chargée ou neutre , capable de **capter un ion hydrogène H^+** au cours d'une réaction chimique ..

Exemples : $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$



L'ammoniac et la méthylamine sont des monobases .

® **Le produit ionique de l'eau , noté K_e** , est la constante d'équilibre associée à l'équation chimique de **l'ionisation propre de l'eau**



A l'équilibre dynamique : $[H_3O^+].[OH] = K_e = \text{constante}$ à une température donnée .

Une **réaction acide base** met en jeu deux couples ACIDE/BASE : A_1/B_1 et A_2/B_2 , l'équation chimique générale d'une réaction acide-base s'écrit :



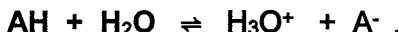
La loi d'action de masse s'écrit : $\Pi = \frac{[A_2].[B_1]}{[A_1].[B_2]} = K$ à l'équilibre

dynamique

® **Le couple de référence** utilisé pour comparer les forces des acides

et des bases des différents couples **AH/A^-** est le couple de l'eau: H_3O^+/H_2O .

La réaction acide-base à considérer est :



® La constante d'équilibre relative à cette réaction est nommée **constante d'acidité** du couple **AH/A^-** et elle s'écrit :

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]} .$$

On définit également la notion du pK_a d'un couple acide/base :

$$pK_a = -\log K_a.$$

® **Règle générale à retenir et à appliquer** : Un acide est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a est d'autant plus grande ou bien que la valeur de son pK_a est d'autant plus faible .

® On définit la **constante de basicité** K_b d'un couple lorsqu'on considère la **réaction de basicité** : $A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + AH$.

La constante de basicité s'écrit : $K_b = \frac{[OH^-].[AH]}{[A^-]}$

Entre la constante d'acidité K_a et la constante de basicité K_b d'un même couple acide base, on a les relations : $K_a.K_b = K_e$
et $pK_a + pK_b = pK_e$.

@ • Un **acide fort** est conjugué à une **Base inerte** (inactive)
• Un **acide faible** est conjugué à une **Base faible**
• Un **acide inerte** (inactif) est conjugué à une **base forte** .

Le **pH** d'une solution aqueuse est une grandeur exprimée par un nombre positif lié à la molarité des ions hydronium H_3O^+ (il signifie le **potentiel protonique**) . Il est défini par la relation : $pH = -\log [H_3O^+]$.

® **pH et nature d'une solution aqueuse**

- Solution neutre : $pH = \frac{1}{2} pK_e$
- Solution acide : $pH < \frac{1}{2} pK_e$
- Solution basique : $pH > \frac{1}{2} pK_e$

® **pH des solutions aqueuses**

- solution d'acide fort : $pH = -\log C$; $C = 10^{-pH}$ (domaine de validité : $pH < 6$) .
- solution de base forte : $pH = pK_e + \log C$; $C = 10^{pH - pK_e}$ (domaine de validité : $pH > 8$) .

- solution d'acide faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$, $C = 10^{\text{pK}_a - 2 \text{pH}}$
(domaine de validité : $\text{pH} < 6$).
- solution de base faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$;
 $C = 10^{2 \text{pH} - \text{pK}_e - \text{pK}_a}$ (domaine de validité : $\text{pH} > 8$).

Activité (1)

On considère une solution S_1 d'acide chlorhydrique HCl à $\theta = 25^\circ \text{C}$.

1°-a) Quelle propriété peut nous

renseigner sur le fait que cette solution contient des ions ?

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau . Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution ?

c) Comment mettre en évidence la présence d'ions hydronium H_3O^+ ? d'ions chlorure Cl^- ?

2°) Le pH de la solution vaut 2,3 et la concentration molaire de S_1 est de $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Peut-on dire que l'acide chlorhydrique est totalement dissocié en ions Cl^- et H^+ ? Comment peut-on alors qualifier cet acide ?

b) On veut préparer , à partir de S_1 , 300 mL d'une solution S_2 dont le pH est égal à 4 .

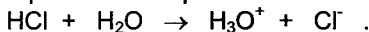
Comment réaliser expérimentalement cette préparation ? Indiquer la verrerie nécessaire à utiliser .Faire un schéma annoté .

Solution (1)

1°-a) Une solution qui contient des ions conduit le courant électrique . Rappelons que l'eau pure renferme peu d'ions et ne conduit que faiblement

le courant électrique .

b)Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz acide qui se dissout dans l'eau pure selon l'équation chimique suivante :



Les espèces chimiques présentes dans cette solutions sont : l'ion hydronium H_3O^+ , l'ion chlorure Cl^- et l'ion hydroxyde OH^- .

Ce dernier provient de l'auto-dissociation de l'eau .

c) Pour mettre en évidence la présence d'ions hydronium dans la solution il suffit d'utiliser un pH-mètre (qui indique $\text{pH} < 7$) ou un indicateur coloré (le B.B.T. par exemple donne une couleur jaune) .

La présence d'ions chlorure Cl^- peut être révélée en ajoutant à la solution quelques gouttes de nitrate d'argent AgNO_3 . On observe un précipité blanc

de chlorure d'argent AgCl provenant de la précipitation des ions Cl^- avec les ions Ag^+ .

2° - a) On a $\text{pH} = 2,3$; donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Par ailleurs , la concentration de la solution de HCl est bien $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On a donc dans la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ est totale :

HCl est un acide fort .

b) La solution S_2 ainsi préparée est de $\text{pH} = 4$, donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Dans la solution S_2 de volume $V_2 = 300 \text{ mL}$, la quantité d'ions H_3O^+ est :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_2 \cdot V_2 = 10^{-4} \times 300 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}.$$

Pour préparer S_2 à partir de S_1 , on doit donc prélever un volume V_1 de S_1 qui renferme cette quantité d'ions H_3O^+ , c'est-à-dire un volume V_1 tel que :

