

Réaction entre un acide fort et une base forte

EXPERIENCE

On ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium dans une solution d'acide chlorhydrique et on suit la variation du pH du mélange.

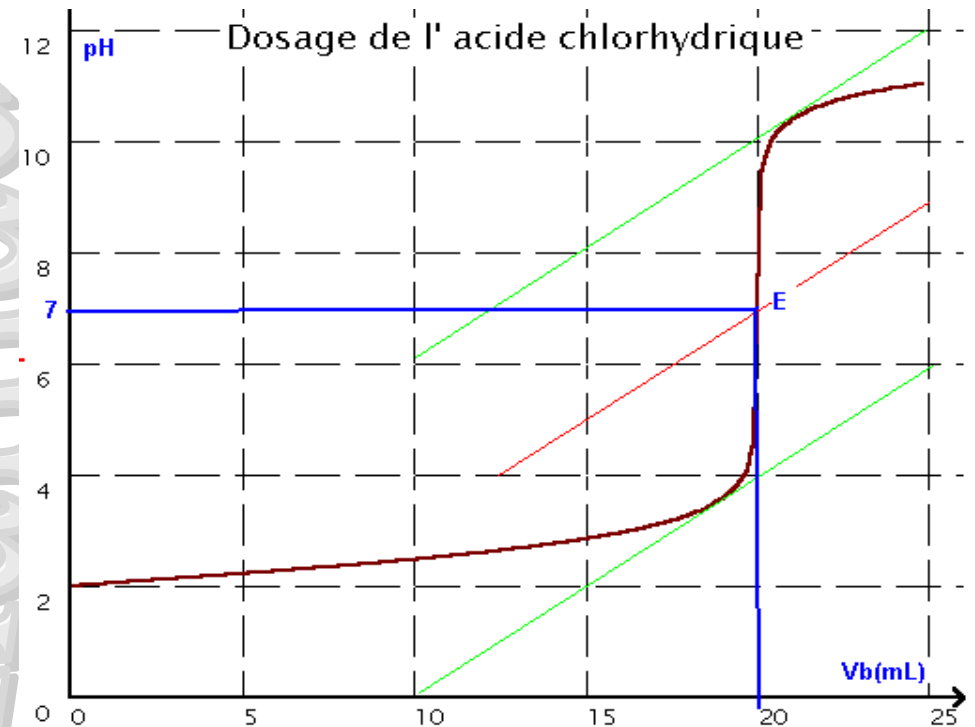
Dans un bécher , on met, à l'aide d'une pipette jaugée , un volume $V_a = 20 \text{ cm}^3$ de solution d'acide chlorhydrique de concentration initiale $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'aide d'une burette graduée , on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium de concentration initiale $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Après chaque addition de cette dernière et homogénéisation de la solution , on mesure le pH

Etude de la courbe : $\text{pH} = f(V_b)$

* On trace la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume de la solution d'hydroxyde de sodium introduit



Cette courbe est croissante et présente un seul point d'inflexion

Elle est caractérisée par l'existence de trois parties distinctes.

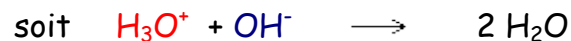
- Première partie : Le pH varie légèrement d'une façon presque linéaire de 2 à 3,7 environ

- Deuxième partie : le pH varie brusquement et la courbe , pour $V_{OH^-} = 20 \text{ mL}$ présente un palier vertical

- Troisième partie : Le pH varie de nouveau très peu , façon presque linéaire ,

INTERPRETATION

Equation bilan de la réaction acido-basique



Cette réaction est exothermique, rapide et totale.

Elle correspond au transfert d'un proton H^+ de l'ion hydronium

H_3O^+ vers l'ion hydroxyde OH^-

Détermination du point d'équivalence

Equivalence acido-basique: On dit qu'il y a équivalence acido-basique lorsque la solution acide apporte une quantité de protons (sous forme d'ions H_3O^+) égale à celle que peut capter la solution basique .

