



Leçon 10 (TCE) 11 (TD) REACTIONS ACIDE – BASE SOLUTION TAMPON

1) Situation d'apprentissage

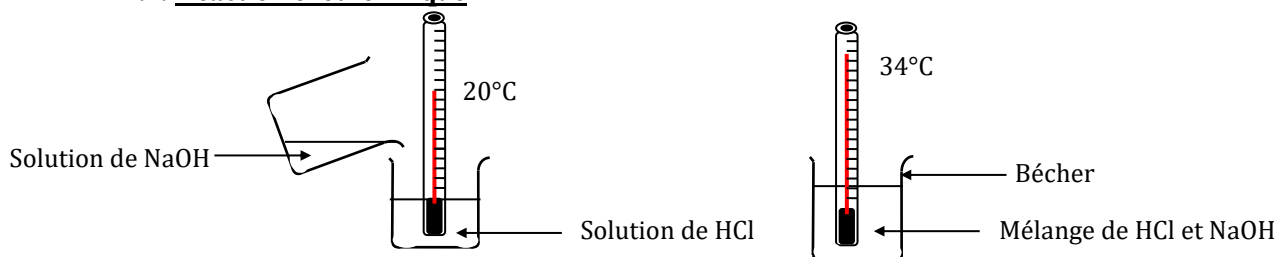
Deux élèves en classe de Terminale C au Lycée Moderne 2 de Man échangent avec le fils de leur tuteur qui est étudiant en agronomie. Ils apprennent que parmi les caractéristiques d'un sol, le pH joue un rôle important. Les meilleures conditions agronomiques sont au voisinage de la neutralité (pH voisin 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



REACTION ENTRE HCL ET NAOH

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

1.2. Réaction totale

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

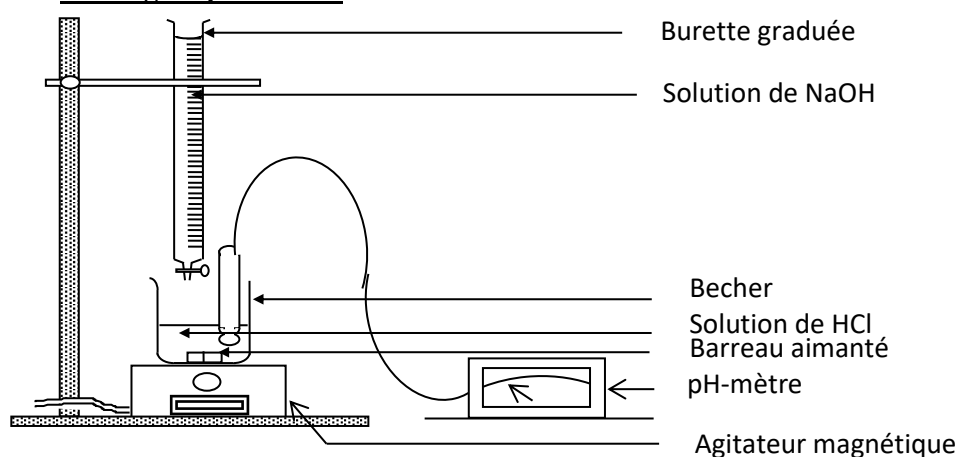
La quantité de matière de H_3O^+ ayant réagi est égale à la quantité de matière de OH^- ajoutée.
 La réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium est totale.
 La réaction entre un acide fort et une base forte est **totale**.
 Son équation bilan s'écrit : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

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

2.1. Expérience

A 25°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.