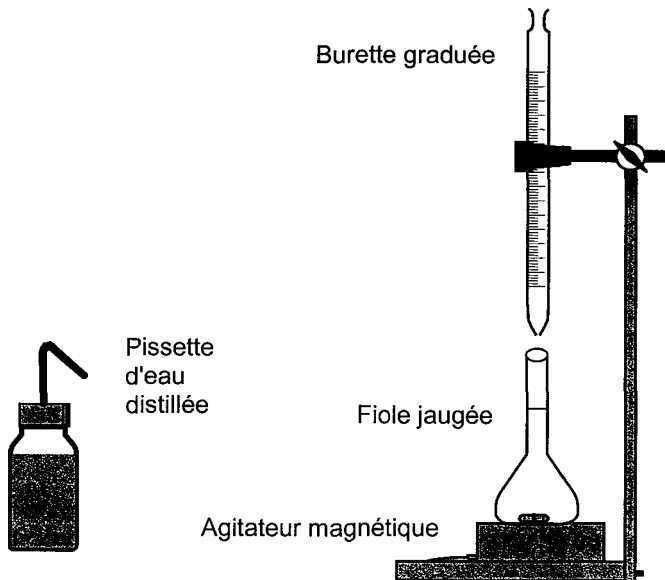
$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_1 \cdot V_1 \quad , \quad \text{Soit} \quad : \quad 3 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-3} \times V_1 ;$$

$$\text{d'où} \quad : \quad V_1 = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ L} , \text{ soit} \quad : \quad V_1 = 6 \text{ mL} .$$

Préparation pratique de S_2 :

On introduit la solution S_1 dans une burette graduée de 25 mL . On verse 6 mL de cette solution dans une fiole jaugée de 300 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge indiquant le volume de 300 mL .

Enfin , on homogénéise la solution à l'aide d'un agitateur .



® pH et dilution d'une solution aqueuse

Considérons une solution aqueuse (S_0) que l'on dilue k fois (k entier) , cela signifie qu'on ajoute de l'eau distillée à (S_0) de façon que son volume augmente k fois . Au cours de la dilution , le volume augmente , la concentration diminue mais la quantité de matière reste constante .

En effet , la solution (S) de volume V_0 et de concentration C_0 contient une quantité de matière : $n_0 = C_0 \cdot V_0$.

Soit (S) la solution obtenue après dilution , de volume V et de concentration C . Elle contient la même quantité de matière que (S_0) .

On écrit alors : $n_0 = n$, soit : $C_0 V_0 = C \cdot V$;

Comme $V = k \cdot V_0$, il vient donc : $C_0 \cdot V_0 = C \cdot k V_0$; d'où : $C = \frac{C_0}{k}$.

@ Conséquences :

- **Si l'acide est fort** : avant dilution : $pH_0 = -\log C_0$,
après dilution : $pH = -\log C$

$$= -\log \frac{C_0}{k}$$

$$= -\log C_0 + \log k$$

Soit : $pH = pH_0 + \log k$; si $k = 10$, alors $pH = pH_0 + 1$.

Si une solution d'acide fort est dilué 10 fois , alors son pH augmente d'une unité .

- **Si l'acide est faible** :

$$\text{avant dilution : } pH_0 = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) ,$$

$$\text{après dilution : } pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$$

$$= \frac{1}{2} (pK_a - \log \frac{C_0}{k})$$

$$= \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0 + \log k)$$

$$= \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) + \frac{1}{2} \log k$$

Soit : $pH = pH_0 + \frac{1}{2} \log k$; si $k = 10$, alors $pH = pH_0 + 1/2$.

Si une solution d'acide faible est dilué 10 fois , alors son pH augmente d'une demi unité .

Activité (2)

On dissout 3 g d'acide éthanóïque pur dans de l'eau de façon à obtenir 500 mL de solution (S). Le pH de la solution (S) obtenue est égal

à 2,9 à 25°C .

1° - a) Calculer la concentration C de la solution (S) .

b) Dresser le tableau descriptif de l'évolution de la réaction de dissolution de l'acide éthanóïque dans l'eau . On utilisera l'avancement volumique y (en mol.L^{-1}) .

2° /a) Calculer la valeur du taux d'avancement volumique final τ_f de la réaction de dissolution de l'acide éthanóïque . L'acide éthanóïque est-il un acide fort ou faible ?

b) On admet que τ_f est négligeable devant l'unité si $\tau_f \leq 5.10^{-2}$. Exprimer alors la constante d'acidité K_a en fonction de C et du pH . Calculer les valeurs de K_a et du $\text{p}K_A$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

c) En déduire de ce qui précède que le pH de la solution d'acide éthanóïque peut s'exprimer par la relation : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)$.

3°) On prélève un volume V de la solution (S) auquel on ajoute de l'eau pure jusqu'à obtenir 1L de solution (S') de concentration $C' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) La solution (S') est obtenue en diluant la solution (S) p fois (p entier) . Déterminer p et V .

b) Calculer la valeur du pH' de la solution (S') puis déduire celle de τ_f' , taux d'avancement volumique final de la réaction dans la solution (S') .

c) Comparer τ_f et τ_f' et préciser l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'acide .

Solution (2)

1° - a) Concentration C de la solution (S) .

La concentration de la solution (S) est : $C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V}$.

Avec : $m = 3 \text{ g}$; $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $V = 0,5 \text{ L}$.

D'où : $C = \frac{3}{60 \times 0,5} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Tableau descriptif de l'évolution de la réaction de dissolution de l'acide éthanóïque dans l'eau .

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)			
Etat initial	$y = 0$	C	excès	$10^{-\text{pK}_e/2}$	0
Etat final	y_f	$C - y_f$	excès	$10^{-\text{pH}}$	y_f

2° / a) Valeur du taux d'avancement volumique final τ_f .

On a : $\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}}$, avec : $y_{\max} = C$ et $y_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Soit : $\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2,9}}{10^{-1}} = 1,26 \cdot 10^{-2}$.

Comme : $\tau_f < 1$, alors l'acide éthanóïque se dissocie faiblement dans l'eau : c'est un acide faible .

b) Calculons les valeurs de K_a et du pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

La constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Avec : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = y_f = C \cdot \tau_f$

et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - y_f = C - C \tau_f = C (1 - \tau_f) \approx C$ puisque $\tau_f \leq 5 \cdot 10^{-2}$
donc τ_f est négligeable devant l'unité . On obtient enfin :

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot C \cdot \tau_f}{C} = 10^{-\text{pH}} \cdot \tau_f = 10^{-\text{pH}} \cdot \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C}$$

Soit : $K_a = \frac{10^{-2 \times 2,9}}{10^{-1}} = 10^{-4,8} \Rightarrow \text{pK}_a = -\log K_a = -\log(10^{-4,8}) = 4,8$.

c) Montrons la relation : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$.