Détermination expérimentale des coordonnées du point d'équivalence E

A l'aide de la méthode des tangentes parallèles : on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH. On trace la perpendiculaire et on cherche son milieu. La droite passant par ce milieu et parallèle aux tangentes coupe la courbe au point E.

E ($v_{bE} = 20 \text{ mL}$) $\text{pH}_E = 7$.

A l'équivalence acido-basique : $n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}} = n_{\text{OH}^- \text{ ajoutés}}$
on peut écrire: $C_a V_a = C_b V_{be}$

avec: C_a : Concentration de la solution d'acide:

V_a : Volume d'acide versé.

C_b : Concentration de la solution de base:

V_{bE} : Volume de base versé à l'équivalence.

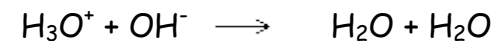
Calcul de la concentration de la solution dosée

La détermination du point d'équivalence permet de connaître la concentration de la solution dosée

par la relation $C_a V_a = C_b V_b$

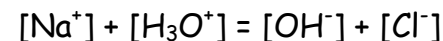
Pourquoi le pH est-il neutre à l'équivalence ?

Les ions OH^- apportés par la solution de soude réagissent suivant une réaction presque totale sur les ions H_3O^+ présents dans la solution d'acide chlorhydrique :

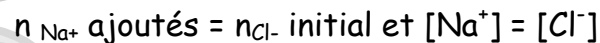


A l'équivalence , la solution est neutre , car tous les ions H_3O^+ ont réagi avec les ions OH^- dans la mesure ou $n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ initial}} = n_{\text{OH}^- \text{ ajoutés}}$

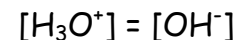
L'équation de neutralité électrique implique :



Comme , à l'équivalence :



On a obligatoirement :



Avec $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25 C°

Donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{ mol.L}^{-1}$

Et $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7$

On retrouve bien théoriquement la valeur 7 du pH de la solution

* A l'équivalence, le mélange est identique à une solution de chlorure de sodium

Les ions Na^+ et Cl^- sont des ions inertes et ne réagissent pas avec l'eau.

repérage du point d'équivalence avec un indicateur coloré

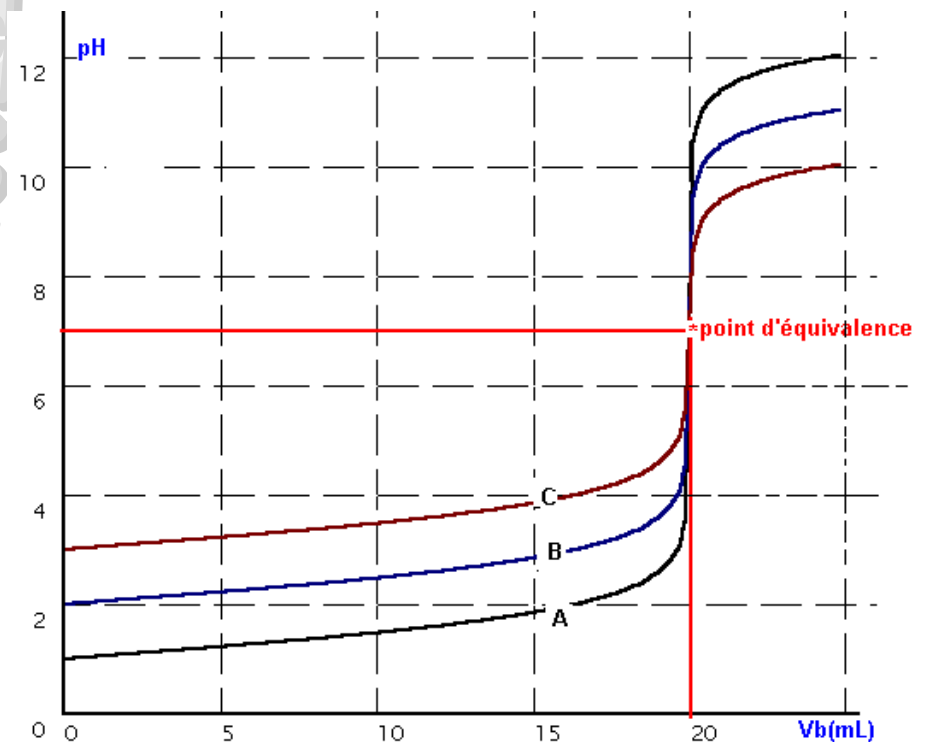
Indicateurs		zone de virage	
hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 - 10,0	rose

L'indicateur le plus approprié est celui dont la zone de virage, aussi étroite que possible, encadre le mieux le pH du point d'équivalence.