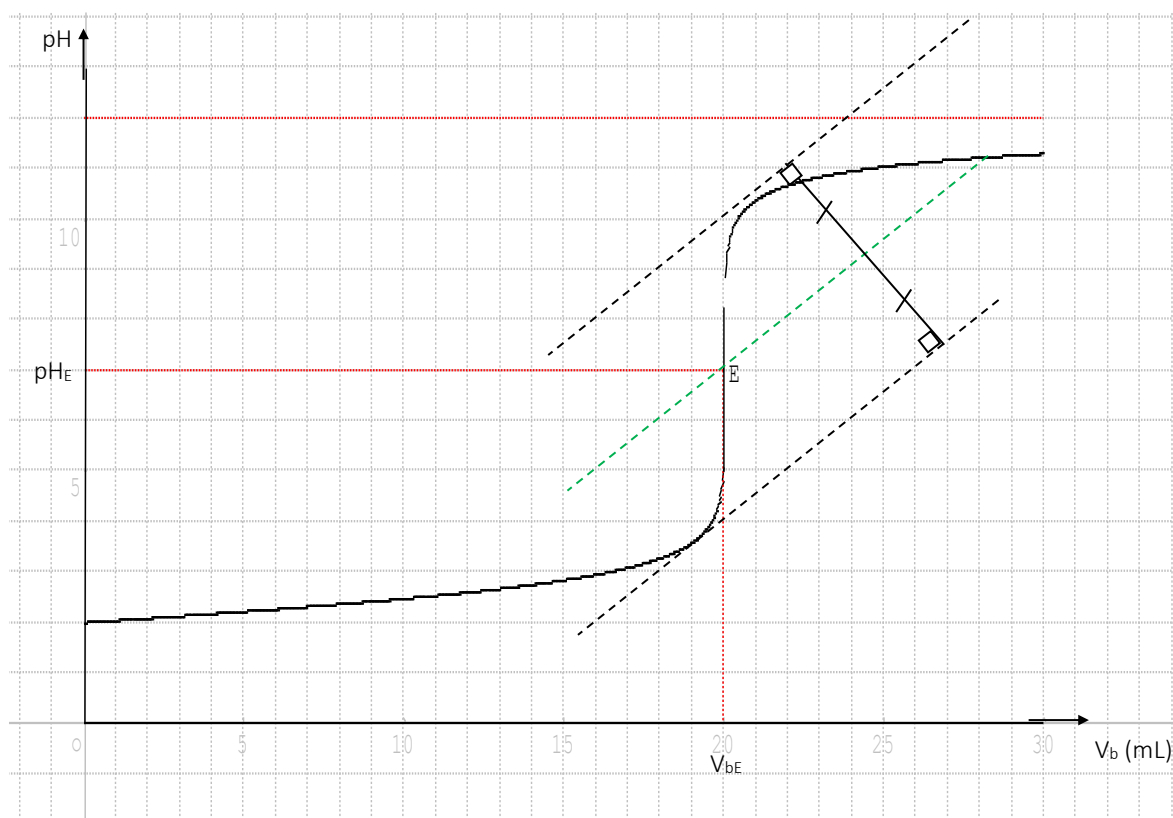
2.2. Montage expérimental



2.3 Tableau des mesures

Vb (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	19	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	11,1	11,2

2.4. Tracé de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$



COURBE D'EVOLUTION DU pH EN FONCTION V_b VERSE

2.5. Analyse de la courbe

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

1^{ère} 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^e 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^e 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** : Na^+ ; Cl^- ; H_3O^+ et OH^-
- **Molécules** : H_2O
- $[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_{bE}}{V_a + V_{bE}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ $[\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- **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 : $C = \frac{C_a V_a}{V_a + V_{bE}}$

Activité d'application

A l'aide d'une burette graduée, on verse dans $V_b = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium, une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure 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

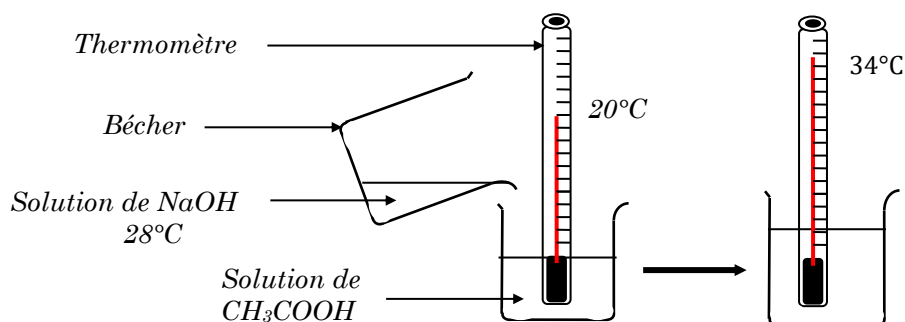
1. Faire le schéma annoté du montage expérimental.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.
3. Que peut-on dire du pH de la solution obtenue à l'équivalence à 25°C .
4. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_a)$.
Echelle : 1cm pour une unité de pH et 1cm pour 2mL.
5. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence E.
6. En déduire la concentration C_b de la solution d'hydroxyde de sodium.
7. Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans mélange lorsque l'on a versé $V_a = 10 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique.
8. Vers quelle limite tend la valeur du pH de la solution finale quand on ajoutera une très grande quantité de solution d'acide chlorhydrique.

