

## 1. GENERALITES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

### 1.1 Préparation

#### 1.1.1 Définition d'une solution aqueuse

Une solution aqueuse est un mélange constitué du solvant eau et d'une autre substance chimique appelé soluté.

#### 1.1.2 Le solvant eau

Dans les solutions aqueuses, l'eau est l'espèce ultramajoritaire (sa quantité de matière est très élevée) : c'est le solvant.

L'eau est un solvant moléculaire polaire, car les molécules  $H_2O$  sont polarisées.

#### 1.1.3 Les solutés

Le soluté est la substance chimique que l'on dissout dans le solvant eau. Il peut être sous forme d'un solide ionique ou sous forme d'un composé moléculaire polaire.

##### Exemples

- composés ioniques :  $NaCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $HCOONa$ ,  $CH_3COOK$ , ...
- composés moléculaires polaires :  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_2ClCOOH$ , .....

### 1.2 Le pouvoir solvant de l'eau

#### 1.2.1 Dissolution d'un composé ionique

Lorsque l'on met un solide ionique dans l'eau, il se dissout selon les étapes suivantes :

- La dislocation ou dissociation du solide ;
- L'hydratation ou solvation des ions dissociés ;
- La dispersion des ions hydratés.

L'ensemble de ce processus se traduit par une réaction chimique considérée, généralement, totale dans les solutions non saturées. L'eau intervient dans ce processus comme simple solvant.

Exemples d'équations bilans de dissolution :



#### 1.2.2 Dissolution d'un composé moléculaire polaire

Lors de la dissolution d'un composé moléculaire polaire, les étapes sont :

L'ionisation du soluté suivie de l'hydratation et de la dispersion des ions formés.

L'ensemble de ce processus peut se traduire par une réaction chimique totale ou partielle selon le soluté.

L'eau intervient, dans ce processus, à la fois comme réactif et solvant.

Exemples d'équations bilans :



#### 1.2.3 Conclusion

- le pouvoir solvant de l'eau consiste à disloquer ou à ioniser un soluté ensuite à hydrater ou solvater et dispenser les ions obtenus.
- La solution aqueuse obtenue contient des ions ; elle conduit le courant électrique.

### Remarque

Lorsque la solution conduit très faiblement le courant électrique, elle est dite moléculaire.

Exemple : eau sucrée = eau + saccharose

## 1.3 Caractéristiques d'une solution aqueuse

### 1.3.1 Concentration $c$ d'une solution

La concentration  $c$  d'une solution est égale à la quantité de matière de soluté dissoute par litre de solution.

Notation :  $c = \frac{n(\text{soluté})}{V(\text{solution})}$       Unité :  $\text{mol.L}^{-1}$

Elle renseigne sur la façon dont la solution a été préparée.

**Remarque :**  $V(\text{solution}) = V(\text{eau})$  : car, généralement, le volume du soluté est négligeable.

### ACTIVITE CG101 Concentration $C$ d'une solution

Calculer les concentrations des solutions ci-dessous lorsque l'on dissout :

1.  $n_1 = 5 \cdot 10^{-2}$  mol de  $\text{CuSO}_4$  dans  $V_1 = 500$  ml d'eau.
2.  $m_2 = 4,17$  g de  $\text{BaCl}_2$  dans  $V_2 = 250$  mL d'eau.
3.  $V = 392$  mL de gaz  $\text{HCl}$  dans  $V_3 = 800$  mL d'eau.

On donne le volume molaire  $V_m = 24,5 \text{ L.mol}^{-1}$ .

### 1.3.2 Concentration d'une espèce en solution

C'est le quotient de la quantité de matière  $n(A)$  de l'espèce chimique  $A$ , effectivement présente dans la solution, par le volume de la solution.

Notation :  $[A] = \frac{n(A)}{V(\text{solution})}$       Unité :  $\text{mol.L}^{-1}$

**Remarque :** -  $c$  et  $[A]$  sont appelées concentrations molaires volumiques.

- Il existe aussi les concentrations massiques, utilisées pour les solutés et exprimées en  $\text{g.L}^{-1}$ .

### 1.3.3 Dilution d'une solution aqueuse

Diluer une solution aqueuse, c'est diminuer sa concentration molaire  $c$  par ajout :

- D'eau pour la dilution simple ;
- D'une autre solution pour une dilution par mélange.

Il y a conservation de la quantité de matière du soluté au cours d'une dilution simple ou d'une dilution par des mélanges de compositions différentes.

On appelle coefficient ou facteur de dilution  $k$  ; le nombre de fois dont la solution initiale a été diluée.

Expression :  $k = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i}$       car       $C_i V_i = C_f V_f = n(\text{soluté})$ .

### ACTIVITE CG 102 Préparation d'une solution aqueuse

On dispose des produits chimiques et du matériel ci-dessous :

Sulfate de zinc ; eau distillée ; fioles jaugées 250 mL et 500 mL ; pipette jaugée 10 mL et 20 mL ; agitateur ; spatule balance électronique et divers béchers.

1. On désire préparer une solution  $S_1$  de concentration  $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  :
  - 1.1. Calculer la masse  $m_1$  de sulfate de zinc à peser pour préparer  $V_1 = 250$  mL de solution  $S_1$ .
  - 1.2. Décrire le protocole expérimental (liste du matériel et démarche).
2. On veut préparer à partir de  $S_1$  une solution  $S_2$  de concentration  $C_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume total  $V_2 = 500$  mL.
  - 2.1. En utilisant la conservation de la quantité de matière du soluté trouver le volume  $V_3$  de la solution  $S_1$  à prélever.
  - 2.2. Décrire le protocole expérimental.

## 1.4 Produit ionique de l'eau

### 1.4.1 Conductibilité électrique de l'eau

L'eau pure conduit faiblement le courant électrique : elle contient des ions en très faible quantité. Ces ions sont :

- Les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;
- Les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ .

### 1.4.2 Autoprotolyse de l'eau

Les ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  présents dans l'eau pure, proviennent de la réaction entre les molécules d'eau qui conduit à un équilibre chimique appelé équilibre d'autoprotolyse de l'eau dont l'équation est :



**Remarque :** Cet équilibre coexiste avec tout autre réaction d'un soluté dans l'eau.

### 1.4.3 Définition du produit ionique de l'eau

Le produit ionique de l'eau est la constante, à température donnée, notée  $K_e$  définie par :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

- $K_e$  n'a pas d'unité mais  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$  sont en  $\text{mol.L}^{-1}$ .
- $K_e$  dépend de la température et augmente avec elle :

Exemples : à  $0^\circ\text{C}$   $K_e = 1,1 \cdot 10^{-15}$  ; à  $25^\circ\text{C}$   $K_e = 10^{-14}$  ; à  $100^\circ\text{C}$   $K_e = 5,5 \cdot 10^{-13}$ .

- On note  $\text{p}K_e = -\log K_e$  soit  $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$ ..

Exemples : à  $25^\circ\text{C}$   $\text{p}K_e = 14$ .

### ACTIVITE CG103 Mélange de solutions

On mélange une solution  $S_1$  de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration  $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $V_1 = 300 \text{ mL}$ , avec une solution  $S_2$  de nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  de concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $V_2 = 20 \text{ mL}$  et l'on complète le volume total à  $V = 1\text{L}$  avec de l'eau distillée.

1. Calculer les nouvelles concentrations  $C'_1$  et  $C'_2$  des solutés dans ce mélange.
2. Ecrire les équations –bilan des réactions de dissociation des composés ioniques.
3. Identifier tous les ions présents dans le mélange.
4. Calculer les concentrations molaires de ces ions.
5. Vérifier que le mélange est électriquement neutre et écrire l'équation d'électroneutralité.

## 2 NOTION DE pH

### 2.1 Relation de définition

Le pH d'une solution aqueuse est donné par la relation :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
C'est une grandeur positive.

A température donnée :  $0 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_e$ .

Exemple : à  $25^\circ\text{C}$   $0 \leq \text{pH} \leq 14$

### ACTIVITE CG104 Calcul des pH

On dispose de quatre solutions aqueuses  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  et  $S_4$  préparées au laboratoire à  $25^\circ\text{C}$  telles que :

- pour  $S_1$  :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- pour  $S_2$  :  $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- pour  $S_3$  :  $\text{pH} = 4,8$  ;
- pour  $S_4$  :  $50 \text{ cm}^3$  de cette solution contiennent  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Calculer les pH de ces solutions et classez-les par ordre croissant de leur pH.

## 2.2 Détermination du pH

On détermine le pH d'une solution aqueuse :

- De façon approchée par les indicateurs colorés et le papier-pH ;
- De façon précise par le pH-mètre.

### ACTIVITE CG105 Détermination du pH par les indicateurs Colorés

On désire déterminer un encadrement aussi précis que possible du pH d'une solution aqueuse S.

