



## THÈME : CHIMIE GÉNÉRALE

### RÉACTIONS ACIDE – BASE. SOLUTION TAMPON

#### 1) Situation d'apprentissage

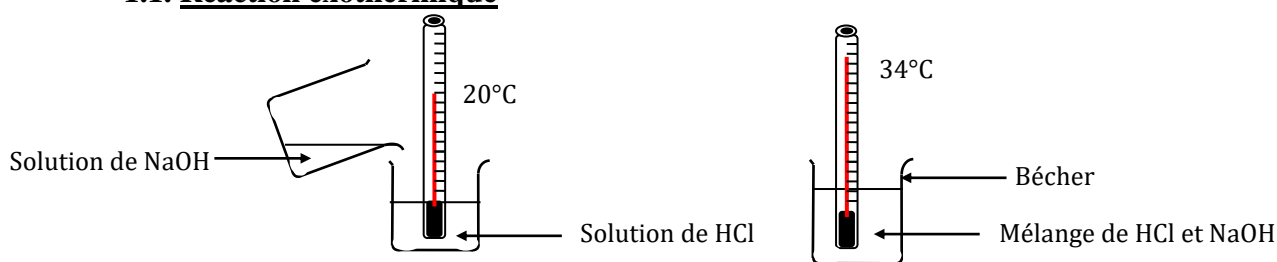
Deux élèves en classe de Terminale C au Lycée Moderne 2 de Man échangent avec le fils de leur tuteur qui est étudiant en agronomie. Ils apprennent que parmi les caractéristiques d'un sol, le pH joue un rôle important. Les meilleures conditions agronomiques sont au voisinage de la neutralité (pH voisin de 7) ; aussi corrige-t-on l'acidité d'un sol par des amendements : par exemple, le « chaulage » (apport de chaux) permet d'élever le pH d'un sol trop acide. Le lendemain, ils informent leurs camarades de classe. Voulant en savoir davantage, les élèves décident de connaître les caractéristiques de la réaction entre un acide et une base, de tracer la courbe de variation du pH au cours de la réaction et d'exploiter qualitativement et quantitativement la courbe de dosage.

#### 2) Contenu de la leçon

#### I. Réaction entre un acide fort et une base forte

##### 1. Nature de la réaction

##### 1.1. Réaction exothermique



RÉACTION ENTRE HCL ET NAOH

La réaction entre un acide forte et une base forte est **exothermique**.

##### 1.2. Réaction totale

Mélangons dans un bécher, un volume  $V_a = 20$  mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 10^{-2}$  mol/L et de pH = 2 à un volume  $V_b = 10$  mL d'une solution de soude de concentration  $C_b = 10^{-2}$  mol/L. La mesure du pH du mélange donne pH = 2,5.

|                                       | Avant la réaction                 | Après la réaction   |
|---------------------------------------|-----------------------------------|---|
| $n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}$ | $C_a \cdot V_a = 2 \cdot 10^{-4}$ | $10^{-\text{pH}} (V_a + V_b) = 10^{-4}$                                     |
| $n(\text{OH}^-) \text{ mol}$          | $C_b \cdot V_b = 10^{-4}$         | $\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot (V_a + V_b) = 10^{-13} \approx 0$ |

La quantité de matière de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ayant réagi est égale à la quantité de matière de  $\text{OH}^-$  ajoutée.  
 La réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium est totale.  
 La réaction entre un acide fort et une base forte est totale.

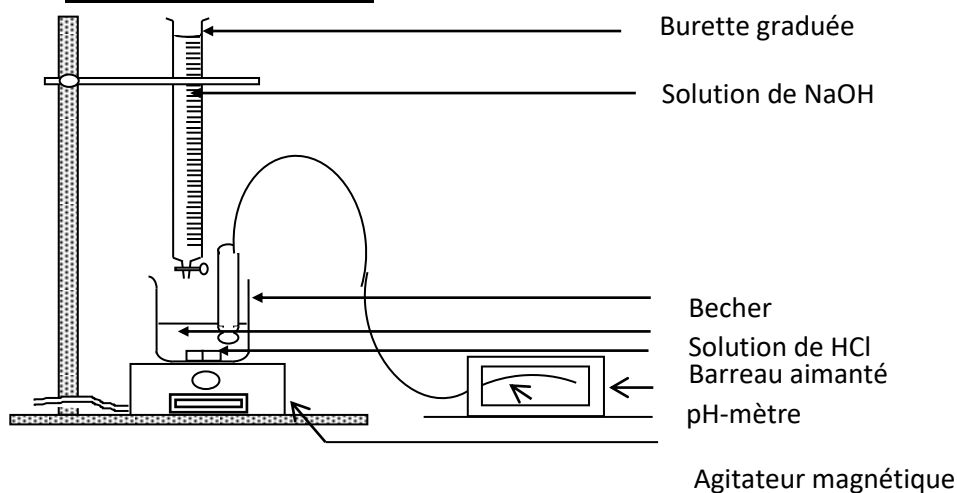
Son équation bilan s'écrit :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

## 2. Étude de l'évolution du pH au cours de la réaction

### 2.1. Expérience

A  $25^\circ\text{C}$ , on verse à l'aide d'une burette graduée une solution de soude de concentration  $C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$  sur  $V_a = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a$  inconnu. On relève le pH du mélange au fur et à mesure.