Le bleu de bromothymol est l'indicateur coloré convenable car $6,0 < \text{pHE} = 7 < 7,6$

effet de la dilution sur les points particuliers de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$

Déterminons expérimentalement les courbes $\text{pH} = f(V_{\text{OH}^-})$ de mélanges acide fort - base forte de concentrations molaires initiales différentes. en prenant, par exemple des solutions de concentrations 10^{-1} , 10^{-2} et $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$



(A) : $C_a = C_b = 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$

(B) : $C_a = C_b = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$

(C) : $C_a = C_b = 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$

Les courbes obtenues ont une allure générales identiques

Le point d'équivalence est identique , mais la hauteur du palier verticale est différente . Le palier est d'autant plus grand que les concentrations sont plus importantes . La variation du pH au voisinage du point d'équivalence est d'autant plus importante que les concentration molaires des solutions d'acide et de la base sont plus fortes .

A RETENIR:

✓ La réaction d'un acide fort sur une base forte se traduit par une brusque variation du pH au voisinage du point d'équivalence défini par : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$ et $\text{pH} = 7$

Réaction entre un acide faible et une base forte

EXPERIENCE

On ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium dans une solution d'acide éthanóique et on suit la variation du pH du mélange.

Dans un bécher, on met, à l'aide d'une pipette jaugée, un volume $V_a = 20 \text{ cm}^3$ de solution d'acide éthanóique de concentration initiale C_a

A l'aide d'une burette graduée, on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium de concentration initiale C_b

Après chaque addition de cette dernière et homogénéisation de la solution, on mesure le pH

Etude de la courbe : $\text{pH} = f(V_b)$

* On trace la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume de la solution d'hydroxyde de sodium introduit

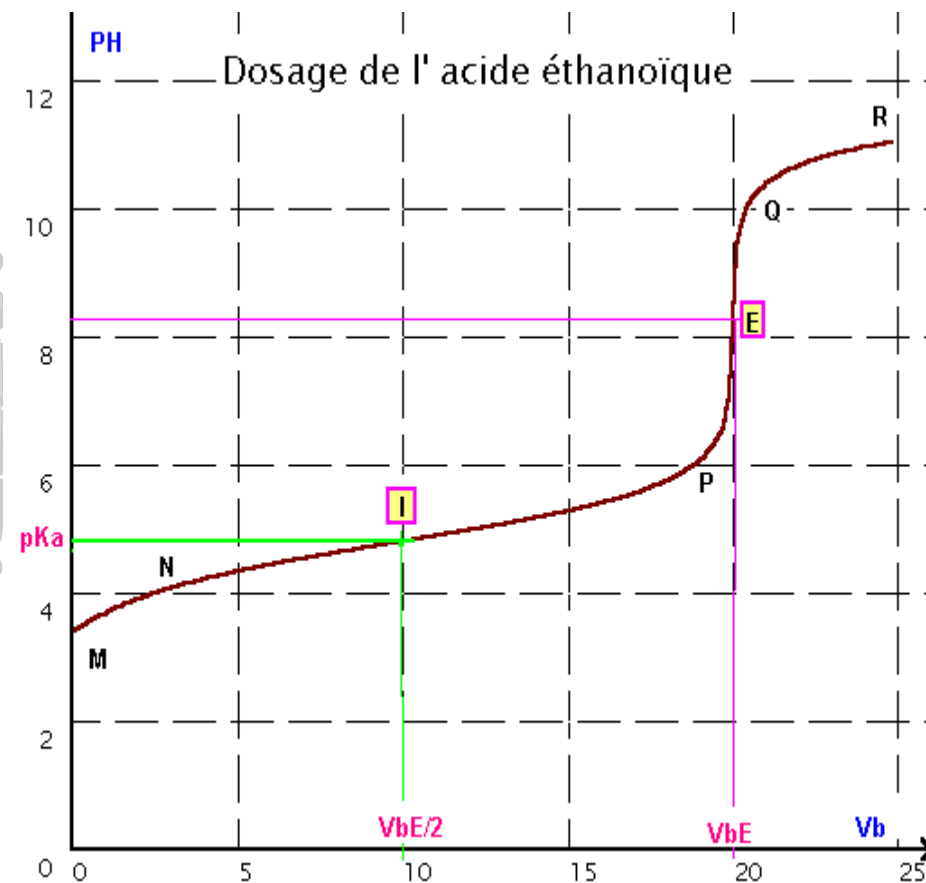
Cette courbe est croissante et présente 2 points d'inflexion