Pour cela, on introduit un même volume de S dans quatre tubes à essai puis on y ajoute deux gouttes d'un indicateur coloré. On obtient le tableau ci-dessous:

| Tube              | 1                | 2           | 3                   | 4                   |
|-------------------|------------------|-------------|---------------------|---------------------|
| Indicateur coloré | Phénolphthaléine | Hélianthine | Bleu de Bromothymol | Vert de Bromocrésol |
| Couleur           | Incolore         | jaune       | jaune               | Bleu                |

En vous aidant du tableau des indicateurs colorés, interpréter chaque résultat puis en déduire l'encadrement du pH de la solution S.

### ACTIVITE CG106 : Précision d'une mesure

Un pH-mètre, utilisé au laboratoire de chimie donne la valeur du pH d'une solution aqueuse à

$\Delta\text{pH} = 0,1$  unité près.

1. Calculer l'erreur relative  $a_r$  (ou précision) sur la concentration des ions hydronium sachant que

$$a_r = \frac{\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,3\Delta\text{pH}.$$

2. Le pH-mètre indique la valeur  $\text{pH} = 5,4$ .

2.1 Déterminer l'incertitude absolue  $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

2.2 En déduire les deux valeurs limites de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

3. Quelle sera la précision et les deux valeurs limites de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  pour  $\text{pH} = 5,4$  si  $\Delta\text{pH} = 0,01$  ?

## 2.3 Classification des solutions aqueuses

### 2.3.1 Solution acide

C'est une solution pour laquelle  $\text{pH} < \frac{1}{2}\text{pK}_e$  soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$  A  $25^\circ\text{C}$   $\text{pH} < 7$

Exemples de solutions acides : solution de  $\text{HCl}$  ;  $\text{HBr}$  ;  $\text{HNO}_3$  ;  $\text{HCOOH}$  ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ...

### 2.3.2 Solution neutre

C'est une solution pour laquelle  $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_e$  soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  A  $25^\circ\text{C}$   $\text{pH} = 7$

Exemples de solutions neutres : solution de  $\text{NaCl}$  ;  $\text{KCl}$  ;  $\text{AgNO}_3$  ;  $\text{CuSO}_4$  ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ;  $\text{CaCl}_2$ ...

### 2.3.3 Solution basique

C'est une solution pour laquelle  $\text{pH} > \frac{1}{2}\text{pK}_e$  soit  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$  A  $25^\circ\text{C}$   $\text{pH} > 7$

Exemples de solutions basiques : solution de  $\text{KOH}$  ;  $\text{NaOH}$  ;  $\text{NH}_3$  ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  ;  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ;  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ...

### ACTIVITE CG107 pH et température

| Solution                                         | I                   | II                  | III                  | IV   |
|--------------------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|------|
| Température ( $^\circ\text{C}$ )                 | 10                  | 30                  | 50                   | 80   |
| $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) | $7,9 \cdot 10^{-8}$ |                     | $1,3 \cdot 10^{-7}$  |      |
| $[\text{OH}^-]$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )          | $3,8 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-7}$ |                      |      |
| pH                                               |                     | 7,0                 |                      | 6,0  |
| $K_e$                                            |                     |                     | $5,46 \cdot 10^{-7}$ |      |
| pK <sub>e</sub>                                  |                     |                     |                      | 12,6 |
| $\frac{1}{2}\text{pK}_e$                         |                     |                     |                      |      |
| Caractère acide ou basique                       |                     |                     |                      |      |

## 1. NOTION D'ACIDE FORT

### 1.1 Solution aqueuse d'acide chlorhydrique

#### 1.1.1 Préparation

On obtient une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en faisant dissoudre dans l'eau, du chlorure d'hydrogène gazeux HCl.

En effet, le gaz HCl est très soluble dans l'eau :

**Exemple** à 0°C un seul litre d'eau peut dissoudre 526 litres de gaz HCl.

*La réaction de dissolution est très vive (expérience du jet d'eau) et elle est exothermique.*

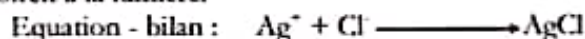
La solution obtenue conduit bien le courant électrique : elle contient des ions.

Ces ions sont : les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  et les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

#### 1.1.2 Identification des ions majoritaires

**Les ions  $\text{Cl}^-$  :**

Par l'action d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ) sur la solution d'acide chlorhydrique on obtient un précipité blanc de AgCl qui noircit à la lumière.



**Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :**

- Par la mesure du pH :  $\text{pH} < \frac{1}{2} \text{pK}_e$  donc elle est acide.

**Exemple :** Avec le bleu de bromothymol la solution vire au jaune.

- Par l'action de la solution sur certains métaux (fer, zinc, aluminium) qui provoque un dégagement de dihydrogène.



#### 1.1.3 Nature de la réaction

La réaction de HCl gazeux avec l'eau est totale.

Equation bilan :



**Bilan des espèces dans la solution :**

- Espèces majoritaires :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{Cl}^-$  ;
- Espèce ultraminoritaire :  $\text{OH}^-$  ;
- Solvant :  $\text{H}_2\text{O}$ .

### ACTIVITE CG201

On dissout  $n_0 = 10^{-2}$  mol de HCl gazeux dans  $V = 1\text{L}$  d'eau pure. La mesure du pH de la solution obtenue donne la valeur 2.

1. Déterminer tous les ions présents dans cette solution.
2. Calculer leurs concentrations molaires en exploitant les valeurs du pH et du produit ionique de l'eau ainsi que l'équation d'électroneutralité.
3. En utilisant la conservation de la matière du soluté, montrer que toutes les molécules HCl ont été ionisées

## 1.2 Définitions

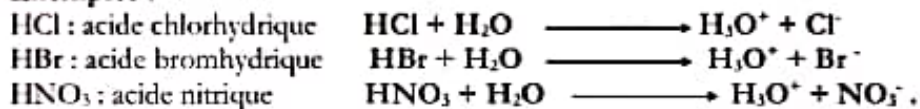
### 1.2.1 Acide fort

Un acide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en produisant des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

### 1.2.2 Monoacide fort

C'est un acide fort qui engendre une mole d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par mole de soluté en réagissant avec l'eau.

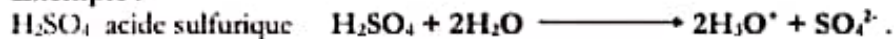
Exemples :



### 1.2.3 Diacide fort

C'est un acide fort qui engendre deux moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par mole de soluté en réagissant avec l'eau.

Exemple :



## 1.3 pH d'une solution d'acide fort

### 1.3.1 Cas d'un monoacide fort

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

Or  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A$  alors

$$\boxed{\text{pH} = -\log C_A} : C_A \text{ est la concentration de la solution.}$$

### 1.3.2 Cas d'un diacide fort

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

Or  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C_A$  alors

$$\boxed{\text{pH} = -\log(2C_A)} : C_A \text{ est la concentration de la solution}$$

### 1.3.3 pH et dilution

Le pH d'une solution d'acide augmente au cours de la dilution.

Le pH d'une solution d'acide fort augmente d'une unité lorsque la solution est diluée 10 fois.

Si  $C_A = \frac{C_A}{10}$  alors  $\text{pH}' = \text{pH} + 1$  soit  $\Delta\text{pH} = 1$  : variation du pH.

**Remarque :** Lorsqu'une solution est trop diluée ( $C_A < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) les relations ci-dessus ne peuvent plus être utilisées, car, on ne peut plus négliger les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportés par l'eau.

## ACTIVITE CG202

Le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration  $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  est égal à 2 à 25°C.

1. Montrer que l'acide nitrique est un monoacide fort. Ecrire son équation de dissolution.
2. Calculer les concentrations molaires de tous les ions de cette solution. Classer-les en espèces majoritaires et ultraminoritaires.
3. On dilue cette solution au dixième :
  - 3.1 Calculer le pH de la nouvelle solution noté pH'
  - 3.2 En comparant les deux valeurs du pH' en déduire sur le pH d'une solution de monoacide fort.
  - 3.3 Quelle est la valeur limite du pH pour une dilution à l'infini ?

## 2. NOTION DE BASE FORTE

### 2.1 Solution aqueuse hydroxyde de sodium

#### 2.1.1 Préparation

On obtient une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en faisant dissoudre dans l'eau, des cristaux solides blancs d'hydroxyde de sodium ou soude de formule statistique NaOH.

En effet, NaOH solide est très soluble dans l'eau :

Exemple à 25°C un seul litre d'eau peut dissoudre 1080g de solide.

*La réaction de dissolution est rapide et exothermique.*

La solution obtenue conduit bien le courant électrique : elle contient des ions.

Ces ions sont : les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  et les ions sodium  $\text{Na}^+$ .

#### 2.1.2 Identification des ions majoritaires

##### Les ions $\text{Na}^+$ :

Par le test à la flamme : on obtient une flamme jaune caractéristique de l'élément sodium.

##### Les ions $\text{OH}^-$ :

- Par la mesure du pH :  $\text{pH} > \frac{1}{2} \text{pK}_e$  donc la solution est basique.

Exemple : Avec le bleu de bromothymol la solution vire au jaune.