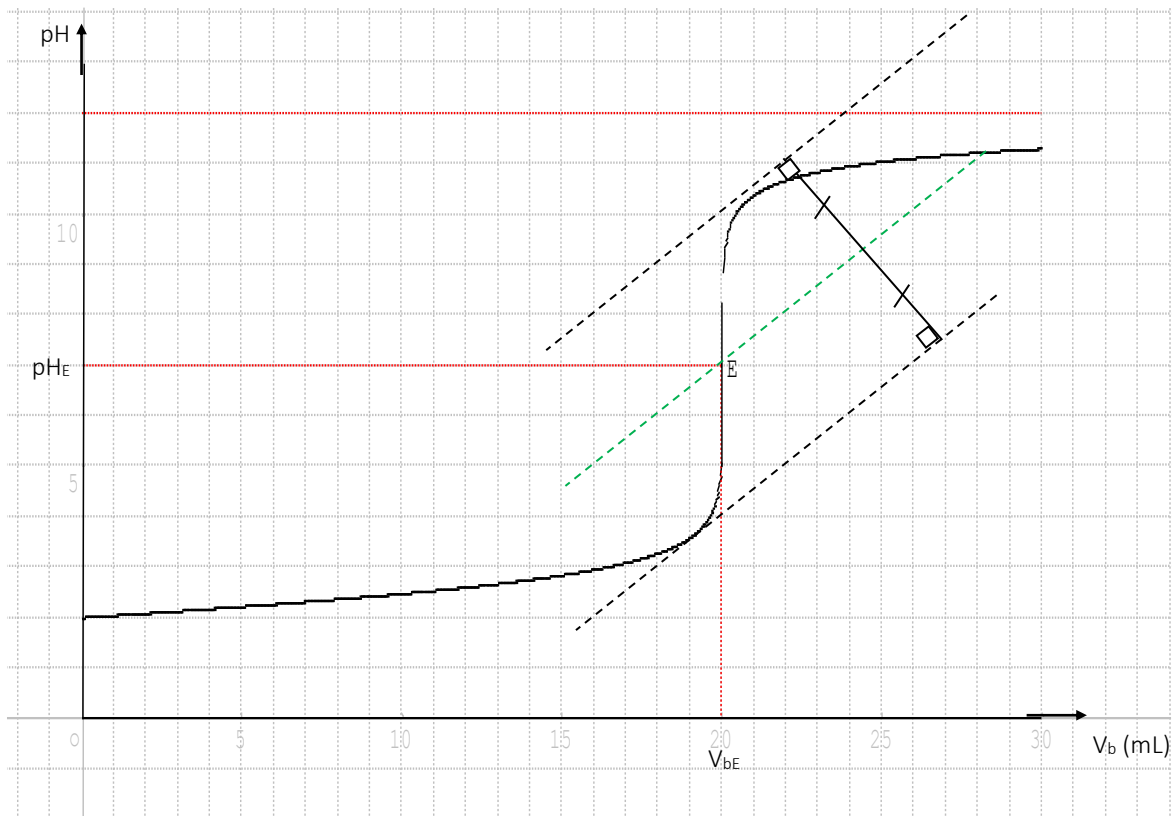
### 2.2. Montage expérimental



### 2.3 Tableau des mesures

|               |   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |     |      |     |      |      |      |      |      |
|---------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|------|------|------|------|
| $V_b$<br>(mL) | 0 | 2   | 4   | 6   | 8   | 10  | 12  | 14  | 16  | 18  | 19,5 | 20  | 20,5 | 21  | 22   | 24   | 26   | 28   | 30   |
| pH            | 2 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,6 | 2,6 | 2,7 | 2,9 | 3,3 | 3,6  | 4,2 | 7    | 9,4 | 10,1 | 10,5 | 10,9 | 11,1 | 11,2 |

## 2.4. Tracé de la courbe pH = f (Vb)



### COURBE D'ÉVOLUTION DU pH EN FONCTION V<sub>b</sub> VERSE

## 2.5. Analyse de la courbe

La courbe est croissante, comporte trois parties et présente un point d'inflexion E.

1<sup>ère</sup> Partie :  $0 \leq V_b \leq 19 \text{ mL}$  : le pH varie peu lors de l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium. La courbe est quasi linéaire et présente une concavité tournée vers le haut.

2<sup>e</sup> Partie :  $19 \text{ mL} \leq V_b \leq 21 \text{ mL}$  : On observe un « saut de pH », la courbe change de concavité et présente un point d'inflexion E.

3<sup>e</sup> Partie :  $V_b > 21 \text{ mL}$  : Le pH varie très peu et la courbe tend vers une asymptote horizontale d'équation  $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_b$ . La concavité de la courbe est tournée vers le bas.

## 2.6. L'équivalence acido-basique

### 2.6.1. Définition de l'équivalence acido-basique

L'équivalence acido-basique est l'état du mélange des réactifs dans les proportions stœchiométriques indiquées par l'équation-bilan de la réaction.

### 2.6.2. Relation d'équivalence

A l'équivalence acido-basique, la quantité de matière d'acide (ions hydronium) introduite est égale à la quantité de matière de base (ions hydroxyde) ajoutée.

Soit :  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$

D'où :

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$$

### 2.6.3. Détermination graphique du point d'équivalence E

Le point d'équivalence se détermine à l'aide de la méthode des tangentes parallèles.

Les coordonnées du point d'équivalence sont :

$$E \begin{cases} V_{bE} = 20 \text{ mL} \\ \text{pH}_E = 7 \end{cases}$$

#### 2.6.4. Composition du mélange à l'équivalence

- **Ions** :  $\text{Na}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$
- **Molécules** :  $\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$      $[\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- **Electroneutralité** :  $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$  or  $[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+]$

D'où :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

**Produit ionique de l'eau** :  $K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$

Soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol/L}$

- **pH du mélange à l'équivalence** :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7$

*A l'équivalence acido-basique, on obtient une solution neutre de chlorure de sodium de*

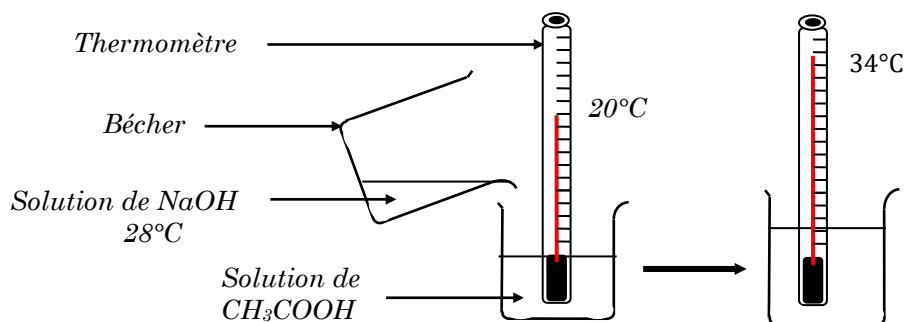
*concentration* :  $C = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$

## II. Réaction entre un acide faible et une base forte

### 1. Nature de la réaction

#### 1.1 réaction exothermique

##### 1.1.1 Expérience et observations



RÉACTION ENTRE CH<sub>3</sub>COOH ET NaOH

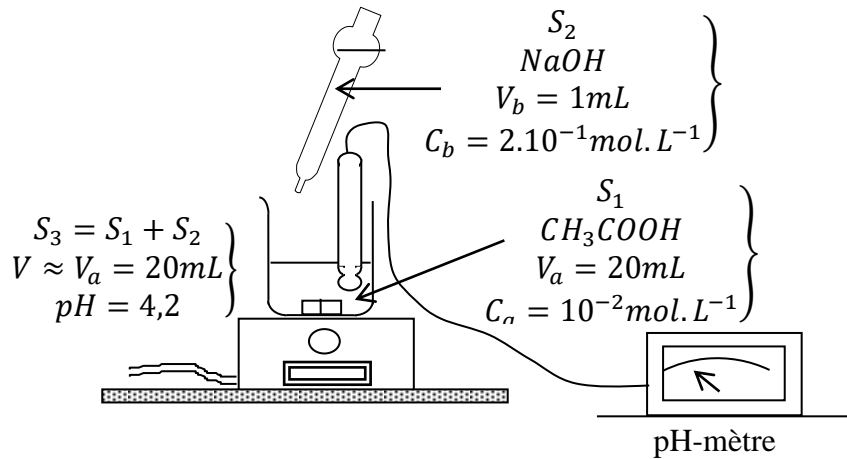
##### 1.1.2 Conclusion

La réaction entre un acide faible et une base forte est exothermique.

## 1.2 Réaction totale

### 1.2.1 Expérience et résultats

A l'aide d'une pipette graduée, on verse  $V_b = 1 \text{ mL}$  de solution de soude de concentration  $C_b = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$  sur  $V_a = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanóique de concentration  $C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$ . le pH du mélange est égale à 4,2.