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



REACTION ENTRE CH_3COOH ET NaOH

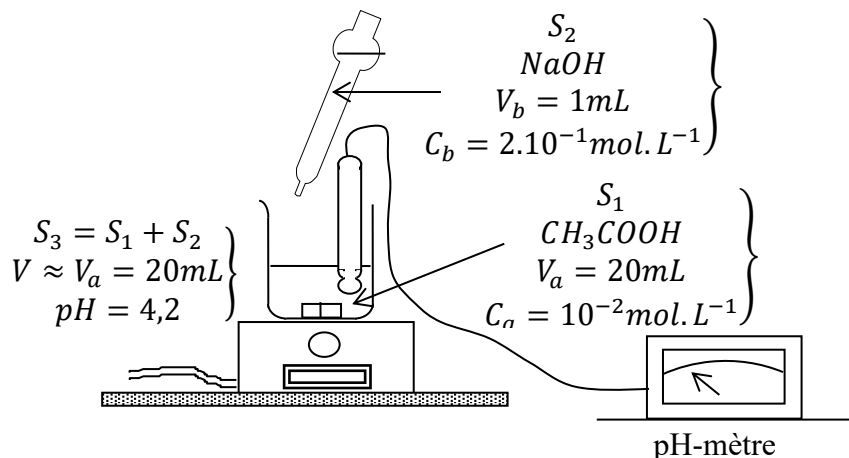
1.1.2 Conclusion

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 éthanóïque 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 : H_3O^+ ; OH^- ; CH_3COO^- ; Na^+
Molécules : H_2O ; CH_3COOH
- Calcul des concentrations :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,2} = \underline{6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$
 $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$; $[\text{OH}^-] = \underline{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}}$
 $[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \approx \frac{C_b V_b}{V_a}$ car $V_b \ll V_a$ donc $[\text{Na}^+] = \underline{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$
Equation de l'électroneutralité : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$
Or $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Na}^+]$
Donc $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{Na}^+] = \underline{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$
Conservation de la quantité de matière : $\frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \approx C_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$

Car $V_b \ll V_a$

Donc : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 8.10^{-3} \text{ mol/L}$

Composition des solutions :

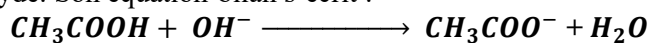
	Avant mélange	Après mélange
$n(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ (mol)}$	$C_a V_a = 10^{-3}$	$[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot V_a = 0,8.10^{-3}$
$n(\text{OH}^-) \text{ (mol)}$	$C_b V_b = 2.10^{-4}$	$[\text{OH}^-] \cdot V_a = 1,6.10^{-11} \text{ mol/L}$

1.2.3 Interprétation

- Les ions OH^- introduits ont quasiment tous réagi : la réaction est donc totale
- La quantité de CH_3COOH disparue est égale à celle de OH^- introduite et disparue : la réaction se déroule donc entre ces deux espèces.

1.2.4 Conclusion

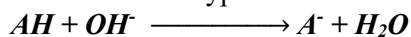
La réaction entre l'acide éthanóïque et la soude est totale et se déroule entre l'acide éthanóïque et l'ion hydroxyde. Son équation-bilan s'écrit :



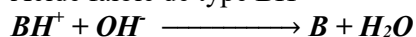
1.3 Conclusion

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

- Acide faible de type AH :



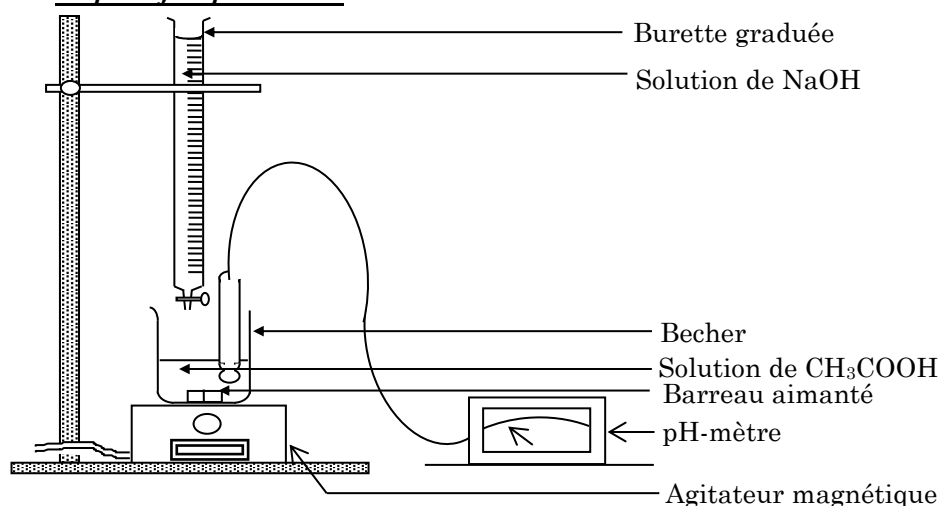
- Acide faible de type BH^+



2. Evolution 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 éthanóïque 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

