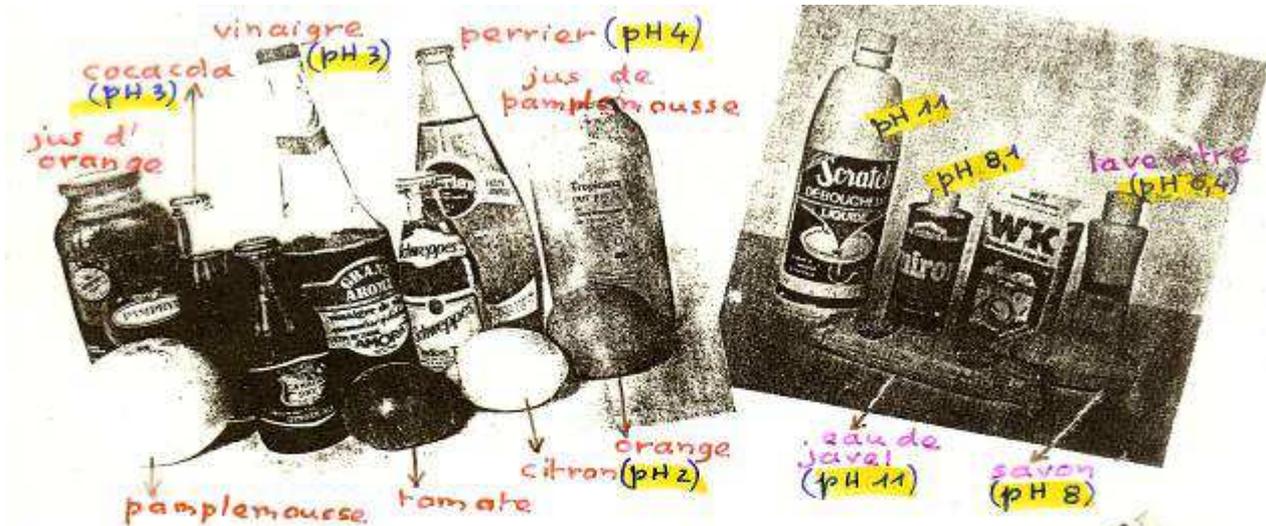


ACIDES et BASES

solutions aqueuses acides et solutions aqueuses basiques

pH

a- pH autour de nous...



volvic

Utilisé dans de nombreux hôpitaux et maternités, VOLVIC est une eau de choix pour le bébé. Très pure et également minéralisée, elle dissout très bien les laités en poudre et favorise leur bonne digestion.

sang (pH 7,4)

suc digestifs (pH 1)

ANALYSE* (mg/litre - milligrammes/litre)					
Calcium	5,0	0,40	Chlorures	0,4	0,24
Magnésium	0,1	0,01	Nitrates	0,3	0,10
Sodium	0,4	0,41	Sulfates	0,9	0,14
Potassium	0,7	0,15	Bicarb.	0,3	1,07

* sans sel

Minéralisation totale (résidu sec) à 180° : 120 mg/l

Titre hydrotimétrique : 5°2 français

pH 7

CALENDULA

CRÈME DOUCEUR au calendula pour mains abimées et desséchées

lait de vache frais (pH 6,7)

dentifrice (pH 10)

CRÈME DE JOUR EQUILIBRANTE

HYPOALLERGENIQUE

PEAUX NORMALES OU MIXTES (pH 7)

DIADERMINE

serum de beauté

café (pH 5,1)

SHAMPOOING VOLUMATEUR POUR CHEVEUX FINS

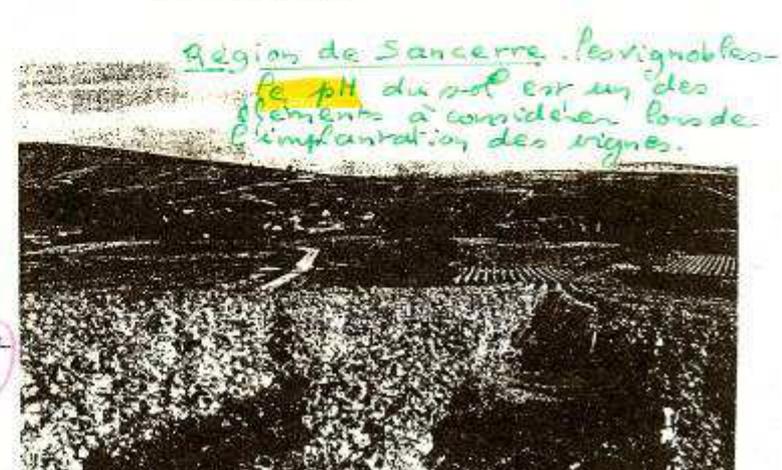
HAIR COSMETIC SYSTEM

Le SHAMPOOING VOLUMATEUR est spécialement conçu pour la structure des cheveux fins. SHAMPOOING VOLUMATEUR doux à usage fréquent ou quotidien. Donne aux cheveux fins tonus, vitalité et volume.