### 1.2.2 Exploitation des résultats

- Inventaire des espèces chimiques  
Ions :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{OH}^-$  ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ;  $\text{Na}^+$   
Molécules :  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$

- Calcul des concentrations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,2} = \underline{6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} ; [\text{OH}^-] = \underline{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \approx \frac{C_b V_b}{V_a} \text{ car } V_b \ll V_a \text{ donc } [\text{Na}^+] = \underline{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$\underline{\text{Équation de l'électroneutralité}} : [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$$

$$\text{Or } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Na}^+]$$

$$\text{Donc } [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] = \underline{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$\text{Conservation de la quantité de matière} : \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \approx C_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$\text{Car } V_b \ll V_a$$

$$\text{Donc} : [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{CH}_3\text{COO}^-] ; [\text{CH}_3\text{COOH}] = \underline{8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

Composition des solutions :

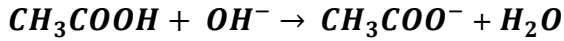
|                                   | Avant mélange               | Après mélange  |
|-----------------------------------|-----------------------------|--|
| $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ (mol) | $C_a V_a = 10^{-3}$         | $[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot V_a = 0,8 \cdot 10^{-3}$     |
| $n(\text{OH}^-)$ (mol)            | $C_b V_b = 2 \cdot 10^{-4}$ | $[\text{OH}^-] \cdot V_a = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$ |

### 1.2.3 Interprétation

- Les ions  $\text{OH}^-$  introduits ont quasiment tous réagi : la réaction est donc totale
- La quantité de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  disparue est égale à celle de  $\text{OH}^-$  introduite et disparue : la réaction se déroule donc entre ces deux espèces.

### 1.2.4 Conclusion

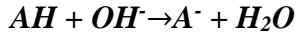
La réaction entre l'acide éthanóique et la soude est totale et se déroule entre l'acide éthanóique et l'ion hydroxyde. Son équation-bilan s'écrit :



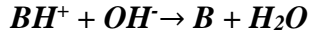
### 1.3 Conclusion

La réaction entre un acide faible et une base forte est exothermique et totale. L'équation – bilan est :

- Acide faible de type AH :



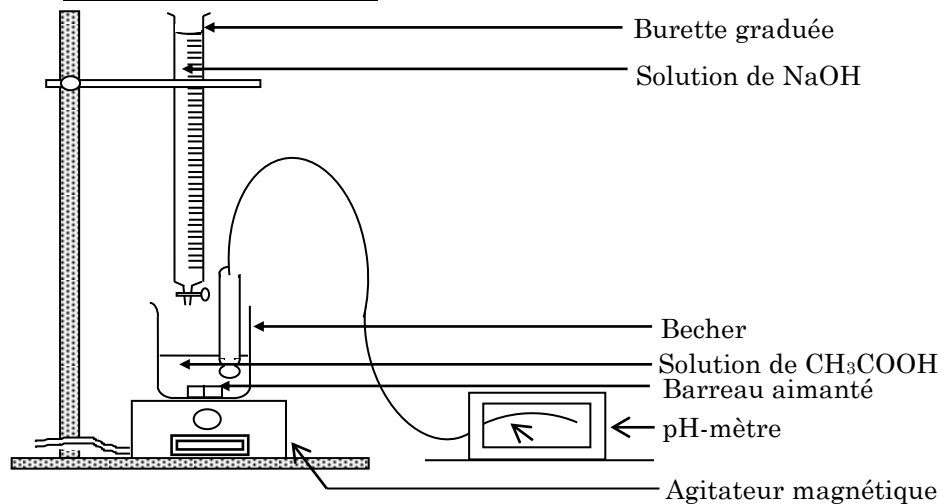
- Acide faible de type BH<sup>+</sup>



## 2. Évolution du pH au cours de la réaction

A 25°C, on verse à l'aide d'une burette graduée, une solution de soude de concentration  $C_b = 0,1 \text{ mol/L}$  sur un volume  $V_a = 20\text{mL}$  d'acide éthanóique de concentration  $C_a$  inconnue. On relève le pH du mélange au fur et à mesure.

### 2.1. Dispositif expérimental



SCHEMA DU DISPOSITIF DE DOSAGE pH MÉTRIQUE

### 2.2. Tableau des mesures

A chaque volume de soude versé, on mesure le pH du mélange. Les valeurs sont consignées dans le tableau ci-dessous :

|               |     |     |     |     |   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $V_b$<br>(ml) | 0   | 1   | 2   | 3   | 4 | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  |
| pH            | 2,8 | 3,3 | 3,6 | 3,8 | 4 | 4,1 | 4,2 | 4,3 | 4,4 | 4,5 | 4,6 | 4,7 | 4,7 | 4,8 | 4,9 |

|     |    |     |     |     |     |     |      |    |      |      |      |      |      |    |
|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|------|------|------|------|------|----|
| 15  | 16 | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  | 21,5 | 22 | 22,5 | 23   | 24   | 25   | 26   | 27 |
| 4,9 | 5  | 5,1 | 5,2 | 5,3 | 5,5 | 5,9 | 6,2  | 7  | 10,7 | 11,2 | 11,6 | 11,8 | 11,9 | 12 |



E ( $V_{bE} = 22,2 \text{ ml}$  ;  $\text{pH}_E = 8,7$ )

**Remarque :** A l'équivalence acido-basique, on a :  $\text{pH} = 8,7$ . La solution est donc basique.

## 2.6. Composition du mélange à l'équivalence

○ Inventaire des espèces chimiques :

Ions :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ;  $\text{Na}^+$  ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ;

Molécules :  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$

○ Calcul des concentrations :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$  ;  $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

$[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_{be}}{V_a + V_{bE}} =$

Relation l'électroneutralité :  $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Or  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$  ;  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]$

De plus,  $[\text{Na}^+] \gg [\text{OH}^-]$

D'où :  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+]$

Conservation de la matière :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Soit  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}} - ([\text{Na}^+] - [\text{OH}^-])$

Or  $C_a V_a = C_b V_{bE}$  ; D'où  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

**Conclusion :** A l'équivalence acido-basique, les espèces majoritaires sont :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{Na}^+$ . On a donc une solution aqueuse d'éthanoate de sodium d'où le caractère basique de la solution à l'équivalence.

## 2.7. Le point de demi-équivalence F :

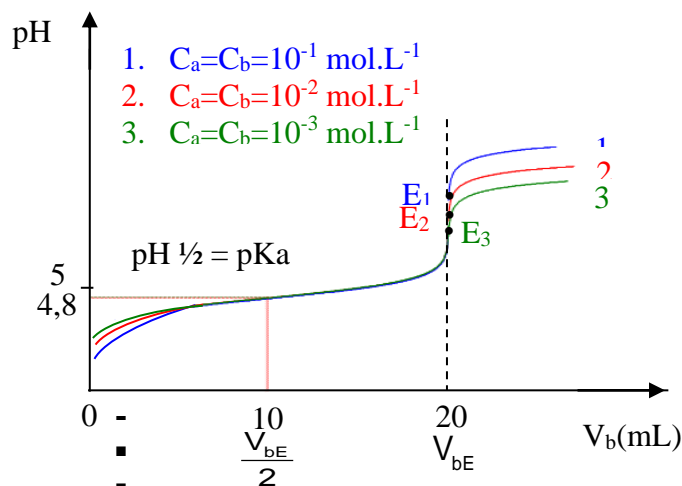
A la demi-équivalence,  $V_{bF} = \frac{1}{2} V_{bE}$ .