Elle est caractérisée par l'existence de trois parties distinctes

- Première partie MNP : la courbe présente une partie croissante MN puis un palier presque horizontale NP : présence d'un point d'inflexion I

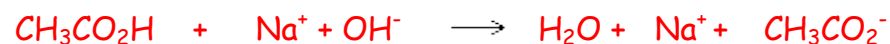
- Deuxième partie PQ : le pH varie brusquement (un saut de pH) : présence d'un point d'inflexion E

- Troisième partie QR : Le pH varie de nouveau très peu, façon presque linéaire,

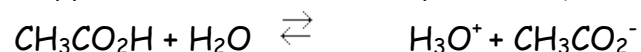


INTERPRETATION

Equation bilan de la réaction acido-basique



L'apport des ions OH^- va déplacer l'équilibre



dans le sens direct puisque les OH^- réagissent sur les H_3O^+ et les font disparaître

La réaction est pratiquement totale elle est exothermique.

Détermination du point d'équivalence

Equivalence acido-basique:

l'équivalence est obtenue lorsque le nombre d'ions OH^- ajoutés (n_{OH^-}) est égal au nombre des molécules d'acide éthanóique introduites initialement dans la solution ($n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$).

A l'équivalence :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{ introduits} = n_{\text{OH}^-} \text{ ajoutés}$$

Détermination expérimentale les coordonnées du point d'équivalence E

A l'aide de la méthode des tangentes parallèles :
E ($v_{\text{BE}} = 20 \text{ mL}$) $\text{pH}_E = 8.3$.

Calcul de la concentration de la solution dosée

La détermination du point d'équivalence permet de connaître la concentration de la solution dosée

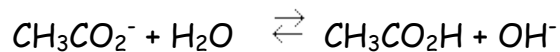
par la relation $C_a V_a = C_b V_b$

Pourquoi le pH est-il basique à l'équivalence ?

A l'équivalence on a une solution aqueuse d'éthanoate de sodium soit $\text{Na}^+ \text{CH}_3\text{CO}_2^-$

Na^+ est indifférent vis à vis de l'eau

CH_3CO_2^- est une base faible ,elle réagit avec l'eau selon la réaction

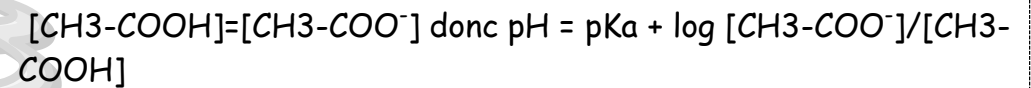


D'où excès de OH^- par rapport aux H_3O^+ .Le milieu est basique($\text{pH}_E > 7$)

A quoi correspond le pH à la demi-équivalence:

La demi-équivalence correspond au point de la courbe pour $V_{\text{BE}}/2$

A la demi-équivalence on a dosé la moitié de l'acide . Il reste donc autant de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ que de CH_3CO_2^-



$$\text{donc } \text{pH} = \text{pKa} + \log 1 = \text{pKa}$$

$$\text{Donc } \text{pH} = \text{pKa}$$

repérage du point d'équivalence avec un indicateur coloré

Indicateurs		zone de virage	
hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 - 10,0	rose

L'indicateur coloré approprié est celui qui contient la valeur du pH_E dans sa zone de virage

La phénolphtaléine est l'indicateur coloré convenable

car $8,2 < \text{pH}_E < 10$.