On a établi la relation : $K_a = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C}$. D'où : $C \cdot K_a = 10^{-2\text{pH}}$,

puis : $\log C \cdot K_a = \log 10^{-2\text{pH}} \Rightarrow 2\text{pH} = -\log K_a - \log C$;

enfin : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$

3° / a) La solution (S') est obtenue en diluant la solution (S) p fois

Cela signifie que le volume de la solution (S') est : $V' = pV$, et si on désigne par C' la concentration de (S'), alors on a la relation de conservation de matière, suite à une dilution :

$n(S) = n(S')$; soit : $C.V = C'.V'$, on a alors : $C.V = C'.pV$,

$$\text{d'où : } p = \frac{C}{C'} = \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 10 \quad ; \quad \text{puis : } V' = 10V \Rightarrow V = \frac{V'}{10} = 0,1 \text{ L.}$$

b) Calculons la valeur du pH' de la solution (S') .

On utilise la relation : $pH' = \frac{1}{2} (pK_a - \log C')$;

$$\text{Soit : } pH' = pH = \frac{1}{2} (4,8 - \log 10^{-2}) = 3,4 .$$

$$\text{Puis : } \tau_f' = \frac{10^{-pH'}}{C'} = \frac{10^{-3,4}}{10^{-2}} = 3,98 \cdot 10^{-2} .$$

c) Si on compare τ_f et τ_f' , on constate que : $\tau_f' > \tau_f$; on peut conclure alors que la dilution déplace l'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau dans le sens direct (sens de l'ionisation de l'acide) .

Activité (3)

Une solution aqueuse (S_0) d'un monoacide HA, de concentration inconnue, a un pH noté pH_0 , tel que $pH_0 = 3$.

On veut déterminer si cet acide est fort ou faible .

Pour cela, on ajoute de l'eau pure à 20 ml de la solution (S_0) pour obtenir 200 ml d'une solution notée (S_1) .

La mesure du pH de la solution (S_1) est pH_1 .

1°) En supposant que l'acide HA est un acide fort, calculer les concentrations en ions H_3O^+ avant et après dilution .

Calculer la valeur théorique du pH après la dilution .

2°) En réalité, la mesure du pH de la solution (S_1) donne $pH_1 = 3,5$. Calculer la concentration réelle des ions H_3O^+ de la solution (S_1) . En déduire que l'acide HA est un acide faible .

3°) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide HA sur l'eau .

Appliquer la loi d'action de masse pour expliquer l'ionisation de l'acide suite à sa dilution .

Solution (3)

1°) Avant la dilution : le pH de la solution

(S_0) est : $pH_0 = 3$. Or : $[H_3O^+]_0 = 10^{-pH_0}$,
soit : $[H_3O^+]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après dilution : Considérons $V_0 = 20 \text{ cm}^3$ de cette solution (S_0) :

elle contient : $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot V_0$.

L'acide HA est supposé fort : dans ce cas il est totalement dissocié dans l'eau , quelle que soit la dilution de la solution .

Le fait de diluer la solution (S_0) , pour obtenir la solution (S_1) , ne modifie donc pas $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ présent initialement .

Donc : $n_1(\text{H}_3\text{O}^+) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+)$;

or , dans la solution (S_1) : $n_1(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot V_1$.

Donc : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot V_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot V_0$; soit : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{V_0}{V_1} [\text{H}_3\text{O}^+]_0$.

Application numérique : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ensuite , $\text{pH}_1(\text{th}) = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-4}$;

soit : $\text{pH}_1(\text{th}) = 4$, (th : théorique) .

La solution a été diluée 10 fois : le pH augmente d'une unité .

2°) En réalité : $\text{pH}_1 = 3,5$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_1(r) \approx 10^{-3,5} \text{ mol.L}^{-1}$,

(r : réelle) ; soit : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1(r) \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculons la quantité $n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans cette solution diluée :

$$n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_1(r) \cdot V_1 ;$$

$$n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \times 0,2 ,$$

soit : $n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

La solution (S_0) initiale contenait :

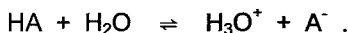
$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot V_0$$

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-2}$$

soit : $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Nous constatons : $n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+) > n_0(\text{H}_3\text{O}^+)$: la dilution de la solution a provoqué une **augmentation de la dissociation** de l'acide HA : il s'agit donc d'un acide faible .

3°) En effet , l'équation de la réaction de l'acide HA avec l'eau s'écrit :



Si à l'équilibre , on ajoute de l'eau pure , le volume du milieu réactionnel augmente et il y a perturbation du système chimique .

Exprimons la fonction Π des concentrations juste après perturbation et la comparons à K_a .

En effet , à l'équilibre du système chimique avant ajout de l'eau , on a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_0} \cdot \frac{n_0(\text{A}^-)}{V_0}}{\frac{n_0(\text{HA})}{V_0}} ,$$

Soit :
$$K_a = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot n_0(\text{A}^-)}{n_0(\text{HA})} \cdot \frac{1}{V_0}$$

Juste après perturbation de l'équilibre en ajoutant un volume V d'eau pure ,
la fonction Π des concentrations s'écrit :