- Par la formation de précipités d'hydroxydes métalliques en présence de certains cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$  ;  $\text{Zn}^{2+}$  ;  $\text{Fe}^{3+}$  ;  $\text{Fe}^{2+}$  ; ...).

Exemple :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$  : précipité bleu d'hydroxyde de cuivre II.

#### 2.1.3 Nature de la réaction

La réaction de NaOH solide avec l'eau est totale.

Equation bilan :



Bilan des espèces dans la solution :

- Espèces majoritaires :  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  ;
- Espèce ultraminoritaire :  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;
- Solvant :  $\text{H}_2\text{O}$ .

### ACTIVITE CG203

On dissout  $m_0 = 80$  mg de solide NaOH dans  $V = 200$  mL d'eau distillée. Le pH de la solution obtenue est égal à 12.

1. Calculer la quantité de mole  $n_0$  de NaOH dissous
2. Faire l'inventaire de tous les ions présents dans cette solution.
3. Calculer leurs concentrations molaires en exploitant les valeurs du pH et du produit ionique de l'eau ainsi que l'équation d'électroneutralité.
4. En utilisant la conservation de la matière du soluté, montrer que tous les cristaux NaOH ont été dissociés.

## 2.2 Définitions

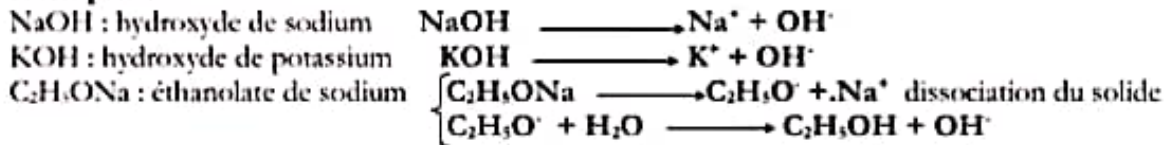
### 2.2.1 Base forte

Une base forte est une espèce chimique qui réagit totalement dans l'eau en produisant des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ .

### 2.2.2 Monobase forte

C'est une base forte qui engendre une mole d'ions  $\text{OH}^-$  par mole de soluté en réagissant dans l'eau.

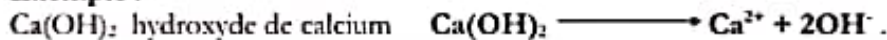
Exemples :



### 2.2.3 Dibase forte

C'est une base forte qui engendre deux moles d'ions  $\text{OH}^-$  par mole de soluté en réagissant dans l'eau.

Exemple :



## 2.3 pH d'une solution de base forte

### 2.3.1 Cas d'une monobase forte

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pK}_e + \log[\text{OH}^-]$  d'après le produit ionique de l'eau ;

Or  $[\text{OH}^-] = C_B$  alors  $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_B$  :  $C_B$  est la concentration de la solution.

### 2.3.2 Cas d'un diacide fort

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pK}_e + \log[\text{OH}^-]$  d'après le produit ionique de l'eau ;

Or  $[\text{OH}^-] = 2C_B$  alors  $\text{pH} = \text{pK}_e + \log(2C_B)$  :  $C_B$  est la concentration de la solution

### 2.3.3 pH et dilution

Le pH d'une solution de base diminue au cours de la dilution.

Le pH d'une solution de base forte diminue d'une unité lorsque la solution est diluée 10 fois.

Si  $C'_B = \frac{C_B}{10}$  alors  $\text{pH}' = \text{pH} - 1$  soit  $\Delta\text{pH} = -1$  : variation du pH.

**Remarque :** Lorsqu'une solution est trop diluée ( $C_B < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) les relations ci-dessus ne peuvent plus être utilisées, car, on ne peut plus négliger les ions  $\text{OH}^-$  apportés par l'eau.

### ACTIVITE CG204

Une solution d'éthanolate de sodium  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  de concentration  $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH égal à 12 à 25°C.

1. Montrer que l'éthanolate de sodium est une monobase forte.
2. Ecrire les équations –bilan des réactions qui accompagnent sa mise en solution.
3. Comment peut-on mettre en évidence la présence des ions sodium ?
4. Faire le bilan des espèces présentes dans la solution et calculer leurs concentrations molaires. Classer-les en espèces majoritaires et ultraminoritaires.
5. On dilue la solution précédente dix fois ;
  - 5.1 Calculer le pH de la nouvelle solution noté  $\text{pH}'$
  - 5.2 En comparant les deux valeurs du pH, en déduire l'effet de la dilution sur le pH d'une solution de monobase forte.
  - 5.3 Quelle est la valeur limite du pH pour une dilution à l'infini ?

## 1. ACIDE FAIBLE

### 1.1 Solution aqueuse d'acide éthanóïque

#### 1.1.1 Acide éthanóïque pur

A température ordinaire et sous la pression atmosphérique normale, l'acide éthanóïque pur est un liquide incolore à odeur de vinaigre.

Ce liquide ne conduit pas le courant électrique ; il est formé de molécules de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$

#### 1.1.2 Dissolution

La solution aqueuse d'acide éthanóïque est limpide et incolore . Elle conduit le courant électrique : elle contient des ions.

#### 1.1.3 Etude quantitative

A  $25^\circ\text{C}$  , le pH d'une solution d'acide éthanóïque est toujours inférieur à 7 : elle est acide.

A concentrations égales et pour le même volume, une solution d'acide éthanóïque contient moins d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qu'une solution d'acide chlorhydrique : l'acide éthanóïque est un acide faible.

### ACTIVITE CG301

On prépare une solution d'acide éthanóïque de concentration  $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  le pH de cette solution est égal à 3,4.

1. Sachant que la solution contient les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  calculer leurs concentrations molaires.
2. En utilisant la conservation de la matière du soluté, calculer la concentration des molécules  $\text{CH}_3\text{COOH}$  qui n'ont pas réagi. Que peut-on dire de la réaction d'ionisation de l'acide éthanóïque dans l'eau?
3. Classer les espèces présentes dans cette solution en espèces majoritaires, minoritaires et ultraminoritaires.
4. Comparer le pH de cette solution et  $-\log C_A$ . Qu'aurait-on obtenu pour un monoacide fort comme  $\text{HCl}$  ? Comment qualifier alors l'acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  .

## 1.2 Généralisation

### 1.2.1 Définition d'un acide faible

Un acide faible est une espèce chimique qui réagit partiellement dans l'eau en produisant des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Cette réaction conduit à un équilibre chimique.

Pour une concentration  $C_A$  donnée :  $\text{pH} < -\log C_A$  soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] < C_A$  .

Exemples d'équations-bilan :

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ .$$
$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$$

## 1.2.2 Quelques exemples d'acides faibles

**Acides faibles moléculaires AH:**

$\text{CH}_3\text{COOH}$  acide éthanóïque

$\text{HCOOH}$  acide méthanoïque

$\text{ClCH}_2\text{COOH}$  acide monochloroéthanóïque

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  acide benzoïque

$\text{CH}_3\text{CHBrCOOH}$  acide 2 - bromopropanoïque

**Acides faibles ioniques  $\text{BH}^+$ :**

$\text{NH}_4^+$  ion ammonium

$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ion méthylammonium

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$  ion éthylammonium

$\text{CH}_3 - \text{NH}_2^+ - \text{CH}_3$  ion diméthylammonium

**Remarque :**

Les acides faibles ioniques  $\text{BH}^+$  sont apportés par des composés ioniques de type  $\text{BHCl}$  dont la dissociation est totale dans l'eau :



## 1.2.3 Rapport ou pourcentage d'ionisation

Le rapport ou pourcentage d'ionisation est exclusivement défini pour les espèces moléculaires de type AH ou B.

Il est égal au quotient de la quantité de matière de molécules ionisées par la quantité de matière initiale de molécules. On le note R ou  $\alpha$ .

Expression :  $\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C_A} \times 100$  avec  $C_A = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$

## 2. BASE FAIBLE

### 2.1 Solution aqueuse d'éthanoate de sodium

#### 2.1.1 Ethanoate de sodium pur

L'éthanoate de sodium pur est un solide ionique blanc de formule statistique  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Comme tous les solides ioniques, il ne conduit pas le courant électrique.

#### 2.1.2 Dissolution

L'éthanoate de sodium solide se dissocie totalement dans l'eau.



La solution aqueuse obtenue est incolore et inodore.

Elle conduit le courant électrique.

#### 2.1.3 Etude quantitative

A 25°C, le pH d'une solution d'éthanoate de sodium est toujours supérieur à 7 : elle est basique.

La propriété basique de cette solution est due aux ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

A concentrations égales et pour le même volume, une solution d'éthanoate de sodium contient moins d'ions  $\text{OH}^-$  qu'une solution d'hydroxyde de sodium : l'éthanoate de sodium est une base faible.

### ACTIVITE CG302

On prépare une solution aqueuse d'éthanoate de sodium en dissolvant une masse  $m = 205 \text{ mg}$  de solide dans  $V = 250 \text{ mL}$  d'eau pure. La mesure du pH de cette solution donne la valeur 8.