On obtient ainsi :  $F \begin{cases} V_{bE} = 11,1 \text{ mL} \\ \text{pH}_E = 4,8 \end{cases}$

A la demi-équivalence le pH de la solution est égale au pKa du couple acide / base mis en jeu.

**Remarque :** Le point de demi-équivalence permet de déterminer graphiquement le pKa du couple.

## 3. Influence des concentrations sur l'allure de la courbe



Le point de demi-équivalence reste le même



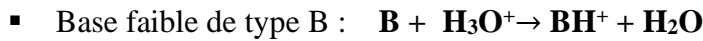
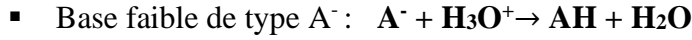
- Le saut de pH augmente avec la concentration

### III. Réaction entre un acide fort et une base faible

#### 2.1. Caractéristiques de la réaction

La réaction entre un acide fort et une base faible est **totale** et **exothermique**.

Son équation-bilan s'écrit :



#### 2.2 Action de l'acide chlorhydrique sur l'ammoniac

Dans un bécher, on introduit  $V_B = 20$  mL d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration C inconnue. A l'aide d'une burette graduée, on y ajoute un volume V (en mL) d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C' = 0,14$  mol/L puis on mesure au fur et à mesure le pH du mélange. On obtient alors le tableau de mesures suivant :

|        |      |     |    |     |     |      |      |      |      |    |      |     |     |    |     |
|--------|------|-----|----|-----|-----|------|------|------|------|----|------|-----|-----|----|-----|
| V (mL) | 0    | 6   | 10 | 12  | 14  | 14,2 | 14,4 | 14,5 | 14,8 | 15 | 15,2 | 16  | 18  | 20 | 30  |
| pH     | 11,1 | 9,5 | 9  | 8,6 | 7,7 | 7    | 6,5  | 6    | 5    | 4  | 2,8  | 2,6 | 2,2 | 2  | 1,6 |

1. Écris l'équation – bilan de la réaction acido-basique.

2. Trace la courbe pH = f (V).

Échelle: 1 cm ↔ 2 mL et 1 cm pour une unité de pH.

3. Déduis de cette courbe :

- 3.1 Les coordonnées du point d'équivalence.
- 3.2 La valeur du pKa du couple concerné.
- 3.3 La concentration C de la solution d'ammoniac.
- 3.4 Pourquoi la solution est acide à l'équivalence.

### IV. Solutions tampons

#### 1. Composition d'une solution tampon

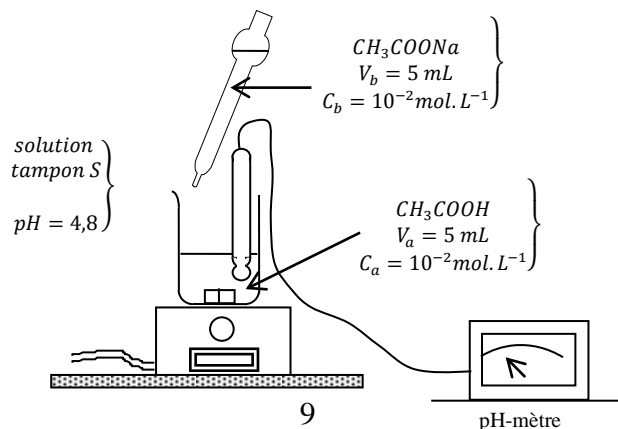
Au cours de la réaction entre un acide faible et une base forte ou d'une réaction entre une base faible et un acide fort, la solution obtenue à la demi-équivalence est appelée **solution tampon**. Cette solution est telle que :

- pH = pKa du couple acide/base en présence dans la solution.
- [Acide] = [Base conjuguée]

Une solution tampon est donc constituée d'un **mélange équimolaire** d'un acide et de sa base conjuguée.

#### 2. Propriétés d'une solution tampon

##### 2.1. Expérience et observations



|                                      | pH   |
|--------------------------------------|------|
| <i>Tube témoin</i>                   | 4,8  |
| Quelques gouttes de NaOH à 0,1 mol/L | 4,9  |
| Quelques gouttes de HCl à 0,1 mol/L  | 4,7  |
| Quelques cm <sup>3</sup> d'eau       | 4,82 |

## 2.2. Conclusion

Une solution tampon est une solution aqueuse dont le pH :

- varie peu suite à une dilution modérée.
- augmente peu suite à l'addition modérée d'une base.
- diminue peu suite à l'addition modérée d'un acide.

## 3. Préparation d'une solution tampon

Il existe trois méthodes de préparation d'une solution tampon :

### 3.1 *Mélange d'un acide faible A et d'une base forte jusqu'à la demi-équivalence.*

$$\circ n(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{A})}{2} \text{ soit } C_b \cdot V_b = \frac{C_a V_a}{2}$$

Détermine le volume  $V_b$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  que l'on doit ajouter à un volume  $V_a = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide éthanoïque ( $pK_a = 4,8$ ) de concentration

$C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour obtenir une solution tampon de  $pH = 4,8$ .

#### Solution

Pour avoir une solution tampon de  $pH = 4,8$ , il faut que :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ .

L'équation-bilan de la réaction est :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$\text{Ainsi : } n(\text{OH}^-) = \frac{1}{2} n(\text{CH}_3\text{COOH}) \Rightarrow C_b \cdot V_b = \frac{C_a \cdot V_a}{2}$$

$$\text{Soit : } V_b = \frac{C_a \cdot V_a}{2 C_b} \quad V_b = 2 \text{ mL}$$

### 3.2 *Mélange d'un acide fort et d'une base faible jusqu'à la demi-équivalence.*

$$\circ n(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{n(\text{B})}{2} \text{ soit } C_a \cdot V_a = \frac{C_b \cdot V_b}{2}$$

#### Activité d'application

Détermine le volume  $V_a$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  que l'on doit ajouter à un volume  $V_b = 40 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac ( $pK_a = 9,2$ ) de concentration

$C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  pour obtenir une solution tampon de  $pH = 9,2$ .

#### Solution :

Pour avoir une solution tampon de  $pH = 9,2$  ; il faut que :  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ .

L'équation-bilan de la réaction est :  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$\text{Ainsi : } n(\text{NH}_4^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{1}{2} n_{\text{init}}(\text{NH}_3) \Rightarrow C_a \cdot V_a = \frac{C_b \cdot V_b}{2}$$

$$\text{Soit : } V_a = \frac{C_b \cdot V_b}{2 C_a} \quad V_a = 10 \text{ mL}$$

### 3.3 Mélange équimolaire d'un acide faible (A) et de sa base conjuguée (B).

- $n(A) = n(B)$  soit  $C_a V_a = C_b V_b$
- 

#### Activité d'application

Détermine le volume  $V_a$  d'acide méthanoïque de concentration  $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et le volume  $V_b$  de méthanoate de sodium de concentration  $C_b = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  qu'il faut mélanger pour obtenir un volume  $V = 1 \text{ L}$  de solution tampon de  $\text{pH} = 3,8$ . Le  $\text{pK}_a$  du couple A/B est de 3,8.

#### Solution :

Il faut que :  $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$  et  $V_a + V_b = V = 1 \text{ L}$ .