*On peut utiliser le BBT mais pas l'hélianthine

effet de la dilution sur les points particuliers de la courbe
 $\text{pH} = f(V_b)$

Déterminons expérimentalement les courbes en prenant, par exemple des solutions de concentrations 10^{-1} , 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

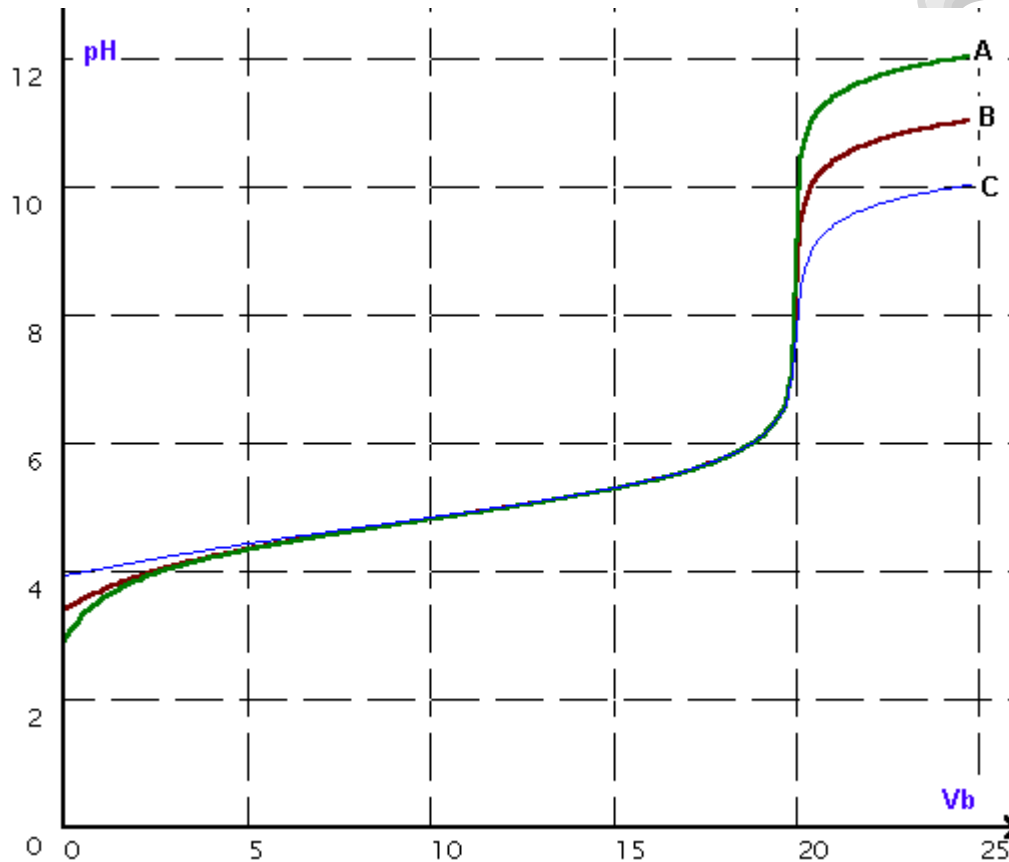
(C) : $C_a = C_b = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La dilution donne une courbe où le pH initial est plus grand.

Le pH à la demi-équivalence ne varie pratiquement pas.

pH_E diminue avec la dilution et tend vers 7

Le saut de pH est moins important.