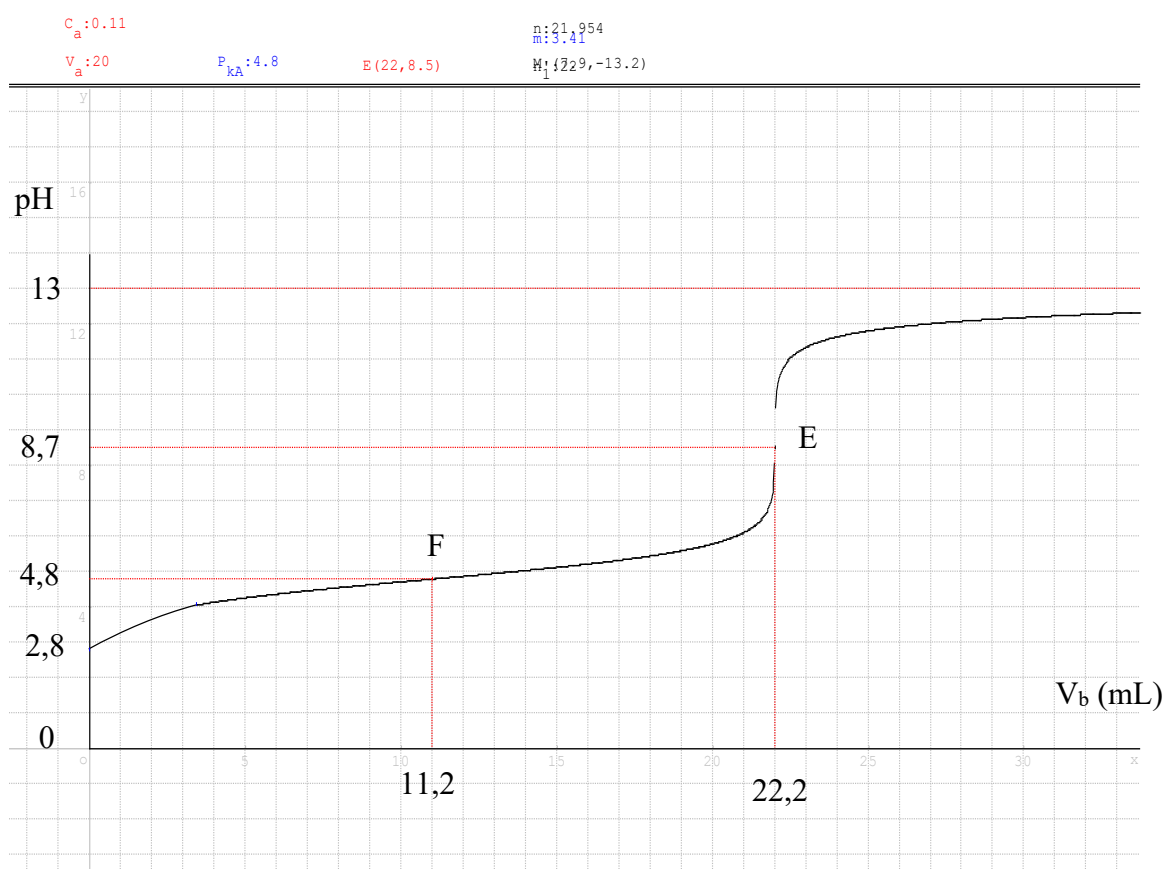
2.2. Tableau des mesures

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

V _b (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

2.3. Courbe de variation du pH en fonction du volume de soude versé.



2.4. Exploitation de la courbe

La courbe est croissante. Elle comporte quatre (04) parties, trois (03) concavités et donc présente deux points d'inflexion E et F.