Soit :  $V_a = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a}$  et  $V_a = \frac{C_b \cdot (V - V_a)}{C_a}$  ; on a :  $V_a = 750 \text{ mL}$

Ainsi donc :  $V_b = V - V_a = 1000 - 750 = 250 \text{ mL}$

Il faut donc mélanger  $V_a = 750 \text{ mL}$  d'acide méthanoïque et  $V_b = 250 \text{ mL}$  de méthanoate de sodium pour obtenir 1L de solution tampon de  $\text{pH} = 9,2$ .

### 4. Intérêt d'une solution tampon

- En chimie :
  - l'étalonnage de pH-mètres
  - le contrôle du pH lors des réactions d'oxydoréductions
- En biologie
  - favorise les réactions enzymatiques des médicaments
  - favorise l'assimilation des nutriments par le sang (atténue la saveur acide du sang).

#### Situation d'évaluation

Au cours d'une séance de TP, à l'aide d'une burette graduée, le professeur vous demande d'étudier une réaction acide-base. Pour ce faire, tu verses dans  $V_b = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium, une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Tu mesures le pH en fonction du volume  $V_a$  de la solution d'acide versé. Les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le tableau suivant :

|                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |    |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| $V_a(\text{mL})$ | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 9    | 10   | 11 |
| pH               | 11.5 | 11.5 | 11.5 | 11.4 | 11.3 | 11.3 | 11.3 | 11.2 | 11.2 | 11.1 | 11 |

|                  |    |      |      |      |     |       |      |       |     |      |     |     |
|------------------|----|------|------|------|-----|-------|------|-------|-----|------|-----|-----|
| $V_a(\text{mL})$ | 12 | 13   | 14   | 15   | 16  | 16.25 | 16.5 | 16.75 | 17  | 17.5 | 18  | 20  |
| pH               | 11 | 10.9 | 10.8 | 10.6 | 9.9 | 9.6   | 7.3  | 4.4   | 4.1 | 3.8  | 3.6 | 3.3 |

1. Fais le schéma annoté du montage expérimental.
2. Écris l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.
3. Que peut-on dire du pH de la solution obtenue à l'équivalence à  $25^\circ\text{C}$ .
4. Trace la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$ .  
Échelle : 1cm pour une unité de pH et 1cm pour 2mL.
5. Détermine graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E.
6. Dédus la concentration  $C_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium.

7. Détermine les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans mélange lorsque l'on a versé  $V_a = 10\text{mL}$  d'acide chlorhydrique.
8. Dis vers quelle limite tend la valeur du pH de la solution finale quand tu ajouteras une très grande quantité de solution d'acide chlorhydrique.

### Résolution de la situation dévaluation

1. Schéma annoté du montage :

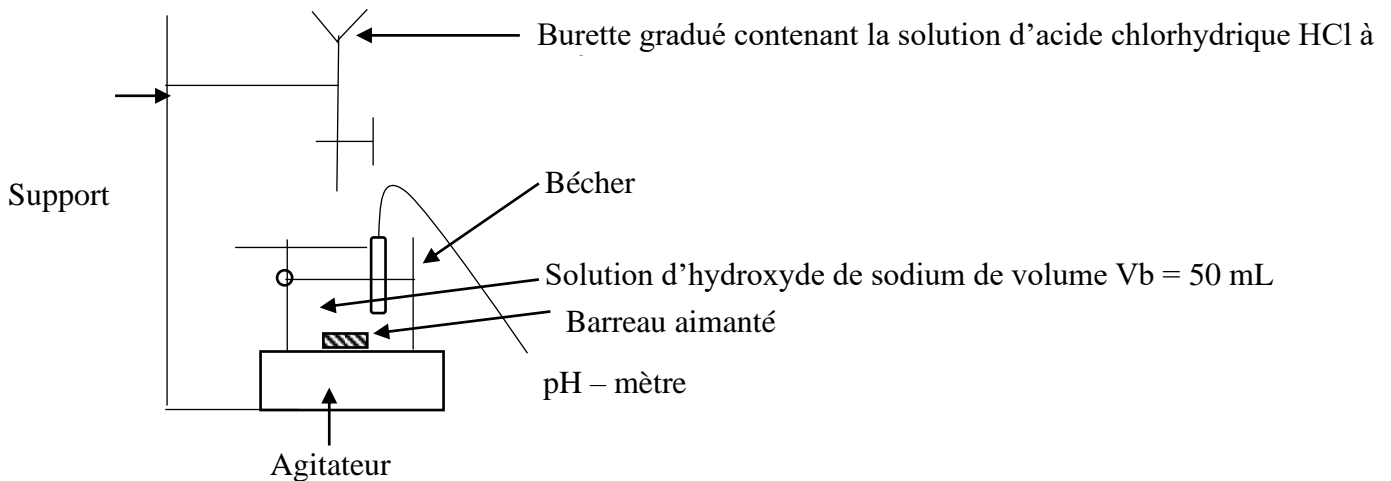


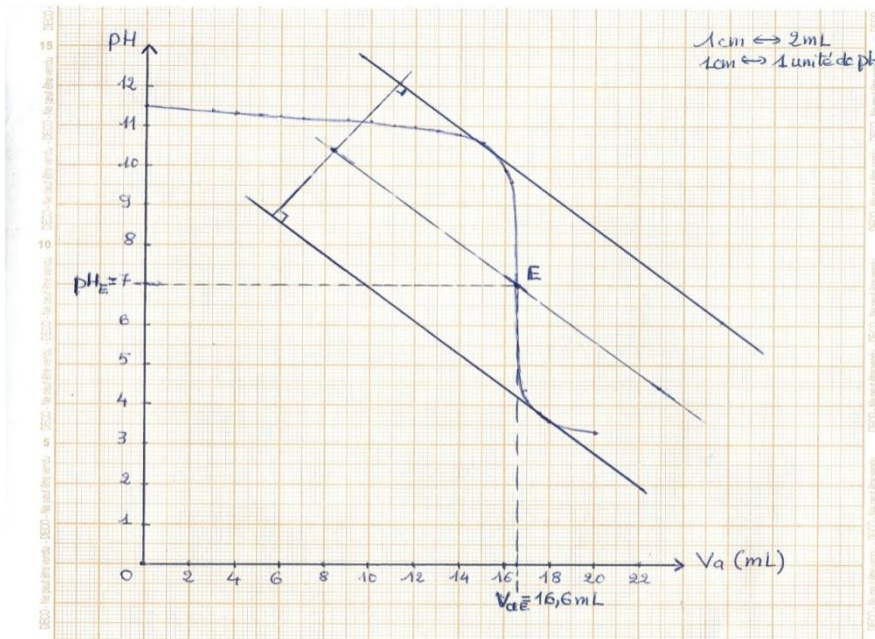
SCHÉMA DU DISPOSITIF

- 1- Équation-bilan de la réaction :



- 2- Tracé de la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  :

Échelle :  $1\text{ cm} \leftrightarrow 2\text{ mL}$  ;  $1\text{ cm} \leftrightarrow 1\text{ unité de pH}$



3- Coordonnées du point d'équivalence E :

En utilisant la méthode des tangentes parallèles

$$E \begin{cases} V_{AE} = 16,6 \text{ mL} \\ pH_E = 7 \end{cases}$$

4- pH de la solution obtenue à l'équivalence :

le Ph de la solution obtenue à l'équivalence à 25°C est neutre ( $pH_E = 7$ ). La solution est neutre.