(A) : $C_a = C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

(B) : $C_a = C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

A RETENIR

✓ Lors du dosage d'un acide faible par une monobase forte :

- Le pH au point d'équivalence est supérieur à 7 ; La basicité observée provient de la réaction limitée entre la base faible conjuguée de l'acide et l'eau ;

- Le pH au point de demi - équivalence est égal au pK_a du couple acide / base

Réaction entre une base faible et un acide fort

EXPERIENCE

On ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique dans une solution d'ammoniac et on suit la variation du pH du mélange.

Dans un bécher, on met, à l'aide d'une pipette jaugée, un volume $V_a = 20 \text{ cm}^3$ de solution d'ammoniac de concentration initiale C_b .

A l'aide d'une burette graduée, on ajoute une solution d'acide chlorhydrique de concentration initiale $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après chaque addition et homogénéisation de la solution, on mesure le pH

Etude de la courbe : $\text{pH} = f(V_b)$

* On trace la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume de la solution d'acide chlorhydrique introduit.

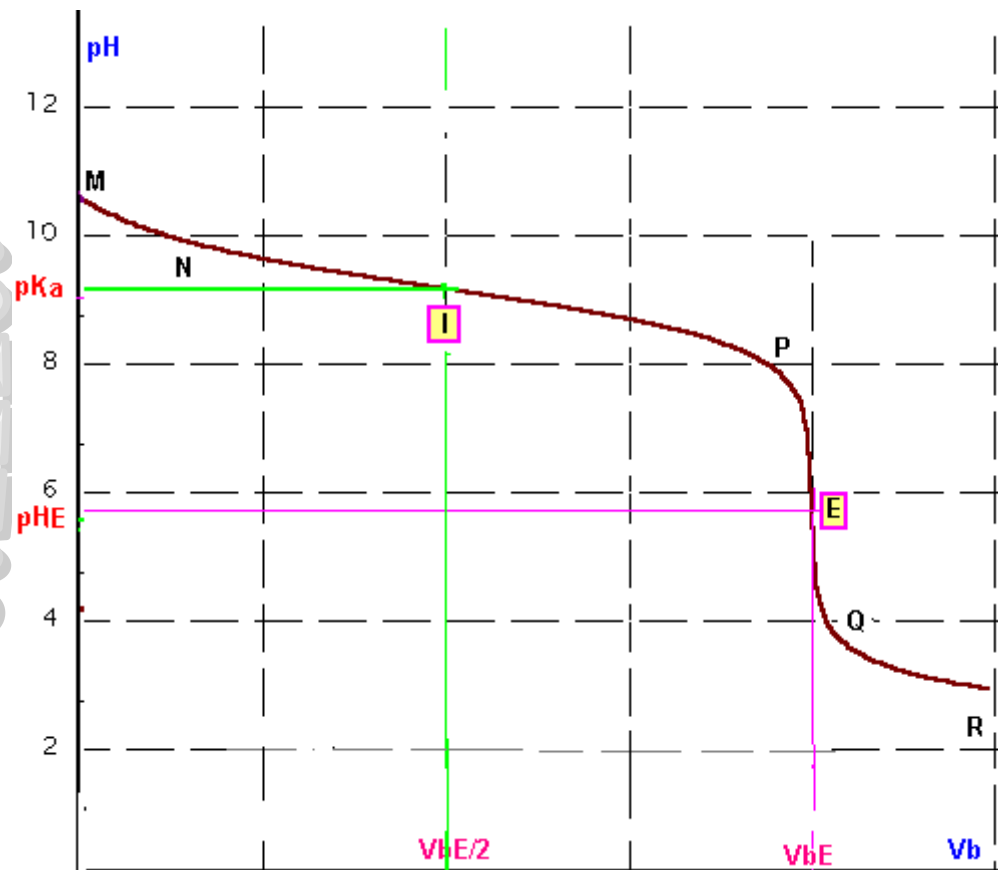
Cette courbe est décroissante et présente 2 points d'inflexion

Elle est caractérisée par l'existence de trois parties distinctes

- Première partie MNP : la courbe présente une partie décroissante MN puis un palier presque horizontale NP : présence d'un point d'inflexion I