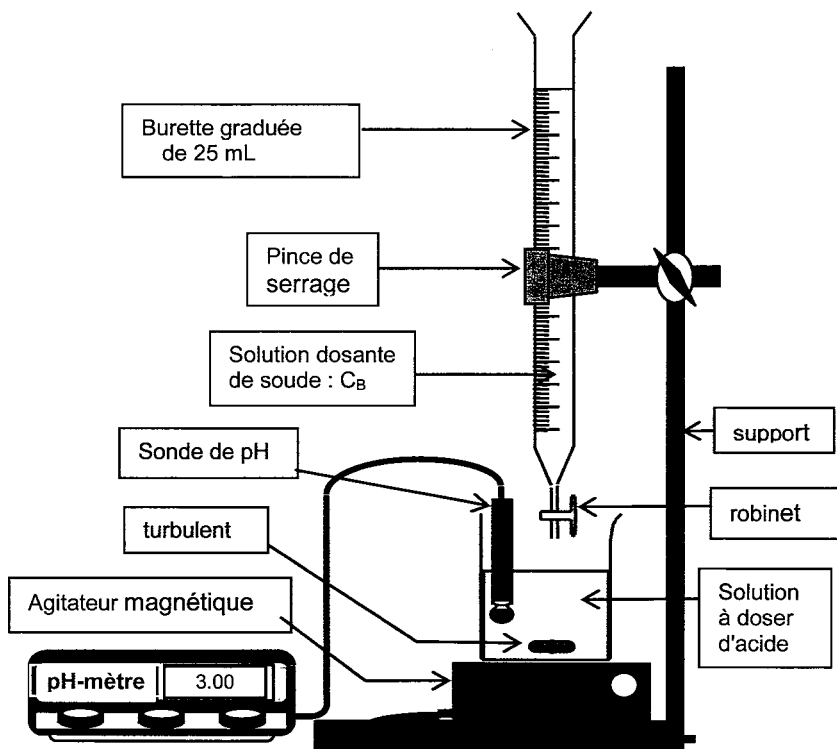
$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_0 + V} \cdot \frac{n_0(\text{A}^-)}{V_0 + V}}{\frac{n_0(\text{HA})}{V_0 + V}}$$

d'où :
$$\Pi = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot n_0(\text{A}^-)}{n_0(\text{HA})} \cdot \frac{1}{V_0 + V} .$$

On constate bien que $\Pi < K$ (puisque $\frac{1}{V_0 + V} < \frac{1}{V_0}$), donc l'équilibre se

déplace dans le sens direct qui permet une ionisation plus importante de l'acide qui subit une dilution .

® *Dispositif expérimental utilisé lors d'un dosage*



@ Etalonnage du pH-mètre .

Pour étalonner le pH-mètre , avant d'effectuer les mesures de pH des différentes solutions , on procède comme suit :

a) On enlève doucement le capuchon de protection de la sonde de mesure de pH (ou électrode double) .

b) Sachant que le pH est une fonction affine de la tension apparaissant entre les bornes de l'électrode : $\text{pH} = a U + b$
on utilise des solutions de pH connus (des solutions tampons) pour tarer le pH-mètre .

En général un pH-mètre a deux boutons d'étalonnage :

- * le bouton de « **standardisation** », qui joue sur le coefficient b .
- * le bouton « **Température** » permet de régler le coefficient directeur a qui dépend essentiellement de la température .

c) Pour effectuer un étalonnage en milieu acide :

- * Il faut régler le bouton du pH-mètre marqué «Température » sur une valeur approximative de la température des solutions .
- * Plonger la sonde de mesure dans la solution étalon de **pH = 7** et faites stabiliser cette valeur de pH sur l'écran du pH-mètre , à l'aide du bouton « Standardisation » .
- * Rincer la sonde de mesure avec de l'eau distillée .
- * Plonger de nouveau la sonde de mesure dans la deuxième solution tampon de **pH = 4** et faites afficher cette valeur sur le pH-mètre à l'aide du bouton « Température » .
- * Quand on a pour les 2 solutions mêmes valeurs affichées par le pH-mètre et par le flacon , le pH-mètre est étalonné .

® Equivalence acido-basique

L'équivalence acido-basique signifie que la quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'acide après dissolution totale soit égale à la quantité d'ions OH^- libérés par la base après dissolution totale .

La relation d'équivalence s'écrit : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{libérés}} = n(\text{OH}^-)_{\text{libérés}}$,

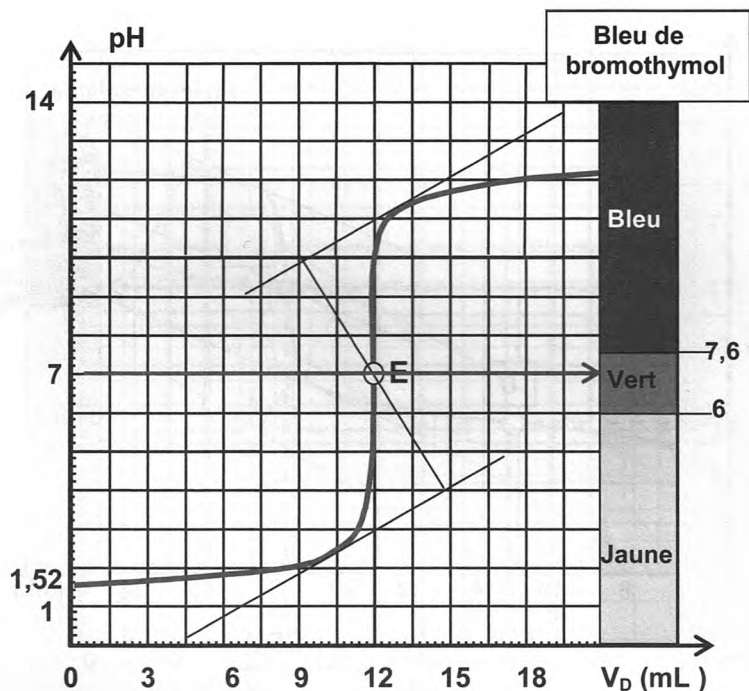
Soit encore : $\text{C}_A \cdot \text{V}_A = \text{C}_B \cdot \text{V}_B$

® - Dosage d'un acide fort par une base forte .

Il s'agit de la réaction totale entre l'ion H_3O^+ et l'ion OH^- appelée réaction de neutralisation de l'eau d'équation chimique :



- Cette réaction est rapide et exothermique .
- Le pH varie très lentement avant et après l'équivalence (avec deux paliers de pH c'est-à-dire début et fin de courbe presque horizontal) .
- Le **saut de pH** se produit au **voisinage de l'équivalence** ; il est d'autant plus faible que l'acide et la base sont diluées .
- Dans le cas du dosage d'un monoacide fort par une monobase forte , les quantités d'acide et de base sont égales à l'équivalence .
- Le pH à l'équivalence vaut toujours : $\text{pH}_E = \frac{1}{2} \text{pK}_e = 7$ à 25°C .