5- Concentration  $C_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium :

À l'équivalence  $n(H_3O^+) = n(OH^-)$

$$C_a V_{aE} = C_b \cdot V_b$$

$$C_b = C_a \cdot \frac{V_{aE}}{V_b} \rightarrow C_b = 10^{-2} \times \frac{16,6}{50} \text{ soit } C_b = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

6- Concentrations molaires des espèces pour  $V_a = 10 \text{ mL}$

-espèces en solution :  $H_3O^+$  ,  $OH^-$  ,  $Na^+$  ,  $Cl^-$

Pour  $V_a = 10 \text{ mL}$  on a  $pH = 11,1$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-11,1} \text{ soit } [H_3O^+] = 7,94 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} ; [Cl^-] = \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

7- Limite de pH

Quand tu ajouteras en très grande quantité la solution d'acide chlorhydrique ,le pH tendra vers le pH de la solution d'acide chlorhydrique (  $pH = 2$  valeur limite )

### III. EXERCICES

#### Exercice 1

Tu mélanges une solution  $S_1$  d'acide et une solution  $S_2$  de base. Il se produit une réaction acido-basique qui se traduit par un transfert de proton entre les deux espèces chimiques (Acide et base).

1. Pour un acide fort  $S_1$  et une base  $S_2$ , cette réaction est :
  - a. totale et athermique
  - b. totale et endothermique
  - c. totale et exothermique
  - d. limitée et athermique.
2. Pour un acide fort  $S_1$  et une base  $S_2$ , cette réaction est :
  - a. totale et exothermique
  - b. totale et endothermique
  - c. limitée et exothermique
  - d. limitée et athermique.
3. Pour un acide fort  $S_1$  et une base  $S_2$ , cette réaction est :
  - a. Totale et endothermique
  - b. limitée et exothermique
  - c. limitée et endothermique
  - d. totale et exothermique.

Pour chacune des propositions ci-dessus, écris le numéro de la proposition suivie de la (ou les) lettre(s) correspondant à la (ou les) bonne (s) réponse(s).

#### Solution

1. c
2. a
3. d

#### Exercice 2

- A. Complète les phrases suivantes avec les mots ou groupes de mots qui conviennent.
1. Au cours de la réaction entre un acide fort et une base forte, le pH à l'équivalence est .....
  2. Lorsqu'on fait réagir un acide fort sur une base faible, le pH à l'équivalence est .....
  3. Lors de la réaction entre un acide faible et une base forte, le Ph à l'équivalence est .....

#### Solution

1. Au cours de la réaction entre un acide fort et une base forte, le pH à l'équivalence est **neutre**. ( **le pH est égale à 7 à 25°C** ).
2. Lorsqu'on fait réagir un acide fort sur une base faible, le pH à l'équivalence est **acide** ( **le pH est inférieur à 7 à 25°C** ).
3. Lors de la réaction entre un acide faible et une base forte, le Ph à l'équivalence est **basique**. ( **le pH est supérieur à 7 à 25°C** ).

- B. Au de la réaction entre un acide faible et une base faible, tu traces la courbe de variation du pH en fonction du volume  $V_A$  d'acide versé. Cette courbe  $pH = f(V_A)$  obtenue présente ;
- trois parties
  - quartes parties
  - trois points d'inflexions
  - deux points d'inflexion
  - Un point d'inflexion

Écris les lettres qui correspondent à aux bonnes réponses.

### Solution

b et d.

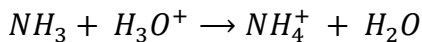
### Exercice 3

Une solution aqueuse  $S_1$  d'ammoniac  $NH_3$  de concentration molaire volumique  $C_b = 4.10^{-2}$  mol/L a un  $pH = 10,9$ . Dans un volume  $V_b = 20$  mL de cette solution, on ajoute un volume  $V_a$  d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique,  $C_a = 3.10^{-2}$  mol/L.

- Écris l'équation bilan de la réaction acido-basique qui a lieu.
- Détermine la valeur de la constante d'acidité  $pK_a$  du couple ion ammonium/ammoniac en étudiant qualitativement la solution  $S_1$
- Détermine le volume  $V_a$  d'acide pour obtenir une solution de  $pH = 9,2$
- Donne les propriétés de la solution ainsi préparée.

### Solution 3

- Équation bilan



- Valeur du  $pK_a$  :

✓ espèces en solution  $H_3O^+$  ;  $OH^-$  ;  $NH_4^+$  ;  $NH_3$  ;  $H_2O$

✓ Calcul des concentrations :

- $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,9} = 1,26.10^{-11} \text{ mol/L}$

- $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,9}} = 7,94.10^{-4} \text{ mol/L}$

- *Electroneutralité*  $[H_3O^+] + [NH_4^+] = [OH^-]$  donc  $[NH_4^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$

Comme  $[OH^-] \gg [H_3O^+]$  alors  $[NH_4^+] \approx [OH^-] = 7,94.10^{-4} \text{ mol/L}$

- Conservation de la matière  $C_b = [NH_4^+] + [NH_3] \Rightarrow [NH_3] = C_b - [NH_4^+]$   
 $[NH_3] = 4.10^{-2} - 7,94.10^{-4} = 3,92.10^{-2} \text{ mol/L}$

✓ Valeur du  $pK_a$  :

$$\text{On a } pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow pK_a = pH - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$pK_a = 10,9 - \log \frac{3,92.10^{-2}}{7,94.10^{-4}} = 9,20.$$

- volume  $V_a$  d'acide :

La solution de  $pH = 9,2$  est une solution tampon car  $pH = pK_a$  du couple  $(NH_4^+ / NH_3)$  mis en jeu

$$\Rightarrow n_a = \frac{n_b}{2} \Rightarrow C_a V_a = \frac{C_b V_b}{2} \text{ donc } V_a = \frac{C_b V_b}{2 C_a} = \frac{4.10^{-2} \times 20.10^{-3}}{2 \times 3.10^{-2}} = 13,33.10^{-3} L = 13,33 \text{ mL}$$

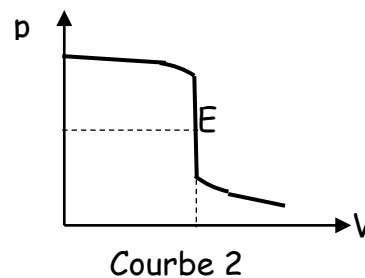
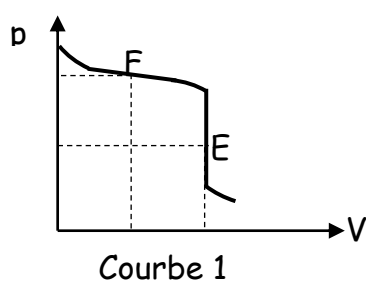
4. Propriétés : Le pH d'une solution tampon varie peu lors d'une dilution modérée et lors d'une addition modérée d'un acide fort ou d'une base forte.