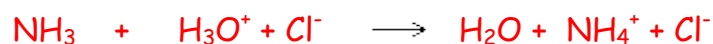
- Deuxième partie PQ : le pH varie brusquement (une chute de pH) : présence d'un point d'inflexion E

- Troisième partie QR : Le pH varie de nouveau très peu, façon presque linéaire,

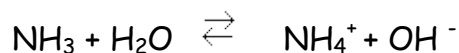


INTERPRETATION

Equation bilan de la réaction acido-basique



L'apport des ions H_3O^+ va déplacer l'équilibre



dans le sens direct puisque les H_3O^+ réagissent sur les OH^- et les font disparaître

La réaction est pratiquement totale . elle est exothermique.

Détermination du point d'équivalence

Equivalence acido-basique:

l'équivalence est obtenue lorsque le nombre d'ions H_3O^+ ajoutés ($n_{H_3O^+}$) est égal au nombre des molécules d'ammoniac introduites initialement dans la solution (n_{NH_3}).

A l'équivalence : n_{NH_3} introduits = $n_{H_3O^+}$ ajoutés

Détermination expérimentale les coordonnées du point d'équivalence E

A l'aide de la méthode des tangentes parallèles :

E ($V_{aE} = 20$ mL) $pH_E = 5.8$.

Calcul de la concentration de la solution dosée

La détermination du point d'équivalence permet de connaître la concentration de la solution dosée

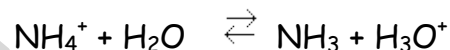
par la relation $C_a V_{aE} = C_b V_b$

Pourquoi le pH est-il acide à l'équivalence ?

A l'équivalence on a une solution aqueuse de chlorure d'ammonium soit $NH_4^+ Cl^-$

Cl^- est indifférent vis à vis de l'eau

NH_4^+ est un acide faible ,il réagit avec l'eau selon la réaction



D'où excès de H_3O^+ par rapport aux OH^- . Le milieu est acide ($pH < 7$)

A quoi correspond le pH à la demi-équivalence:

La demi-équivalence correspond au point de la courbe pour $V_{bE}/2$

A la demi-équivalence on a dosé la moitié de la base . Il reste donc autant de NH_3 que de NH_4^+

$$[NH_3] = [NH_4^+] \text{ donc } pH = pK_a + \log [NH_3] / [NH_4^+]$$

$$\text{donc } pH = pK_a + \log 1 = pK_a$$

Donc $pH = pK_a$

repérage du point d'équivalence avec un indicateur coloré

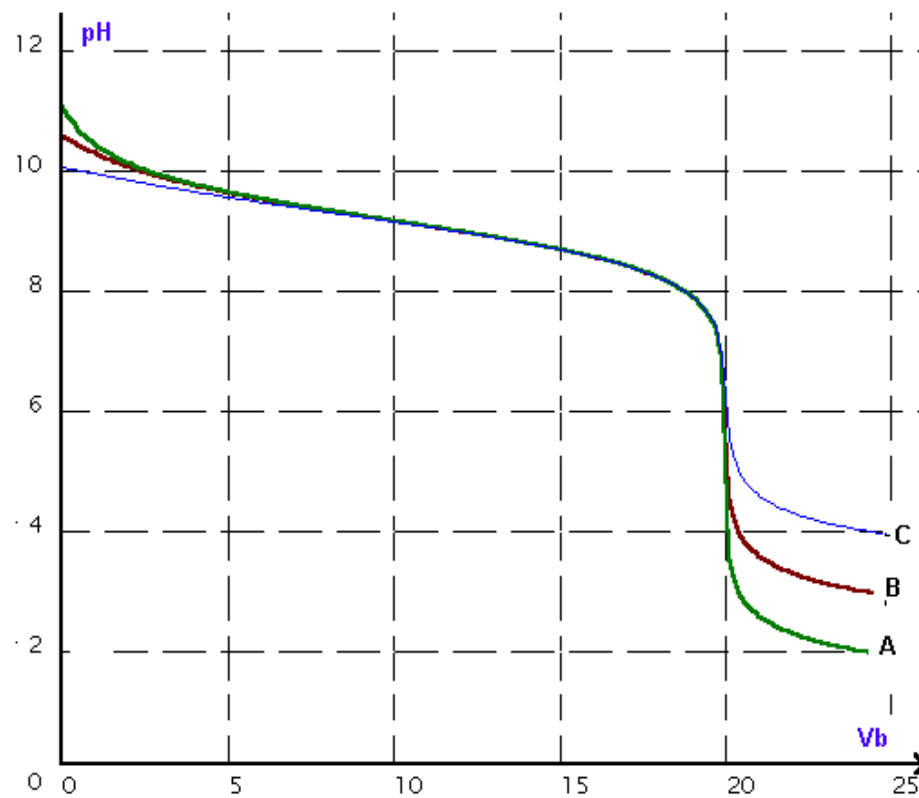
Indicateurs		zone de virage	
hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 - 7,6	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2- 6,2	jaune
phénolphtaléine	incolore	8,2 - 10,0	rose