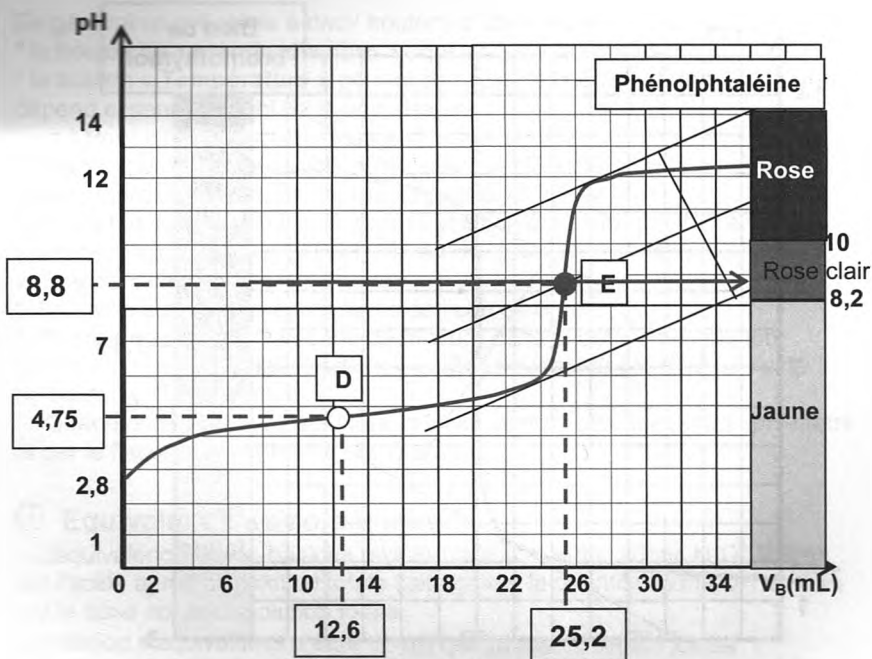
L'indicateur coloré convenable à ce dosage est le bleu de bromothymol dont la zone de virage (6 – 7,6) contient la valeur du $pH_E = 7$. .

® - Dosage d'un acide faible par une base forte .

L'équation chimique de la réaction de dosage d'un acide faible AH par la base forte OH^- s'écrit :



- La courbe de variation du pH en fonction du volume V_B de la solution de soude versée présente un **saut de pH** , **deux points d'inflexion** et **trois concavités** .
- Le saut de pH est centré au point d'équivalence E .
- Le pH à l'équivalence est **basique** : $pH_E < 7$ à $25^\circ C$.
- Le pH varie très peu dans la partie qui précède l'équivalence , celle-ci est centrée au point D de demi-équivalence .
- A la **demi-équivalence** , le pH est en général égal au pK_A : $pH_D = pK_a$, sauf si l'acide est trop fort ($pK_A < 3$) et dilué ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) .



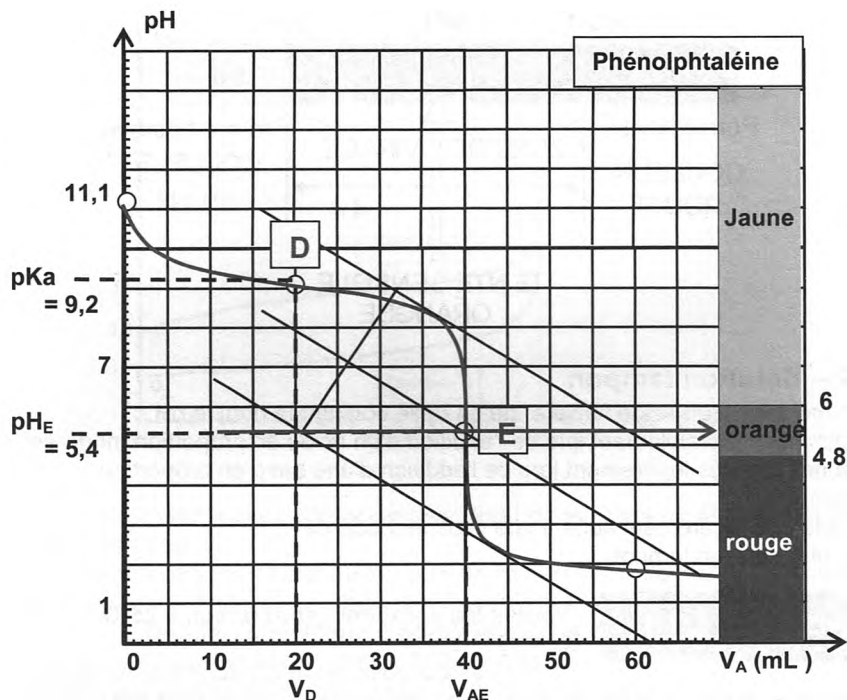
L'indicateur coloré convenable à ce dosage est la phénolphtaléine dont la zone de virage (8,2 – 10) contient la valeur du $pH_E = 8,8$.

® - Dosage d'une base faible par un acide fort .

L'équation chimique de la réaction de dosage d'une base faible B par l'acide fort H_3O^+ s'écrit :



- La courbe de variation du pH en fonction du volume de la solution de soude versée présente un saut de pH au voisinage de l'équivalence .
- Le pH à l'équivalence est acide : $pH_E < 7$ à $25^\circ C$
- Le pH varie peu dans la partie qui précède l'équivalence . - A la demi-équivalence , le pH est en général égal au pK_A , sauf si la base est trop forte ($pK_A > 11$) et diluée ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) .



L'indicateur coloré convenable à ce dosage est le rouge de méthyle dont la zone de virage (4,8 – 6) contient la valeur du $pH_E = 5,4$.

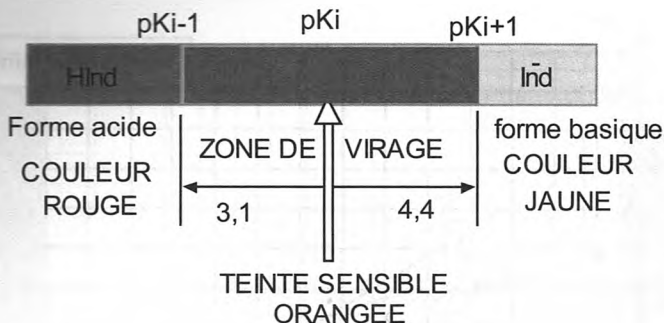
® - Indicateur coloré

Un indicateur coloré acido-basique est un acide ou une base faible dont les deux espèces conjuguées n'ont pas la même couleur . La **zone de virage** de l'indicateur coloré se situe autour du pK_i du couple de l'indicateur .