#### Exercice 4

Dans la salle de collection de ton établissement se trouvent trois flacons A , B et C contenant soit une solution aqueuse d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) ; une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{KOH}$ ). En vue d'identifier le contenu de chaque flacon , ton groupe de travail sous la supervision de votre professeur de physique-chimie réalise une série de dosages avec les solutions ci-dessus :

**Premier dosage** : le groupe fait réagir A et C et obtient la courbe 1 comportant un  $\text{pH}_E = 5,4$

**Deuxième dosage** : le groupe met en réaction A et B , il obtient la courbe 2 avec un  $\text{pH}_E = 7$



Données :

Toutes solutions sont prises à  $25^\circ\text{C}$  et ont la même concentration molaire volumique  $C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

Les zones de virage des indicateurs colorés : BBT (6 -7,6) ; rouge de méthyle (4,2-6,2) ; phénolphtaléine (8,2 -10).

Tu es désigné par le groupe pour faire le rapport

#### 1. En t'appuyant sur le premier dosage

- 1.1. Précise la nature des solutions utilisées, justifie ta réponse
- 1.2. Identifie les contenus des flacons A et C
- 1.3. Écris l'équation -bilan du dosage

#### 2. En te servant du deuxième dosage

- 2.1. Précise la nature des solutions utilisées, justifie ta réponse
- 2.2. Identifie le contenu du flacon B.
- 2.3. Écris l'équation-bilan du dosage

3.

- 3.1. Donne la nature du mélange à l'équivalence
  - 3.1.1. du dosage 1 ;
  - 3.1.2. du dosage 2 .
- 3.2. Cite l'indicateur coloré approprié dans :
  - 3.2.1. le dosage 1 .
  - 3.2.2. le dosage 2

4. Nomme la solution qu'on obtient au point F de la courbe 1 puis donne ses propriétés

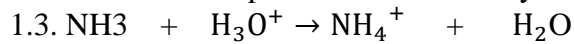


## Solution

1.

1.1. La courbe 1 est celle du dosage d'une base faible par un acide fort car cette courbe est décroissante et présente quatre parties ou elle décroissante et présente deux points d'inflexion ou elle est décroissante et présente trois concavités .

1.2. A : solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl et B : Solution aqueuse d'ammoniac NH<sub>3</sub>



2.

2.1. La courbe 2 est celle du dosage d'une base forte par un acide fort car la courbe est décroissante et présente trois parties ou elle est décroissante et présente un point d'inflexion ou elle est décroissante et présente deux concavités.

2.2. B : Solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH



3.

3.1. Donnons la nature du mélange à l'équivalence

3.1.1 dosage 1 :

pH<sub>E</sub> < 7 : le mélange est acide car on obtient à l'équivalence un mélange équimolaire d'ions ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et d'ion chlorure Cl<sup>-</sup> c'est à dire la solution de chlorure d'ammonium qui est un acide faible.

3.1.2. Dosage 2 :

pH<sub>E</sub> = 7 : le mélange est neutre car on obtient à l'équivalence un mélange équimolaire d'ions potassium K<sup>+</sup> et d'ions chlorure Cl<sup>-</sup> , c'est-à-dire la solution de chlorure de potassium KCl qui est une solution neutre

4. Au point F de la courbe 1, on a une solution tampon ayant les caractéristiques suivantes :

Le pH d'une solution tampon varie peu :

- lors d'ajout modéré d'acide ou de base ;
- lors d'une dilution modérée

## Exercice 5:

Au cours d'une séance de travaux pratiques, votre professeur de Physique-chimie vous demande d'identifier une base faible B dont le couple acide /base parmi ceux proposés dans le tableau 2 ci-dessous.

Pour cela vous mettez dans un bécher un volume V<sub>b</sub> = 20 cm<sup>3</sup> de la solution de la base B de concentration molaire volumique C<sub>b</sub> inconnue .Vous ajoutez quelques gouttes de bleu de bromothymol à une solution puis vous y versez progressivement à l'aide d'une burette graduée, une solution d'acide chlorhydrique de concentration C<sub>a</sub> = 10<sup>-1</sup> mol. L<sup>-1</sup>. Vous mesurez les valeurs du pH du mélange lors de l'ajout de l'acide.

Tableau 1

|                                      |    |      |     |     |     |    |     |     |     |      |     |      |     |     |
|--------------------------------------|----|------|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|
| V <sub>a</sub><br>(cm <sup>3</sup> ) | 0  | 2    | 4   | 8   | 10  | 12 | 14  | 16  | 18  | 19,8 | 20  | 20,2 | 22  | 25  |
| pH                                   | 11 | 10,2 | 9,8 | 9,4 | 9,2 | 9  | 8,8 | 8,5 | 8,2 | 7,2  | 5,2 | 3,3  | 2,3 | 1,9 |

Données :

-Échelle : 1 cm pour 1unité de pH et 1cm pour 2 cm<sup>3</sup>

-Tableau de couples A/B

Tableau 2

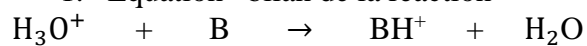
| Couple acide-base | Ion éthylammonium/éthylamine | Ion Méthylammonium/éthylamine | Ion ammonium/ammoniac | Ion Hydrogénarbonate/ion carbonate<br>$\text{HCO}_3/\text{CO}_3^{2-}$ |
|-------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---|
| pKa               | 10,67                        | 10,72                         | 9,20                  | 10,3  |

Tu es sollicité pour faire le rapport

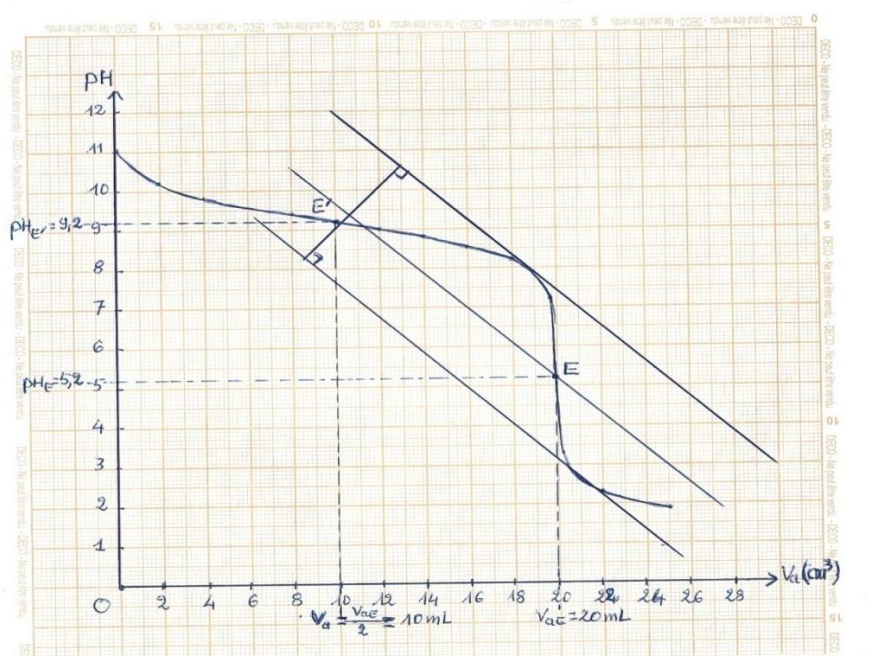
1. Écris l'équation-bilan de la réaction qui se produit entre la solution d'acide chlorhydrique et la base
2. Trace sur une feuille de papier millimétré la courbe de variation  $\text{pH} = f(V_a)$
3. Détermine :
  - 3.1. les coordonnées du point d'équivalence E
  - 3.2. la concentration molaire  $C_b$  de la solution de la base faible B
  - 3.3. graphiquement le pKa du couple acide-base étudié
4. Dédus le nom de la base faible B

### Solution

1. Équation –bilan de la réaction



2. Tracé de la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$



3.