L'indicateur coloré approprié est celui qui contient la valeur du pHE dans sa zone de virage

La rouge de méthyle est l'indicateur coloré convenable car $4,2 < \text{pHE} < 6,2$.

effet de la dilution sur les points particuliers de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$

Déterminons expérimentalement les courbes en prenant, par exemple des solutions de concentrations 10^{-1} , 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



(A) : $C_a = C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

(B) : $C_a = C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

(C) : $C_a = C_b = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La dilution donne une courbe où le pH initial est plus petit.

Le pH à la demi-équivalence ne varie pratiquement pas.

pH_E augmente avec la dilution et tend vers 7

Le saut de pH est moins important..

A RETENIR

✓ Lors du dosage d'un acide faible par une monobase forte :

- Le pH au point d'équivalence est inférieur à 7 ; L'acidité observée provient de la réaction limitée entre l'acide faible conjugué de la base et l'eau ;

- Le pH au point de demi - équivalence est égal au pK_a du couple acide / base

EXERCICE

1) Une solution ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) d'acide méthanoïque a un pH de 2,4.

a- Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.

b- Donner des espèces chimiques présentes dans la solution.

c- Calculer les concentrations molaires de ces espèces en justifiant les calculs faits.

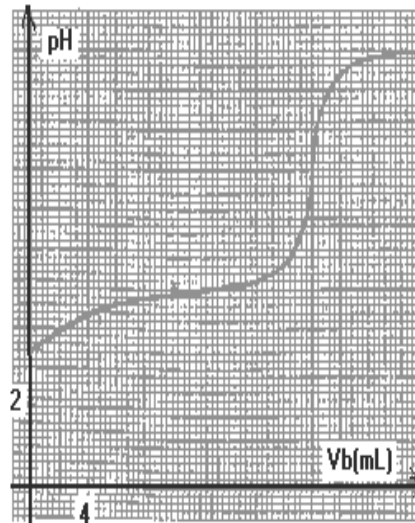
d- En déduire la valeur du pKa du couple acide-base de l'acide méthanoïque.

2) A 20 cm^3 d'une solution d'acide AH de concentration inconnue C_a on ajoute progressivement une solution de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'hydroxyde de sodium et on suit l'évolution du pH. On obtient la courbe ci-après.

a) définir l'équivalence acido-basique

b) A l'aide de cette courbe, déterminer

le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée à l'équivalence. En déduire la concentration C_a de l'acide.



c) Donner la valeur du pKa du couple acide-base de l'acide AH?

Justifier le caractère basique de la solution obtenue à équivalence

3°) Compte tenu des résultats précédents, répondre aux questions suivantes :

a) Quel est le plus fort des deux acides : méthanoïque ou AH ?

b) Quelle est la plus forte des deux bases : ion méthanoate ou ion A-

4°) a) Définir un indicateur coloré.

b) Parmi les indicateurs colorés suivants, choisir le plus approprié pour réaliser ce dosage. Justifier ce choix

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,1 4,4
Rouge de méthyle	4,2 6,2
Phénolphaleine	8,0 9,9