Le choix d'un indicateur coloré pour un dosage est guidé par le pH auquel il doit changer de couleur .

La **teinte sensible** d'un indicateur coloré de pH est la teinte qu'il prend lorsqu'il est introduit dans une solution de pH appartenant à sa zone de virage .

Un indicateur coloré est dit **convenable** à un dosage acide-base si sa zone de virage **contient** la valeur du **pH à l'équivalence** .



® – Solution tampon .

Un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dont le pH :

- diminue très faiblement lors de l'addition d'un acide en proportion modérée
 - augmente très légèrement lors de l'addition d'une base en proportion modérée ;
 - varie très légèrement suite à une dilution modérée :
- est une solution tampon .

Activité (1)

Toutes les solutions sont prises à 25°C ;
 $K_e = 10^{-14}$.

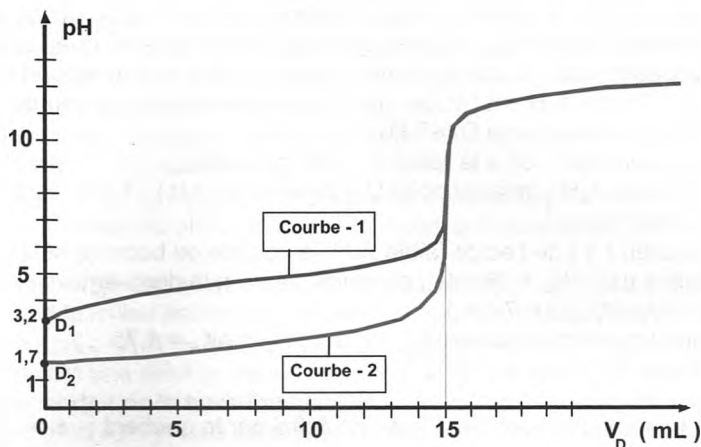
1° / Les courbes (1) et (2) de la figure ci-dessous traduisent l'évolution du pH au cours de deux dosages successifs de deux solutions aqueuses d'un acide fort et d'un acide faible de même concentration C_A (en mol.L^{-1}) et dont le volume dosé est le même : $V_A = 40 \text{ cm}^3$. On verse progressivement un volume V_B (en cm^3) de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C_B et on mesure le pH à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné .

a – Donner les définitions d'un acide fort et d'un acide faible en solutions aqueuses . On nomme A_1H l'acide dosé selon la courbe (1) et A_2H l'acide dosé selon la courbe (2) .

b – A partir des définitions précédentes montrer que l'exploitation des points D_1 et D_2 permet de déterminer la force de chacun des deux acides .

c – A partir de l'examen des points D_1 et D_2 , calculer :

- la concentration C_A commune aux deux acides ;
- les valeurs de pK_A et de la constante d'acidité K_A de l'acide faible ;



2 / a) Calculer le taux d'avancement final de la réaction entre l'acide faible et l'eau .

b) Pourquoi ne définit-on pas de constante d'acidité d'un acide fort ? Quel est alors son taux d'avancement final ?

3° / a – Définir l'équivalence acido-basique et dire pourquoi le volume V_{BE} de solution basique versée à l'équivalence est le même pour la solution d'acide fort et pour celle d'acide faible .

b – Déterminer V_{BE} et en déduire la concentration C_B de la solution basique .

c – Justifier le pH du milieu réactionnel à l'équivalence pour les deux dosages .

4° / Expliquer qualitativement pourquoi les deux courbes sont pratiquement confondues et indiscernables après l'équivalence .

5° / L'hélianthine est un indicateur coloré qui vire du rouge au jaune quand le pH passe de 3,1 à 4,4 . La teinte sensible de cet indicateur dans la zone de virage est orangée .

Montrer que l'hélianthine permet de comparer les forces relatives des deux acides précédents A_1H et A_2H de même concentration C_A . Justifier la réponse .

Solution (1)

1° / a) Définitions d'un acide fort et d'un acide faible en solutions aqueuses .

* Un acide est fort lorsqu'il réagit totalement avec l'eau en libérant des ions H^+ .

* Un acide est faible lorsque sa réaction avec l'eau est limitée .

b) On constate que : $pH(D_2) < pH(D_1)$

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_2 > [\text{H}_3\text{O}^+]_1$, donc, malgré que les deux solutions sont de même concentration C_A , l'acide A_2H libère plus d'ions H^+ que l'acide A_1H . On conclut alors que l'acide A_2H est l'acide fort et il lui correspond la courbe (2); l'acide A_1H est l'acide faible et il lui correspond la courbe (1).

c) Examen des points D_1 et D_2 :

* Pour un acide fort, on a la relation : $\text{pH} = -\log C_A$.

Pour l'acide fort A_2H , on a au point D_2 (lorsque $V_B = 0$) : $1,7 = -\log C_A$

$$\Rightarrow C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

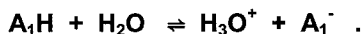
* Sur la courbe (1) de l'acide faible A_1H , le volume de base versé à l'équivalence est : $V_{BE} = 15 \text{ mL}$; Le volume versé à la demi-équivalence est donc : $V_D = V_{BE}/2 = 7,5 \text{ mL}$.