1. Calculer la concentration molaire  $C_B$  de cette solution.
2. Calculer les concentrations molaires de tous les ions présents dans la solution.
3. En utilisant la conservation de la matière du soluté, calculer la concentration des molécules  $\text{CH}_3\text{COOH}$  formées. Que peut-on dire de la réaction des ions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  avec l'eau ?
4. Classer les espèces présentes dans cette solution en espèces majoritaires, minoritaires et ultraminoritaires.
5. Comparer le pH de cette solution à  $14 + \log C_B$ . Qu'aurait-on obtenu pour une monobase forte comme  $\text{NaOH}$  ? comment peut-on alors qualifier la base  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ?

On donne en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_N = 23$  ;  $M_O = 16$  ;  $M_H = 1$

## 2.2 Généralisation

### 2.2.1 Définition d'une base faible

Une base faible est une espèce chimique qui réagit partiellement avec l'eau en produisant des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ .

Cette réaction conduit à un équilibre chimique.

Pour une concentration  $C_B$  donnée :  $\text{pH} < \text{pK}_e + \log C_B$  soit  $[\text{OH}^-] < C_B$ .

Exemple d'équation-bilan :  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ .

### 2.2.2 Quelques exemples d'acides faibles

**Bases faibles moléculaires B:**

$\text{NH}_3$  ammoniaque

$\text{CH}_3\text{NH}_2$  méthylamine ou méthanamine

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  éthylamine ou éthanamine

$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$  diméthylamine

**Acides faibles ioniques A:**

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  ion éthanoate

$\text{HCOO}^-$  ion méthanoate

$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$  ion monochloroéthanoate

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  ion benzoate

### 2.2.3 Pourcentage de transformation d'ions en molécules

Le rapport ou pourcentage de transformation des ions en molécules est exclusivement défini pour les réactifs ioniques de type  $\text{A}^-$  ou  $\text{BH}^+$ .

Il est égal au quotient de la quantité de matière de molécules formées par la quantité de matière initiale d'ions.

Expression :  $R = \frac{[\text{AH}]}{C_B} \times 100$  avec  $C_B = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$

**ACTIVITE CG303**

On prépare au laboratoire 4 solutions de même concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**A** : solution de soude ( ou hydroxyde de sodium)

**B** : solution de chlorure d'ammonium

**C** : solution de chlorure de sodium

**D** : solution d'ammoniac

On remplit 4 flacons avec ces solutions et on les numérote de 1 à 4 arbitrairement.

1. Pour identifier le contenu de chaque flacon, on mesure le pH de la solution qu'il contient. Les résultats sont regroupés dans un tableau.

| Flacon N° | 1 | 2    | 3  | 4   |
|-----------|---|------|----|-----|
| pH        | 7 | 10,6 | 12 | 5,6 |
| solution  |   |      |    |     |

Compléter le tableau en attribuant une lettre à chaque flacon. Expliquer votre raisonnement en écrivant si cela est nécessaire des équations chimiques et justifier pour chaque solution l'ordre de grandeur du pH mesuré.

2. On s'intéresse au flacon

2.1 Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution.

2.2 Classer ses espèces en majoritaires, minoritaires, et ultraminoritaires.

3. Calculer le pourcentage  $\alpha$  d'ions ammonium transformés en molécules d'ammoniac.

4. On dilue 10 fois la solution du flacon N°4, le pH est alors égal à 6,1.

4.1 Montrer que la variation du pH confirme le caractère acide faible du chlorure d'ammonium.

4.2 Quelle est la nouvelle valeur du pourcentage  $\alpha'$  d'ions ammonium transformés en molécules d'ammoniac ?

4.3 Comparer  $\alpha$  et  $\alpha'$ , quel est l'effet de la dilution sur la quantité des molécules d'ammoniac formées ?

**ACTIVITE CG304**

1. A 25°C, on désire préparer une solution aqueuse S d'ammoniac de pH = 11 par dilution d'une solution S<sub>1</sub> vendue dans le commerce.

1.1 Ecrire l'équation de dissolution de l'ammoniac NH<sub>3</sub>.

1.2 Calculer les concentrations molaires des diverses espèces de cette solution.

1.3 Déterminer la concentration molaire de la solution S.

2. La solution du commerce S<sub>1</sub> a une masse volumique  $\rho = 890 \text{ g.l}^{-1}$  et contient  $r = 34\%$  en masse d'ammoniac pur.

2.1 Calculer la concentration molaire C<sub>1</sub>, de la solution S<sub>1</sub>, en ammoniac pur.

2.2 Quel volume de S<sub>1</sub> faut-il utiliser pour préparer un litre de la solution S précédemment utilisée?

**Données :** en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_H = 14$  ;  $M_H = 1$

## 1. NOTION DE COUPLE ACIDE / BASE

### 1.1 Acide et base selon BRONSTED

#### 1.1.1 Acide de BRONSTED

Un acide de BRONSTED est un donneur de proton  $H^+$ .

Exemples :

- Acides moléculaires :  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $ClCH_2COOH$ ,  $C_6H_5COOH$ ,  $H_2O$ ,
- Acides ioniques :  $NH_4^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $C_2H_5-NH_3^+-CH_3$ ,  $H_3O^+$ , .....

#### 1.1.2 Base de BRONSTED

Une base de BRONSTED est un receveur de proton  $H^+$ .

Exemples :

- Bases moléculaires :  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $C_2H_5-NH-CH_3$ ,  $H_2O$ , .....
- Bases ioniques :  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $ClCH_2COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$ ,  $OH^-$ , .....

### 1.2 Couple acide / base

#### 1.2.1 Définition

Un couple acide / base est un ensemble formé d'un acide A et d'une base B liés par un transfert de proton  $H^+$ .

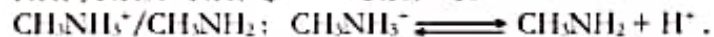
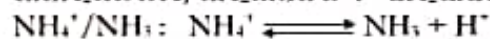
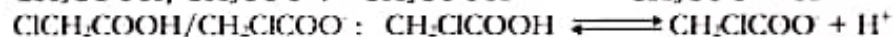
Notation : A/B.

A et B sont liés par le schéma formel suivant :  $A \rightleftharpoons B + H^+$

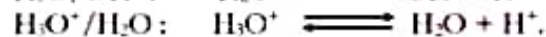
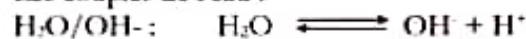
Où : B est la base conjuguée de l'acide A

A est l'acide conjugué de la base B

#### 1.2.2 Exemples de couples acide / base



Les couples de l'eau :



L'eau qui se comporte à la fois comme un acide et comme une base est une espèce amphotère ou un ampholyte.

Autres exemples d'amphotères :  $HCO_3^-$ ;  $HPO_4^{2-}$ ;  $H_2PO_4^-$  ....

**Important :** Il n'y a pas de couple acide / base pour les acides forts et les bases fortes dans l'eau.

### ACTIVITE CG401

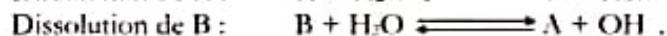
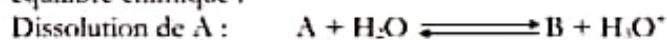
On mélange  $V_a = 10 \text{ cm}^3$  d'acide éthanóïque de concentration  $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  avec  $V_b = 40 \text{ cm}^3$  d'éthanoate de sodium de concentration  $C_b = C_a$ . Le pH obtenu est égal à 5,4.

1. Préciser le couple acide / base mis en jeu. Justifier.
2. Ecrire les équations bilans des réactions qui accompagnent la dissolution de ces deux solutions.
3. Recenser toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange et calculer leurs concentrations molaires.
4. En déduire la constante d'acide  $K_a$  et le  $pK_a$  de ce couple.

## 2. CONSTANCE D'ACIDITE D'UN COUPLE ACIDE / BASE

### 2.1 Définition

La dissolution d'un acide faible A ou de sa base conjuguée B est traduite par une équation bilan qui est un équilibre chimique :



Chacun de ces équilibres est caractérisé par une même constante, à température donnée, appelée **constante d'acidité** et notée **K<sub>a</sub>** dont l'expression est :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [B]}{[A]} \quad (1)$$

### ACTIVITE CG402

On se propose de chercher expérimentalement le pK<sub>a</sub> du couple CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Pour cela, on réalise différentes solution en mélangeant un volume V<sub>a</sub> d'acide éthanóique de concentration C<sub>a</sub> avec un volume V<sub>b</sub> d'éthanoate de sodium de concentration C<sub>a</sub> = C<sub>b</sub> = 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Les pH des mélanges sont dans le tableau.

|                                   |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| V <sub>a</sub> (cm <sup>3</sup> ) | 80  | 70  | 60  | 50  | 40  | 30  | 20  |
| V <sub>b</sub> (cm <sup>3</sup> ) | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  | 70  | 80  |
| pH                                | 4,2 | 4,4 | 4,4 | 4,8 | 4,9 | 5,1 | 5,4 |
| Log r                             |     |     |     |     |     |     |     |

- Donner la liste complète du matériel nécessaire pour réaliser cette manipulation.
- Pour V<sub>a</sub> = 80 cm<sup>3</sup> et V<sub>b</sub> = 20 cm<sup>3</sup>, montrer que le rapport :  $r = \frac{[Base]}{[Acide]} = \frac{V_b}{V_a}$
- En considérant cette égalité vraie pour les autres mélanges, compléter le tableau.
- Construire sur la moitié d'une feuille de papier millimétré la courbe pH = f (log r).
- Echelles : 1cm pour 0,5 unité de pH et 1 cm pour 0,1 unité de log r.**
- Déduire du graphe la valeur du pK<sub>a</sub> du couple. Justifier la réponse.