3.1. Les coordonnées du point d'équivalence E .

D'après la courbe ,en utilisant la méthode des tangentes parallèles on a :

E (  $V_{aE} = 20\text{mL}$  ;  $\text{pH}_E = 5,2$  )

3.2. La concentration molaire  $C_b$

À l'équivalence  $n(\text{B}) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$  , soit  $C_b V_b = C_a V_a$  ou  $C_b = \frac{C_a \cdot V_a}{V_b}$  ,  $C_b = 0,1 \text{ mol/L}$

3.3. Le pKa du couple

À la demi-équivalence  $V_a = \frac{V_{aE}}{2} = 10 \text{ mL}$

À cette valeur  $V_a = 10 \text{ mL}$  correspond d'après la courbe a un  $\text{pH}_{E'} = \text{pka} = 9,2$

4. Nom de la base :

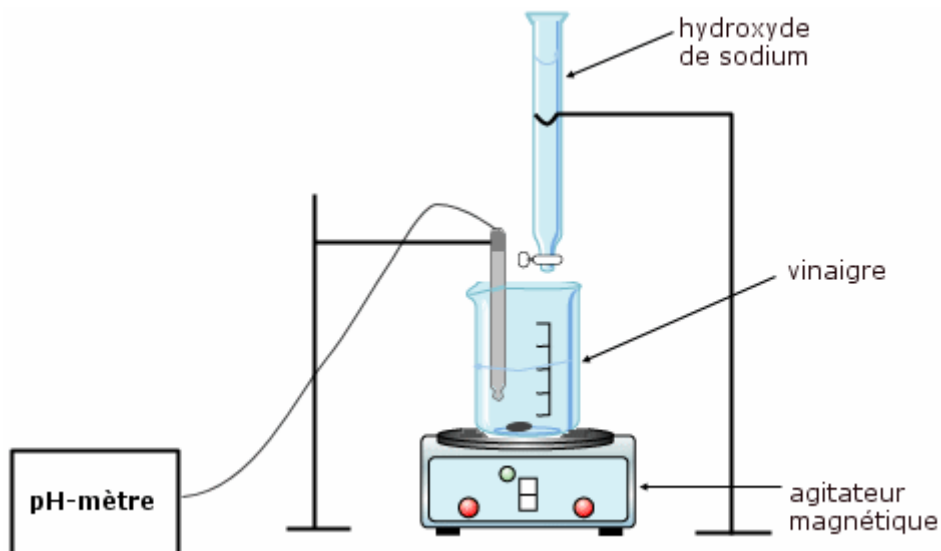
D'après le tableau 2, cette valeur  $\text{pka} = 9,2$  correspond à l'ammoniac

#### IV. DOCUMENTATION

##### Titrage pH-métrique de l'acide éthanoïque du vinaigre par les ions hydroxyde

Pour déterminer la concentration en acide éthanoïque d'un vinaigre dilué 10 fois, on va titrer par pH-métrie 10 mL de vinaigre dilué de concentration  $C_A$  avec une solution basique d'hydroxyde de sodium de concentration  $[\text{HO}^-]_B = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  sans indicateur coloré de fin de réaction car le suivi se fait par tracé de courbe pH-métrique.

##### Montage expérimental :



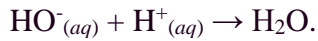
##### Observations :

Il y a peu de **changement de couleur** mais il faut faire attention à **maintenir l'agitation** à chaque ajout et à laisser se **stabiliser la valeur de pH** avant de la **reporter directement** (pas de tableau de valeurs) sur le papier millimétré.

La **courbe obtenue** est **ascendante** et présente **deux points d'inflexion**.

**Équation simplifiée:**

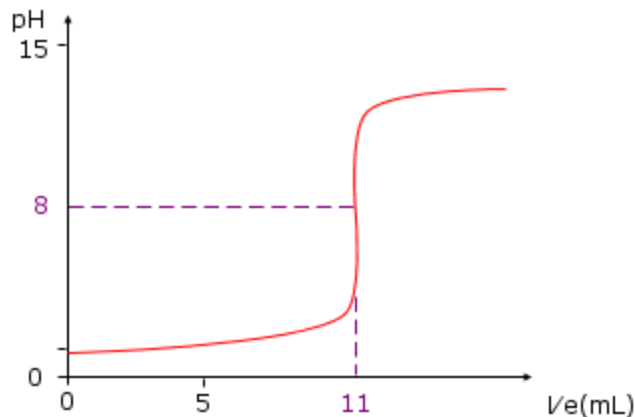
L'**acide éthanoïque** réagit très peu avec l'eau donc la réaction totale qui a lieu est :



Exploitation d'une courbe pH-métrique :

**Deux méthodes** permettent de déterminer  $V_{\text{eq}}$  et  $\text{pH}_{\text{eq}}$  sur la courbe obtenue :

- la **méthode des tangentes** : l'intersection du milieu de la perpendiculaire aux deux tangentes aux deux points d'inflexion parallèles avec la courbe a pour coordonnées :  $E(V_{\text{eq}}; \text{pH}_{\text{eq}})$ .



- la **méthode de la dérivée**  $dpH/dV$  : le pic de la courbe des dérivées instantanées a pour abscisse le volume équivalent.

On obtient pour ce graphique :  $V_{\text{Beq}} = 11 \text{ mL}$  de base versée à  $\text{pH}_{\text{eq}} = 8$ .

Détermination de la concentration :

| Equation de la réaction       |                 | $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(aq)}$ |  |                               |       |
|-------------------------------|-----------------|---|--|-------------------------------|-------|
| Etat de système               | Avancement      | $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  | $n_{\text{OH}^-}$                      | $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ | excès |
| Etat initial ( $t=0$ ) (mmol) | 0               | $C_A' \cdot V_A'$   | $C_B \cdot V_B$ versé :<br>au départ 0 | 0                             | excès |
| Etat intermédiaire (t) (mmol) | $x$             | $C_A' \cdot V_A'$   | $C_B \cdot V_{\text{Bversé}} - x$      | $x$                           | excès |
| Etat équivalence (mmol)       | $x_{\text{eq}}$ | $C_A' \cdot V_A' - x_{\text{eq}} = 0$   | $C_2 \cdot V_2 - x_{\text{eq}} = 0$    | $x_{\text{eq}}$               | excès |

D'où  $x_{\text{eq}} = C_A' \cdot V_A' / 1$  et  $x_{\text{eq}} = C_2 \cdot V_{2\text{eq}} / 1$  d'après la dernière ligne de tableau d'avancement.

De plus,  $n = C \cdot V$  donc  $C_A' \cdot V_A' = C_2 \cdot V_{2\text{eq}}$ .

$C_A' = \frac{C_2 \cdot V_{2\text{eq}}}{V_A'} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  dans la solution diluée.

Donc dans le vinaigre,  $C_A = 10 \cdot C_A' = \mathbf{1,1 \text{ mol.L}^{-1}}$  d'acide éthanóique.