Or, au point de demi-équivalence, on a : $\text{pH}_D = \text{pK}_A = 4,75$.

$$\text{D'où : } K_A = 10^{-4,75} = 1,778 \cdot 10^{-5}.$$

2° / a) Le taux d'avancement final est défini par le quotient : $\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}}$

où y_f et $y_{\max}$ désignent respectivement l'avancement final et l'avancement maximal de la réaction :



Dressons le tableau descriptif de l'évolution de la réaction :

Etat du système	Avancement volumique	$A_1H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A_1^-$			
$t = 0$	$y = 0$	C_A	excès	$10^{-\text{pK}_e/2}$	0
$t = t_f$	$y = y_f$	$C_A - y_f$	excès	$10^{-\text{pH}}$	y_f

On déduit rapidement que $y_{\max} = C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$,
et que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [A_1^-] + [\text{OH}^-]$; soit : $10^{-\text{pH}} = y_f + 10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$
 $\Rightarrow y_f = 10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} \approx 10^{-\text{pH}}.$

$$\text{Enfin : } \tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A} = \frac{10^{-3,2}}{2 \cdot 10^{-2}} = 3,15 \cdot 10^{-2} = 3,15 \%.$$

b) On ne définit pas de constante d'acidité d'un acide fort car la constante d'acidité est une grandeur scalaire positive finie et qui traduit le rapport de l'acide qui a réagi avec l'eau à l'acide restant intact. Or, pour un acide fort, il réagit pratiquement totalement et sa constante d'acidité est un nombre qui tend d'être infini.

Le taux d'avancement final pour un acide fort est alors : $\tau_f = 1$.

3° / a) Définition de l'équivalence acido-basique : l'équivalence acido-basique signifie que le nombre de moles de base versée est égal à celui de l'acide initialement présent; soit : $n_A = n_B$, ou encore : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$.

Comme la concentration C_A des deux solutions acide est la même et que le volume dosé V_A est le même, alors les deux solutions d'acide contiennent le même nombre de moles n_A d'acide et par conséquent il faut ajouter à chacune des deux solutions le même nombre de moles de base donc le même volume V_{BE} de solution basique versée.

b) On lit sur les deux courbes, au point d'équivalence, $V_{BE} = 15 \text{ mL}$. Il vient donc : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$,
d'où : $C_B = C_A \cdot V_A / V_{BE} = 2 \cdot 10^{-2} \times 40 / 15 = 5,333 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

c) Justification du pH du milieu réactionnel à l'équivalence pour les deux dosages.

* Pour le dosage de l'acide fort A_2H , à l'équivalence, on a $pH_E = 7$; ce qui signifie que le milieu est neutre. En effet, l'équation de la réaction du dosage s'écrit : $A_2H + (Na^+ + OH^-) \rightarrow H_2O + (Na^+ + A_2^-)$, la solution est une solution de sel NaA_2 formé par les ions Na^+ , acide conjugué inerte (de la base forte $NaOH$), et A_2^- base conjuguée inerte (de l'acide fort A_2H). Ces deux ions inertes sont sans aucun effet sur le pH de l'eau pure de $pH = 7$: le milieu reste alors neutre.

* Pour le dosage de l'acide faible A_1H , à l'équivalence, on a $pH_E > 7$; ce qui signifie que le milieu est basique. En effet, l'équation de la réaction du dosage s'écrit : $A_1H + (Na^+ + OH^-) \rightarrow H_2O + (Na^+ + A_1^-)$, la solution est une solution de sel NaA_1 formé par les ions Na^+ , acide conjugué inerte (de la base forte $NaOH$), et A_1^- base conjuguée faible (de l'acide faible A_1H). Cet ion faible réagit avec l'eau selon l'équation de la réaction suivante : $A_1^- + H_2O \rightleftharpoons A_1H + OH^-$, le milieu réactionnel s'enrichit alors en ions OH^- et devient basique, d'où $pH_E > 7$.

4° / a - Expliquons qualitativement pourquoi les deux courbes sont pratiquement indiscernables après l'équivalence. A l'équivalence, l'un des deux milieux est neutre alors que l'autre est basique avec une concentration faible en ions OH^- ($pH_E = 8 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Lorsqu'on ajoute un même volume V_B de base forte à ces deux solutions de même volume ($V_A + V_{BE}$), la base forte subit une simple dilution et son pH ne dépend que de sa nouvelle concentration dans le mélange après l'équivalence, donc on aura la même valeur de pH pour les deux solutions et par conséquent les deux courbes deviennent confondues au delà de l'équivalence.

5° / Montrons que l'hélianthine permet de comparer les forces relatives des deux acides A_1H et A_2H de même concentration C_A . Les deux solutions acide ont même concentration $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

* Pour la solution d'acide fort A_2H , de pH égal à $pH_2 = 1,7$, on obtient une couleur rouge lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'hélianthine puisque $pH_2 < 3,1$.

* Pour la solution d'acide faible A_1H , de pH égal à $pH_1 = 3,2$, on obtient une couleur jaune lorsqu'on ajoute quelques goutte d'hélianthine puisque $pH_1 > 3,1$.

Donc, les différentes couleurs observées dans les deux solutions nous permettent de conclure que : $pH_2 < pH_1 \Rightarrow [H_3O^+]_2 > [H_3O^+]_1$, l'acide A_2H libère plus de protons H^+ que l'acide A_1H lorsqu'ils se trouvent en solution aqueuse avec la même concentration : A_2H est un acide plus fort que A_1H .

Activité (2)

Dans un volume V_B , d'une solution aqueuse (S) d'ammoniac NH_3 de concentration C_B , on verse progressivement, à l'aide d'une burette

graduée, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl , acide fort, de concentration $C_A = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Avant d'ouvrir le robinet de la burette, on ajoute, au volume V_B , quelques gouttes d'indicateur coloré convenablement choisi pour ce dosage : le rouge de méthyle. Les caractéristiques de cet indicateur coloré sont indiquées sur le tableau suivant :

Couleur si $pH < 4,2$	Zone de virage	Couleur si $pH > 6,2$
Rouge	4,2 - 6,2	Jaune

Pour chaque volume V_A d'acide versé, on prélève le pH du mélange à l'aide d'un pH-mètre préalablement taré. Cette étude expérimentale, a permis le traçage de la courbe de variation : $pH = f(V_A)$, on obtient la courbe de la figure ci-dessous.

1°/ a - Déterminer sur la courbe $pH = f(V_A)$ le point d'équivalence E puis prélever ses coordonnées V_{AE} et pH_E .

b - Montrer que l'ammoniac NH_3 est une base faible.

c - En déduire la valeur du pK_a du couple NH_4^+/NH_3 .

2°/ Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'acide chlorhydrique.