- $0 \leq V_b \leq 4$ mL : Le pH croît rapidement. La concavité de la courbe est tournée vers le bas.
- $4 \text{ mL} \leq V_b \leq 21$ mL : Le pH varie peu, il croît de façon quasi linéaire avec un changement de concavité. La courbe présente un point d'inflexion F appelé point de **demi-équivalence**.
- $21 \text{ mL} \leq V_b \leq 23$ mL : On observe un saut de pH avec changement de concavité de la courbe. La courbe présente un second point d'inflexion E : le **point d'équivalence**.
- $23 \text{ mL} \leq V_b \leq \infty$ mL : La courbe présente une asymptote horizontale d'équation $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_b$. Le pH du mélange tend vers celui de la base forte (NaOH).

2.5 . Le point d'équivalence E

- **Relation d'équivalence acido-basique :**

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{OH}^-) \text{ soit } C_a V_a = C_b V_{bE}$$

- **Détermination graphique des coordonnées de E :**

A l'aide de la méthode des tangentes parallèles, on obtient :

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

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 : H_3O^+ , OH^- ; Na^+ ; CH_3COO^- ;

Molécules : H_2O ; CH_3COOH

- Calcul des concentrations :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Conclusion : A l'équivalence acido-basique, les espèces majoritaires sont : CH_3COO^- et 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 :

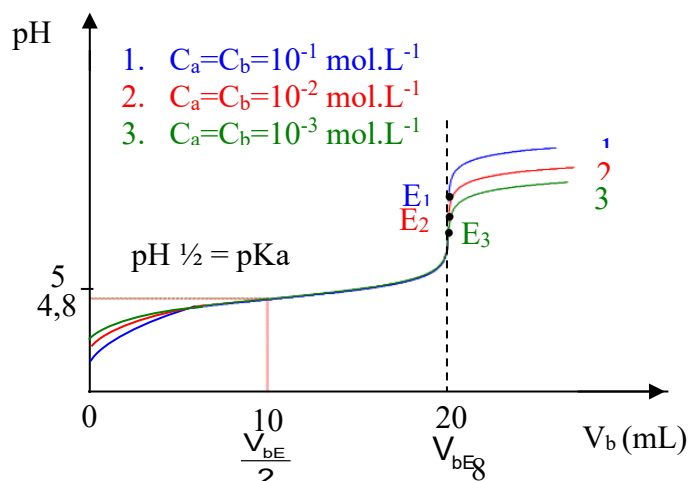
A la demi-équivalence, $V_{bF} = \frac{1}{2} V_{bE}$.

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

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 d'équivalence change
- 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 :

- Base faible de type A : $A^- + H_3O^+ \longrightarrow AH + H_2O$
- Base faible de type B : $B + H_3O^+ \longrightarrow BH^+ + H_2O$

2.2 Action de l'acide chlorhydrique sur l'ammoniac

Dans un bécher, on introduit $V_B = 20 \text{ mL}$ 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 $C' = 0,14 \text{ mol/L}$ 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. Ecris l'équation – bilan de la réaction acido-basique.

2. Trace la courbe $\text{pH} = f(V)$.

Echelle : 1 cm $\leftrightarrow$ 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

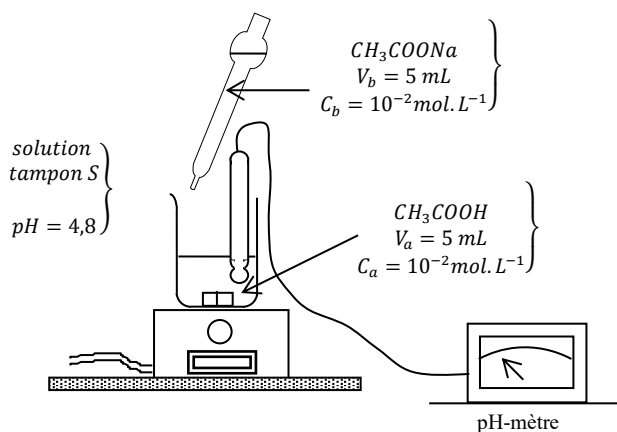
Au cours de la réaction entre un acide faible et une base forte ou d'une réaction entre une base faible et un acide fort, la solution obtenue à la demi-équivalence est appelée solution tampon. Cette solution est telle que :

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

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 ³ 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.

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

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 : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

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

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

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

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

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 : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

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

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

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

$$\circ \quad n(\text{A}) = n(\text{B}) \quad \text{soit} \quad C_a V_a = C_b V_b$$

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 $pH = 3,8$. Le pK_a du couple A/B est de 3,8.

Solution :

Il faut que : $C_a V_a = C_b V_b$ 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).