### 2.2 Propriétés de K<sub>a</sub>

- K<sub>a</sub> n'a pas d'unité mais les concentrations s'expriment en mol.L<sup>-1</sup>.
- K<sub>a</sub> dépend de la température.
- K<sub>a</sub> est caractéristique du couple acide / base.
- On note :

$$pK_a = -\log K_a \quad (2) \quad \Leftrightarrow \quad K_a = 10^{-pK_a} \quad (3).$$

- D'après les relations (1) et (2) on a :

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]} \quad (4) \quad \text{Relation entre pH et pK}_a.$$

### ACTIVITE CG403

On donne les pK<sub>a</sub> des couples acide/base ci - dessous :

| Couple                                                                                      | pK <sub>a</sub> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| CH <sub>3</sub> CB <sub>2</sub> COOH / CH <sub>3</sub> CB <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>     | 1,5             |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH / CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>     | 4,8             |
| CH <sub>3</sub> CHBrCOOH / CH <sub>3</sub> CHBrCOO <sup>-</sup>                             | 3,0             |
| CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> COOH / CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> | 4,1             |
| CH <sub>2</sub> BrCHBrCOOH / CH <sub>2</sub> BrCHBrCOO <sup>-</sup>                         | 2,2             |

- Classer les acides faibles par ordre d'acidité croissante.
- Classer les bases faibles par, ordre de basicité décroissante.
- Nommer tous ces acides.
- Déduire de la classification des acides l'influence sur la force de l'acide :

4.1 Du nombre d'atomes de brome dans la molécule.

4.2 De la position des atomes de brome dans la molécule.

### 3. CLASSIFICATION DES COUPLES ACIDE / BASE

#### 3.1 Règles de la classification

##### 3.1.1 Force d'un acide faible

Un acide faible est d'autant plus fort que le  $K_a$  du couple auquel il appartient est plus grand : soit que le  $pK_a$  est plus petit.

##### 3.1.2 Force d'une base faible

Un base faible est d'autant plus forte que le  $K_a$  du couple auquel elle appartient est plus petit : soit que le  $pK_a$  est plus grand.

Remarque : A l'acide faible le plus fort correspond la base conjuguée la plus faible.

#### 3.2 Classification de quelques couples

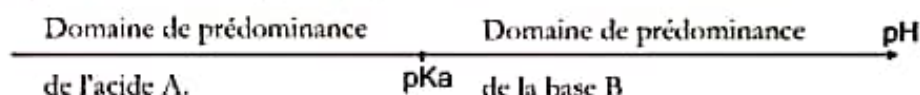
|                    | 2,87                 | 3,74                 | 4,20                 | 4,75                 | 9,24                  | 10,62                 | 10,63                 | $pK_a$              |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Acidité croissante |                      |                      |                      |                      |                       |                       |                       |                     |
|                    | $ClCH_2COOH$         | $HCOOH$              | $C_6H_5COOH$         | $CH_3COOH$           | $NH_4^+$              | $CH_3NH_3^+$          | $C_2H_5NH_3^+$        |                     |
|                    | $ClCH_2COO^-$        | $HCOO^-$             | $C_6H_5COO^-$        | $CH_3COO^-$          | $NH_3$                | $CH_3NH_2$            | $C_2H_5NH_2$          | Basicité croissante |
| $K_a$              | $1,36 \cdot 10^{-3}$ | $1,82 \cdot 10^{-4}$ | $6,25 \cdot 10^{-5}$ | $1,75 \cdot 10^{-5}$ | $5,69 \cdot 10^{-10}$ | $2,38 \cdot 10^{-11}$ | $2,34 \cdot 10^{-11}$ |                     |

### 4. APPLICATIONS

#### 4.1 Domaine de prédominance

Lorsque l'un des constituants du couple A/B se trouve dans une solution de pH donné, d'après la relation (4) :

- Si  $pH < pK_a$  alors  $[A] > [B]$  : l'acide A prédomine ;
- Si  $pH > pK_a$  alors  $[A] < [B]$  : la base B prédomine
- Si  $pH = pK_a$  alors  $[A] = [B]$  : l'acide A et la base B codominent.



#### ACTIVITE CG404

1. L'éthylamine B ( $C_2H_5NH_2$ ) est une base faible. Quel est son acide conjugué A ? Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu quand on introduit l'éthylamine dans l'eau.
2. On dissout  $10^{-2}$  mol d'éthylamine dans un litre d'eau très pure. On mesure alors un pH de 11,3. En déduire les concentrations molaires des diverses espèces chimiques présentes dans la solution.
3. En utilisant les résultats précédents, calculer la constante d'acidité  $K_a$  et le  $pK_a$  du couple A/B.
4. Calculer le rapport  $\frac{[B]}{[A]}$  et dire laquelle des deux formes A ou B est prédominante lorsque :

4.1  $pH = 9,7$  ;

4.2  $pH = 10,7$  ;

4.3  $pH = 11,7$ .

## 4.2 Les indicateurs colorés

### 4.2.1 Définition

Ce sont des solutions d'acide faible ou de base faible pour lesquelles les formes conjuguées ont des couleurs différentes.

**Exemple : IndH / Ind<sup>-</sup>**

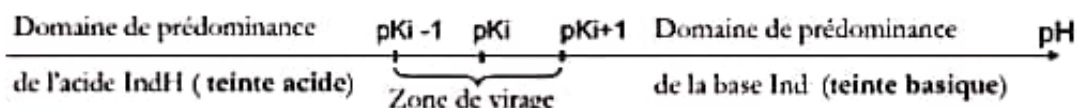
Equation de dissolution de l'indicateur IndH :  $\text{IndH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ind}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Cet équilibre est caractérisé par la constante  $K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]}$  et  $\text{p}K_i = -\log K_i$

### 4.2.2 Zone de virage

La zone de virage d'un indicateur coloré est le domaine des pH pour lesquels aucune des deux formes acide et basique ne prédomine. On obtient une couleur intermédiaire appelée **teinte sensible**.

Généralement dans la zone de virage :  $\text{p}K_i - 1 < \text{pH} < \text{p}K_i + 1$



**Exemples :**

| Indicateur coloré   | pKi | Teinte acide | Zone de virage (teinte sensible) | Teinte basique |
|---------------------|-----|--------------|----------------------------------|----------------|
| Bleu de bromothymol |     | Jaune        | 6,0 à 7,6 (Vert)                 | Bleu           |
| Phénolphtaléine     |     | incolor      | 8,2 à 10,0 ( )                   | Rose           |
| Hélianthine         |     | Rouge        | 3,1 à 4,4 (Orange)               | Jaune          |

### ACTIVITE CG405

On donne les informations ci-dessous sur deux indicateurs colorés.

Préciser pour chacun des indicateurs introduit en très petites quantités (2 gouttes) dans chacune des solutions dont le pH est donné : laquelle de HInd ou de Ind<sup>-</sup> prédomine ; Donner la teinte de la solution.

- Solution de pH = 4
- Solution de pH = 9,2

| Indicateur coloré   | Teinte de l'acide (HInd) | Zone de virage   | Teinte de la base (Ind <sup>-</sup> ) |
|---------------------|--------------------------|------------------|---------------------------------------|
| Bleu de bromothymol | Jaune                    | 6,0 à 7,6 Vert   | Bleu                                  |
| Hélianthine         | Rouge                    | 3,1 à 4,4 Orange | jaune                                 |

## INTRODUCTION

Une réaction acide – base ou acido-basique est un transfert de proton entre un réactif acide et un réactif basique.

Dans ce chapitre, nous présenterons les réactions suivantes :

- Réaction acide fort – base forte ;
- Réaction acide fort – base faible ;
- Réaction acide faible – base forte

Dans chacun de ces cas, nous présenterons les caractéristiques de la réaction ensuite nous étudierons les variations du pH au cours de la réaction.

## Leçon 1

## **REACTION ACIDE FORT – BASE FORTE**

### 1. EQUATION BILAN DE LA REACTION

#### 1.1 Réaction entre les solutions de HCl et NaOH

S<sub>1</sub> : solution de HCl contient les espèces majoritaires H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> ;

S<sub>2</sub> : solution de NaOH contient les espèces majoritaires Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> .