3°/ a - Sachant que le pH d'une solution aqueuse de base faible B de concentration C_B , vérifie la relation : $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_B)$;

où K_a étant la constante d'acidité du couple : BH^+/B , remplir, en exploitant convenablement la courbe $pH = f(V_A)$, le tableau suivant :

Volume V_A de solution dosante versée (en mL)	0	20	40	60
pH du milieu réactionnel				
Couleur du rouge de méthyle dans le mélange				

b - Dédurre la concentration C_B et le volume V_B de la solution aqueuse (S) d'ammoniac .

4° / Afin que les électrodes de la sonde de mesure du pH trempent mieux dans le milieu réactionnel , on ajoute alors 20 mL d'eau pure aux 20 mL de la solution (S) à doser .

a – Cette dilution de la solution (S) , changera-t-elle le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence ? Justifier votre réponse .

b – Expliquer de manière qualitative comment la courbe de dosage est modifiée , suite à cette dilution , puis tracer sur le même graphe , la nouvelle allure de la courbe de variation : $pH = f(V_A)$.

Solution (2)

1°/ a – Coordonnées du point d'équivalence E .

Par la méthode des tangentes parallèles , on détermine soigneusement le point d'équivalence E .

Ses coordonnées sont : $V_{AE} = 40$ mL et $pH_E = 5,4$.

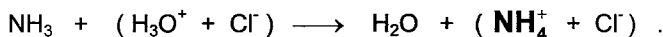
b - Montrons que l'ammoniac NH_3 est une base faible .

A l'équivalence , on a : $pH_E = 5,4$; comme , $pH_E \neq 7$, alors la l'ammoniac ne peut pas être une base forte , et comme le pH varie au cours du dosage , alors l'ammoniac n'est pas une base inerte : c'est donc une base faible .

c – La valeur du pK_a du couple NH_4^+/NH_3 est égale à la valeur du pH à la demi-équivalence , soit au point D d'abscisse $V_D = V_{BE}/2 = 20$ mL .

On lit sur la courbe : $pH_D = pK_a = 9,2$.

2°/ Equation de la réaction de l'ammoniac avec l'acide chlorhydrique . Il s'agit d'une réaction entre une base faible , l'ammoniac NH_3 , et un acide fort qui s'ionise totalement dans l'eau pure ($H_3O^+ + Cl^-$) :



3°/ a - Remplissons le tableau :

Volume de solution dosante versée	0	20	40	60
pH du milieu réactionnel	11,1	9,2	5,4	1,9
Couleur du mélange	jaune	jaune	orangé	rouge

b - Concentration C_B et volume V_B de la solution aqueuse (S) d'ammoniac .

Lorsque $V_A = 0$, la solution est purement basique , c'est la solution (S) de pH initial : $pH = 11,1$; avec $pK_a = 9,2$, alors d'après la relation :

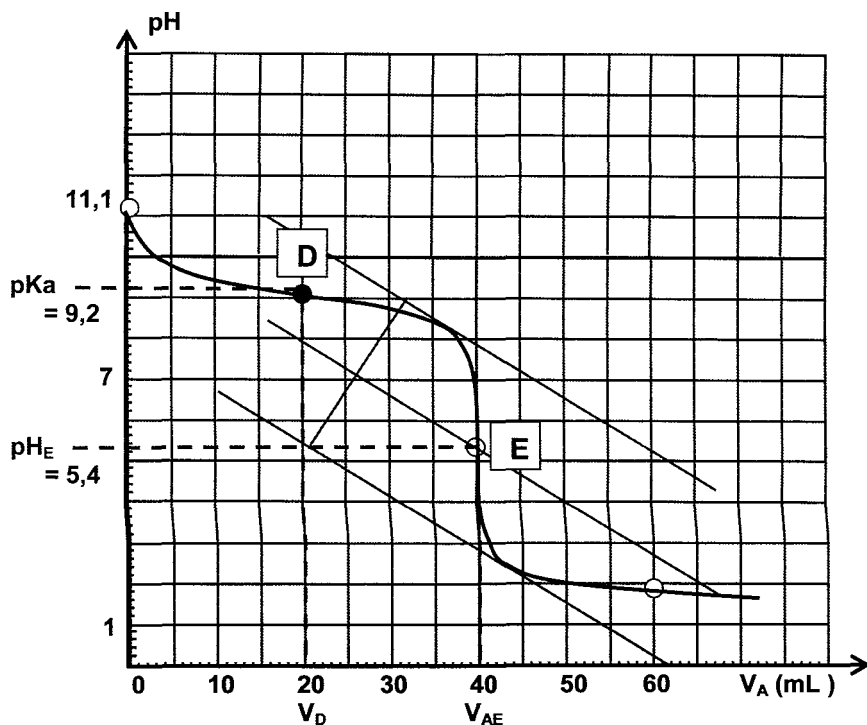
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_B) ,$$

on tire : $\log C_B = 2pH - pK_a - pK_e = 2 \times 11,1 - 9,2 - 14 = -1$;

alors : $C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Utilisons maintenant la relation d'équivalence : $n_B (\text{initial}) = n_{AE}(\text{versé})$,

$$\text{Soit : } C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}, \text{ d'où : } V_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{C_B} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 40}{10^{-1}} = 20 \text{ mL}.$$



4° / a – Si on ajoute à la solution à doser un volume d'eau pure, la quantité de base NH_3 reste inchangée, c'est-à-dire que :

$n_B = C_B \cdot V_B = C'_B \cdot V'_B$, car la dilution change la concentration mais ne change pas la quantité de matière. Par conséquent, la quantité d'acide ajoutée à l'équivalence reste inchangée, donc V_{AE} est constant.

b – Expliquons de manière qualitative comment la courbe de dosage est modifiée, suite à cette dilution :

- * le pH initial diminue légèrement, puisque la solution ammoniacale est diluée.

- * le pH à la demi-équivalence reste inchangé, puisque : $\text{pH}_D = \text{pK}_a = \text{Cte}$.

- * le pH à l'équivalence augmente légèrement, car il s'agit d'une solution d'acide faible plus diluée.

* le pH final reste le même que celui avant la dilution puisque la solution au-delà de l'équivalence est une solution d'acide fort de $\text{pH} = -\log C_A$.
 La nouvelle allure de la courbe de variation : $\text{pH} = f(V_A)$ est représentée sur le graphique ci-dessous.