Or Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> sont des espèces indifférentes.

L'équation bilan est :



#### 1.2 Généralisation

L'équation – bilan de la réaction entre un acide fort et une base forte est :



#### Remarque :

Les espèces : Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,..... sont présentes dans la solution mais elles ne participent pas à la réaction : ce sont les espèces indifférentes.

#### 1.3 Caractéristiques de la réaction

La réaction entre un acide fort et une base forte est :

- Rapide ;
- Exothermique ;
- Totale.

## ACTIVITE CG501

On prélève un volume V<sub>B</sub> = 50 mL d'une solution S d'hydroxyde de potassium de concentration

C<sub>B</sub> = 2.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans un bécher et on y ajoute progressivement une solution d'acide nitrique de concentration C<sub>A</sub> = 5.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

1. Calculer le pH de la solution S.
2. Déterminer les volumes V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> et V<sub>3</sub> de la solution d'acide qu'il faut ajouter à la solution S pour amener le pH respectivement à 11 ; 7 et 4.
3. Recenser les espèces majoritaires dans le mélange lorsque le pH est égal à 7 à 25°C. Proposer un nom à la solution.

## 2. EQUIVALENCE ACIDO-BASIQUE

### 2.1 Définition

L'équivalence acido-basique ou acide-base est définie par l'égalité entre les quantités de matières des réactifs acide et base selon l'équation-bilan de la réaction.

### 2.2 Relation à l'équivalence

A l'équivalence,  $n(\text{acide}) = n(\text{base})$

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

Ou  $C_A V_A = C_B V_{BE}$  si la base forte est versée dans l'acide fort.

Ou  $C_A V_A = C_B V_B$  si l'acide fort est versé dans la base forte.

$V_{AE}$  et  $V_{BE}$  sont les volumes d'acide et de base versés pour atteindre l'équivalence.

### 2.3 Nature de la solution à l'équivalence

A l'équivalence acido-basique, les produits de la réaction et les espèces indifférentes sont majoritaires.

Pour la réaction entre un acide fort et une base forte la solution à l'équivalence est neutre

( $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_e$ ), car seuls les espèces indifférentes sont présentes.

### ACTIVITE CG502

On mélange  $V_A = 40 \text{ mL}$  d'acide bromhydrique  $\text{HBr}$  de concentration  $C_A = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_B = 20 \text{ mL}$  d'éthanolate de sodium  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$  de concentration  $C_B = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
  2. Déterminer les quantités initiales des réactifs. Quel est le réactif en excès ?
  3. Quelle quantité d'ions hydronium reste-t-il en fin de réaction ?
  4. Déterminer le pH du mélange.
  5. Quel volume  $V_B$  de la solution de base faut-il ajouter pour que le pH soit égal à 7 à  $25^\circ\text{C}$  ?
  6. Donner la composition chimique de la solution lorsque le pH est égal à 7. Quel nom peut-on donner à cette solution ?
  7. On provoque l'évaporation de l'eau à l'équivalence, calculer la masse  $m$  du produit ionique solide obtenu.
- Données : en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_{\text{Na}} = 23$  ;  $M_{\text{Br}} = 80$

### 2.4 Point d'équivalence E

#### 2.4.1 Définition

Le point d'équivalence E, est le point de la courbe de variation du pH pour lequel l'équivalence acido-basique est obtenue.

#### 2.4.2 Détermination

On détermine, de façon générale, le point d'équivalence E par la méthode des tangentes.

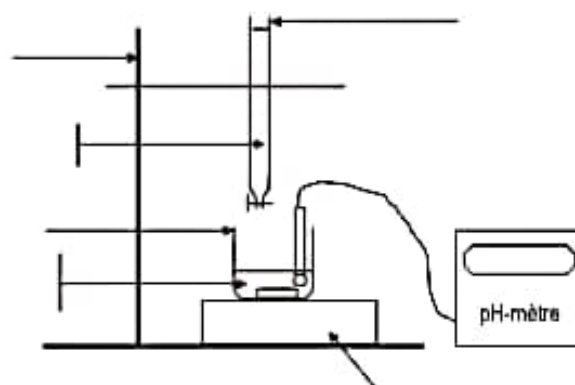
Pour la réaction acide fort-base forte la solution étant neutre à l'équivalence,  $\text{pH}_E = \frac{1}{2} \text{pK}_e$ .

## 3. COURBE DE VARIATION DU pH

### 3.1 Schéma du dispositif expérimental

Pour chaque volume  $V_B$  ajouté, on mesure le pH du mélange correspondant.

Ensuite on trace la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$ .



### ACTIVITE CG503

On a suivi l'évolution du pH, des mélanges obtenus en versant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $V_A = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'acide Chlorhydrique de concentration  $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , contenue dans un bécher. On a obtenu le tableau de mesure suivant :

|                    |   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |     |
|--------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| $V_B \text{ (mL)}$ | 0 | 2   | 4   | 6   | 8   | 10  | 12  | 16  | 18  | 18,5 | 19  |
| pH                 | 2 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 | 2,9 | 3,3 | 3,45 | 3,6 |

|                    |     |      |    |      |    |      |      |      |    |      |      |
|--------------------|-----|------|----|------|----|------|------|------|----|------|------|
| $V_B \text{ (mL)}$ | 14  | 19,5 | 20 | 20,5 | 21 | 21,5 | 22   | 24   | 26 | 28   | 30   |
| pH                 | 2,7 | 4,2  | 7  | 9,3  | 10 | 10,3 | 10,5 | 10,9 | 11 | 11,1 | 11,2 |

1. Représenter sur une feuille de papier millimétré la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$ .

*Echelles :* 1 cm pour 1 unité de pH et 1 cm pour 2 cm<sup>3</sup>

- Déterminer par la méthode des tangentes le point d'équivalence E. Relever  $\text{pH}_E$  et  $V_{BE}$ .
- Quelles sont les différentes parties de cette courbe ?
- Déterminer la nature de la solution à l'équivalence et donnez-lui un nom.

### 3.3 Analyse de la courbe

La courbe obtenue est globalement croissante, elle dispose de trois parties et un point d'inflexion :

- Partie 1 : Lente augmentation du pH.  $V_B < V_{BE}$ .
- Partie 2 : Brusque augmentation du pH. Cette partie contient le point d'équivalence E (point d'inflexion de la courbe).  $E(V_{BE}; \text{pH}_E = \frac{1}{2} \text{pK}_e)$ .
- Partie 3 : Lente augmentation du pH qui tend vers une valeur limite : pH de la solution de base forte ajoutée ( $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_B$ ).  $V_B > V_{BE}$

### ACTIVITE CG504

On dissout une masse m d'hydroxyde de sodium dans de l'eau distillée, afin d'obtenir une solution aqueuse S de concentration  $C_B$  et de volume  $V = 200 \text{ mL}$ .

On désire déterminer la concentration  $C_B$  et la masse m. Pour cela, on prélève  $V_B = 20 \text{ mL}$  de S dans un bécher qu'on soumet à l'action d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On suit le pH du mélange en fonction du volume  $V_A$  de solution d'acide ajoutée. Ce qui donne le tableau ci-dessous :

|                    |   |      |      |    |      |      |     |     |     |      |      |      |      |     |     |     |     |     |     |
|--------------------|---|------|------|----|------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $V_A \text{ (mL)}$ | 0 | 2    | 4    | 6  | 8    | 9,4  | 9,8 | 9,9 | 10  | 10,1 | 10,3 | 9    | 10,5 | 11  | 12  | 13  | 14  | 16  | 18  |
| pH                 |   | 11,4 | 11,2 | 11 | 10,7 | 10,1 | 9,6 | 9,3 | 6,8 | 4,2  | 3,7  | 10,4 | 3,5  | 3,2 | 2,9 | 2,7 | 2,6 | 2,5 | 2,4 |

L'expérience est réalisée à la température constante de  $40^\circ\text{C}$  à laquelle le produit ionique de l'eau est  $K_e = 3.10^{-14}$ .

- Faire le schéma annoté du dispositif ayant permis de réaliser ses mesures.
- Représenter sur une feuille de papier millimétré la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide ajouté.

*Echelles :* 1 cm pour une unité de pH et 1 cm pour 1 cm<sup>3</sup>

- 3.1 Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E.  
3.2 En déduire la concentration  $C_B$  de la solution S. Calculer son pH.  
3.3 Calculer la masse m de solide dissous.
- 4.1 Nommer les espèces majoritaires présentes dans le mélange à l'équivalence et donner le nom de cette solution.  
4.2 Quelle masse m' de solide peut-on obtenir si toute l'eau est évaporée et le produit à l'équivalence est bien séché ?

**Données :** en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_{Na} = 23$  ;  $M_{Cl} = 35,5$

## Leçon 2

## REACTION BASE FORTE -ACIDE FAIBLE

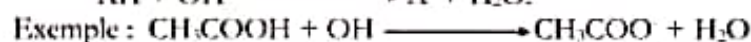
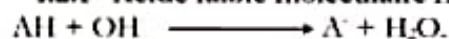
### 1. PRESENTATION GENERALE

#### 1.1 Caractéristiques de la réaction

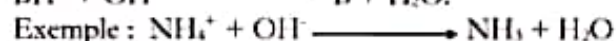
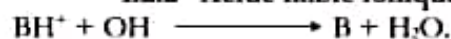
La réaction entre un acide faible et une base forte est : **rapide, exothermique et totale.**

#### 1.2 Equation bilan

##### 1.2.1 Acide faible moléculaire AH



##### 1.2.2 Acide faible ionique $\text{BH}^+$



#### 1.3 Equivalence acido-basique

##### 1.3.1 Relation à l'équivalence

$$n(\text{acide}) = n(\text{base}) \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_{BE}$$

**Remarque :** C'est la base forte que l'on ajoute en général à l'acide faible.

##### 1.3.2 Nature de la solution

À l'équivalence, la solution contient de façon majoritaire :

- La base conjuguée formée  $\text{A}^-$  ou  $\text{B}$  ;
- L'ion indifférent de l'acide ionique  $\text{BH}^+$ .

Elle est donc **basique** :  $\text{pH}_E > \frac{1}{2} \text{pK}_e$

#### 1.4 Demi-équivalence

##### 1.4.1 Définition

La demi-équivalence est définie par l'égalité entre les quantités de matières de l'acide faible ( $\text{AH}$  ou  $\text{BH}^+$ ) et de sa base conjuguée ( $\text{A}^-$  ou  $\text{B}$ ).

Elle correspond à la moitié du volume de base forte ajoutée pour atteindre l'équivalence  $V_{BE}$ .

##### 1.4.2 Relation à la demi-équivalence

$$V_B = \frac{1}{2} V_{BE}$$

$$n(\text{AH}) = n(\text{A}^-) \text{ ou } n(\text{BH}^+) = n(\text{B})$$

$$\text{Soit } [\text{AH}] = [\text{A}^-] \text{ ou } [\text{BH}^+] = [\text{B}]$$

Ainsi  $\text{pH} = \text{pK}_a$  du couple acide/base concerné.

**Remarque :**  $n(\text{AH}) = n(\text{A}^-) = \frac{1}{2} C_B V_{BE}$

## 2. COURBE DE VARIATION DU pH

### 2.1 Schéma du dispositif expérimental

Voir Leçon 1 3.1

### 2.2 Allure de la courbe obtenue

#### ACTIVITE CG505

Dans  $V_A = 20 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque de concentration  $C_A$ , on verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du pH en fonction du volume  $V_B$  de solution de soude versée.

On relève les valeurs suivantes :

| $V_B(\text{cm}^3)$ | 0   | 1   | 2   | 4   | 6   | 10  | 14  | 18  | 19 | 19,5 | 19,8 | 19,9 | 20,1 | 20,5 | 22   | 24 | 28   |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|------|------|------|------|------|------|----|------|
| pH                 | 2,9 | 3,5 | 3,9 | 4,4 | 4,6 | 4,8 | 5,1 | 5,7 | 6  | 6,4  | 6,7  | 7,2  | 10,4 | 11   | 11,7 | 12 | 12,3 |

1. Tracer sur la moitié d'une feuille de papier millimétré la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$ .

*Echelles : 1 cm pour 2 cm<sup>3</sup> et 1 cm pour 1 unité de pH.*

2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
3. Quel est le sens de variation global de cette courbe ? Donner ces différentes parties.
4. Vers quelle valeur tend le pH, si on continue à ajouter la solution de soude au-delà de  $V_B = 28 \text{ cm}^3$  ?
5. Déterminer graphiquement le point d'équivalence E. Relever  $\text{pH}_E$  et  $V_{BE}$ . En déduire la concentration  $C_A$  de la solution d'acide.
6. Justifier la valeur du pH à l'équivalence.
7. Trouver graphiquement la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

### 2.3 Caractéristiques de la courbe

La courbe obtenue est globalement croissante, elle présente quatre parties et deux points d'inflexion.

- Partie 1 : Augmentation sensible du pH pour  $V_B$  faible ;
- Partie 2 : Lente augmentation du pH. Cette partie contient le point de demi-équivalence K (point d'inflexion de la courbe).  $K( V_K = \frac{1}{2} V_{BE} ; \text{pH} = \text{pK}_a )$
- Partie 3 : Brusque augmentation du pH. Cette partie contient le point d'équivalence E.  $E( V_E = V_{BE} ; \text{pH}_E > \frac{1}{2} \text{pK}_e )$
- Partie 4 : Lente augmentation du pH qui tend vers le pH de la solution de base forte ajoutée.

## Leçon 3

# REACTION ENTRE UN ACIDE FORT ET UNE BASE FAIBLE

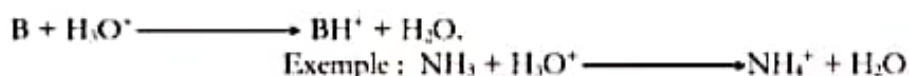
## 1. PRESENTATION GENERALE

### 1.1 Caractéristiques de la réaction

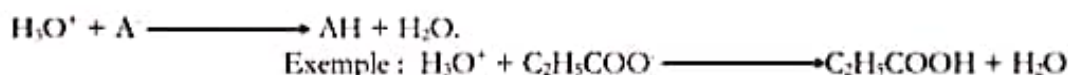
La réaction entre un acide fort et une base faible est : **rapide, exothermique et totale.**

### 1.2 Equation bilan

#### 1.2.1 Base faible moléculaire B



#### 1.2.2 Base faible ionique A<sup>-</sup>



## 1.3 Equivalence acido-basique

### 1.3.1 Relation à l'équivalence

$$n(\text{acide}) = n(\text{base}) \quad \Leftrightarrow \quad C_A V_{AE} = C_b V_b$$

**Remarque :** C'est l'acide fort que l'on ajoute en général à la base faible.

#### 1.3.2 Nature de la solution

A l'équivalence, la solution contient de façon majoritaire :

- L'acide conjugué formé AH ou BH<sup>+</sup> ;
- L'ion indifférent de la base ionique A<sup>-</sup>.

Elle est donc **acide** :  $pH_E < \frac{1}{2} pK_e$

## 1.4 Demi-équivalence

### 1.4.1 Définition

La demi-équivalence est définie par l'égalité entre les quantités de matières de l'acide faible ( AH ou BH<sup>+</sup> ) et de sa base conjuguée ( A<sup>-</sup> ou B ).

Elle correspond à la moitié du volume d'acide fort ajouté pour atteindre l'équivalence  $V_{AE}$ .

### 1.4.2 Relation à la demi-équivalence

$$V_A = \frac{1}{2} V_{AE}$$

$$n(A) = n(AH) \quad \text{ou} \quad n(B) = n(BH^+)$$

$$\text{Soit } [A]_t = [AH] \quad \text{ou} \quad [B] = [BH^+]$$

Ainsi  $pH = pK_a$  du couple acide/base concerné.

**Remarque :**  $n(A^-) = n(AH) = \frac{1}{2} C_A V_{AE}$

## 2. COURBE DE VARIATION DU pH

### 2.1 Schéma du dispositif expérimental

Voir **Leçon 1** 3.1

### 2.2 Allure de la courbe obtenue

#### ACTIVITE CG506

On prélève, à l'aide d'une pipette jaugée, un volume  $V_b = 10,0$  mL d'une solution de méthylamine de concentration  $C_b$ , que l'on dispose dans un bécher. On ajoute ensuite à cette solution, de façon progressive, une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  contenue dans une burette graduée. On relève le pH du mélange obtenu pour  $V_A$  mL de solution d'acide chlorhydrique versée.

| $V_A(\text{mL})$ | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8   | 8,3 | 9   | 10  | 11  |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| pH               | 11,8 | 11,3 | 11,0 | 10,9 | 10,8 | 10,7 | 10,5 | 10,2 | 9,3 | 3,0 | 2,5 | 1,9 | 1,8 |

1. Tracer la courbe de variation  $\text{pH} = f(V_A)$  avec les échelles suivantes :

**Abscisses :** 1 cm pour 1 mL . **Ordonnées :** 1cm pour 1 unité de pH.

2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction acide-base.
3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E ( $V_{AE}$  et  $\text{pH}_E$ ).
4. Trouver la nature chimique de la solution à l'équivalence. En déduire une justification de la valeur de  $\text{pH}_E$ .
5. Trouver graphiquement le point de demi-équivalence puis en déduire le  $\text{pK}_a$  du couple étudié.

### 2.3 Caractéristiques de la courbe

La courbe obtenue est globalement décroissante, elle présente quatre parties et deux points d'inflexion.

- Partie 1 : Diminution sensible du pH pour  $V_A$  faible ;
- Partie 2 : Lente diminution du pH. Cette partie contient le point de demi-équivalence K (point d'inflexion de la courbe).  $K(V_K = \frac{1}{2} V_{AE} ; \text{pH}_K = \text{pK}_a)$
- Partie 3 : Brusque diminution du pH. Cette partie contient le point d'équivalence E.  
 $E(V_E = V_{AE} ; \text{pH}_E < \frac{1}{2} \text{pK}_e)$
- Partie 4 : Lente diminution du pH qui tend vers le pH de la solution d'acide fort ajouté.

#### ACTIVITE CG507

On verse dans  $V_A = 10 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide éthanóïque de concentration  $C_a = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ , un volume  $V_B = 10 \text{ cm}^3$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH du mélange obtenu est égal à 5,1.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors de cette opération.
2. Donner les expressions des concentrations des ions acétate et des molécules d'acide éthanóïque en fonction de  $C_a$ ,  $C_B$ ,  $V_A$  et  $V_B$ .
3. En déduire le  $\text{pK}_a$  de ce couple.
4. Déterminer le volume équivalent  $V_{BE}$ .
5. Trouver la composition chimique de la solution à l'équivalence, donner un nom à cette solution.

## 1. DOSAGE ACIDO-BASIQUE

### 1.1 Principe

#### 1.1.1 Définition

Doser une solution d'acide ou de base c'est déterminer sa concentration molaire volumique.

#### 1.1.2 Procédure

On utilise une solution d'acide fort ou de base forte, de concentration connue, contenue dans la burette. La solution à doser, de concentration inconnue, et de volume connu est placée dans un bécher ou dans un erlenmeyer.

On détermine ensuite le volume équivalent  $V_{AE}$  ou  $V_{BE}$  de la réaction acide-base qui se produit.

### 1.2 Méthodes de dosage

#### 1.2.1 Dosage pH-métrique

Il consiste à tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide fort ou de base forte ajouté au volume initial de base ou d'acide à doser, contenu dans le bécher. Puis on détermine le point d'équivalence E par la méthode des tangentes.

Schéma du montage : Voir CG5 Leçon 1 3.1

#### **ACTIVITE CG601**

A un volume  $V_a = 40$  mL d'une solution d'acide benzoïque contenue dans un bécher, on ajoute progressivement, à l'aide d'une burette graduée, un volume  $V_b$  d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration  $C_b = 0,05$  mol.L<sup>-1</sup>. Une électrode combinée plongée dans le bécher et reliée à un pH-mètre permet de mesurer le pH au cours de cette addition.

On obtient les résultats suivants :

| $V_b(\text{mL})$ | 0   | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 | 11,0 | 11,5 | 12,0 | 12,5 | 13,0 | 14,0 | 15,0 | 16,0 | 18,0 | 20,0 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH               | 2,9 | 3,5 | 3,9 | 4,2 | 4,5 | 4,9  | 5,25 | 5,6  | 8,2  | 10,9 | 11,2 | 11,5 | 11,6 | 11,7 | 11,8 | 11,9 |

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.

2. Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$ .

Echelles : 1 cm pour 1mL et 1 cm pour 1 unité de pH.

3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E : ( $V_{BE}$  ;  $\text{pH}_E$ ).

4. Justifier le fait que le  $\text{pH}_E$  soit supérieur à 7.

5. Déterminer la concentration  $C_a$  de la solution dosée.

6. Déterminer graphiquement le  $\text{pK}_a$  du couple.

#### 1.2.2 Dosage colorimétrique

On ajoute deux ou trois gouttes de l'indicateur coloré approprié à la solution à doser contenue dans l'erlenmeyer.

On suit l'évolution de la teinte de l'indicateur coloré au fur et mesure que l'on ajoute la solution contenue dans la burette.

On arrête l'addition dès que le changement de couleur à commencer et on relève le volume à l'équivalence  $V_{AE}$  ou  $V_{BE}$ .

L'indicateur coloré approprié est celui dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence.

## Exemples

| Solution à doser (erlenmeyer) | Solution dans la burette | Nature de la solution à l'équivalence | Indicateur coloré approprié | Zone de virage |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| HCl                           | NaOH                     | Neutre                                | BBT                         | 6,0 à 7,6      |
| NaOH                          | HCl                      | Neutre                                | BBT                         | 6,0 à 7,6      |
| CH <sub>3</sub> COOH          | NaOH                     | Basique                               | Phénolphthaléine            | 8,2 à 10,0     |
| NH <sub>3</sub>               | HCl                      | Acide                                 | Rouge de méthyle            | 4,2 à 6,2      |

### ACTIVITE CG602

On dose un volume  $V_b = 50$  mL d'une solution d'éthylamine de concentration  $C_b$ , par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,2$  mol.L<sup>-1</sup>. On obtient le tableau ci-après :

|            |      |      |       |      |       |       |      |       |       |      |      |      |      |
|------------|------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| $V_A$ (mL) | 0    | 4    | 8     | 12   | 16    | 20    | 24   | 26    | 27    | 28   | 29   | 30   | 31   |
| pH         | 11,4 | 11,2 | 11,55 | 10,9 | 10,75 | 10,55 | 10,3 | 10,15 | 10,05 | 9,95 | 9,85 | 9,65 | 9,45 |

|            |      |      |      |      |     |      |     |     |     |     |     |     |
|------------|------|------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $V_A$ (mL) | 32   | 32,2 | 32,5 | 32,7 | 33  | 34   | 35  | 36  | 38  | 40  | 44  | 48  |
| pH         | 8,95 | 8,75 | 6,45 | 4,3  | 3,9 | 3,45 | 3,2 | 3,1 | 2,9 | 2,8 | 2,6 | 2,5 |

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Donner ces caractéristiques.
2. Tracer le graphe  $\text{pH} = f(V_A)$  :  
Echelles : 1cm pour 4 mL ; 1cm pour 1 unité de pH.
3. Le graphe confirme-t-il la nature base faible de l'éthylamine ? Justifier.
4. Déterminer graphiquement les coordonnées du point équivalent E et le pKa du couple.
5. Dédurre du dosage la valeur de  $C_b$ .
6. Des trois indicateurs ci-dessous, lequel choisirez-vous pour un dosage colorimétrique de cette solution ? Justifier.

| Indicateur coloré   | Zone de virage |
|---------------------|----------------|
| Bleu de bromothymol | 6,0 à 7,6      |
| Hélianthine         | 3,1 à 4,4      |
| Phénolphthaléine    | 8,2 à 10,0     |

## 2. SOLUTIONS TAMPONS

### 2.1 Définition et propriétés

#### 2.1.1 Définition

Une solution tampon est un mélange **en quantité de matières égales**, d'un acide faible et de sa base conjuguée ou d'une base faible et de son acide conjugué.

$$n(\text{AH}) = n(\text{A}^-) \quad \text{ou} \quad n(\text{B}) = n(\text{BH}^+)$$

$$\text{soit : } [\text{AH}] = [\text{A}^-] \quad \text{ou} \quad [\text{B}] = [\text{BH}^+]$$

Ainsi :  $\text{pH} = \text{pKa}$  du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  ou  $\text{BH}^+/\text{B}$

#### 2.1.2 Propriétés

Le pH d'une solution tampon varie peu :

- lors d'un ajout modéré d'un acide fort ou d'une base forte ;
- lors d'une dilution modérée.

#### Remarque :

Ces propriétés constituent le pouvoir tampon d'une solution

## **2.2 Réalisation d'une solution tampon**

On peut obtenir une solution tampon en procédant de diverses manières :

- Demi-équivalence de la réaction entre l'acide faible et la base forte ;
- Ou demi-équivalence de la réaction entre la base faible et l'acide fort ;
- Mélange d'une solution de l'acide faible et d'une solution de sa base conjuguée
- Ou le mélange d'une solution de la base faible et d'une solution de son acide conjugué

### **ACTIVITE CG603**

On dispose d'une solution  $S_1$  d'acide méthanoïque de concentration  $C_a$ , d'une solution  $S_2$  de méthanoate de potassium de concentration  $C_b$ , d'une solution  $S_3$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A$  et d'une solution  $S_4$  d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B$ . On désire obtenir une solution tampon de volume total  $V = 100 \text{ mL}$ .

Montrer comment on peut y arriver en utilisant les solutions ci-dessus et calculer les volumes de celles utilisées.

1. On utilise les solutions  $S_1$  et  $S_2$ .
2. On utilise les solutions  $S_1$  et  $S_4$ .
3. On utilise les solutions  $S_2$  et  $S_3$ .
4. Donner les propriétés de cette solution.

On donne :  $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  
 $C_A = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $C_B = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ .

## **2.3 Importance des solutions tampons**

Les solutions tampons interviennent dans divers domaines :

- Chimie : exemple pour l'étalonnage des pH-mètres.
- Biologie : certains milieux biologiques sont des solutions tampons :exemples le plasma sanguin, le liquide céphalo-rachidien.
- Pharmacie : certains médicaments nécessitent des solution tampons.