Testé dermatologiquement en chambre. Sans dialcyl.

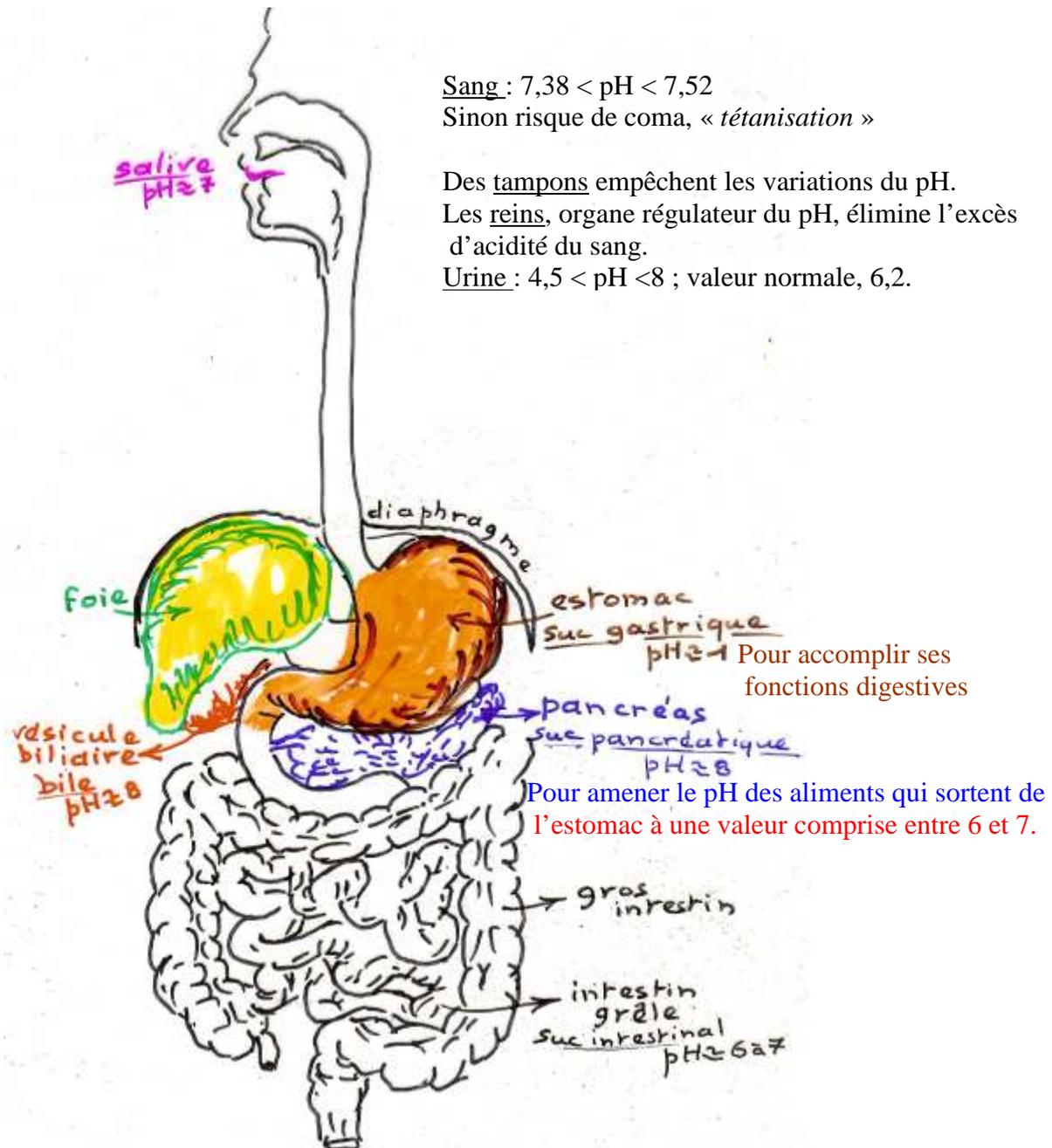


lac Baïkal (pH 7)



L'acidité d'une solution est l'une de ses caractéristiques importantes.
L'acidité est intimement liée à la « basicité ».

b- pH dans le milieu biologique



c- l'eau est amphotère

A la fois **acide** et **basique**

La seule « solution » ne possédant que deux espèces d'ions, en même quantité :
l'ion hydronium (ou oxonium) H_3O^+ et l'ion hydroxyde OH^- .

d- les trois relations...

d₁...dans l'eau

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}, [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

•1) pH = 7 (neutre)

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

•2) K_c (K_i) = $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

•3) $[H_3O^+] = [OH^-]$

d₂...dans toutes les solutions aqueuses

1) $\text{pH} = -\log [H_3O^+]$: potentiel hydrogène, il mesure l'acidité.

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.L}^{-1}$$

(*grandeur sans unité*)

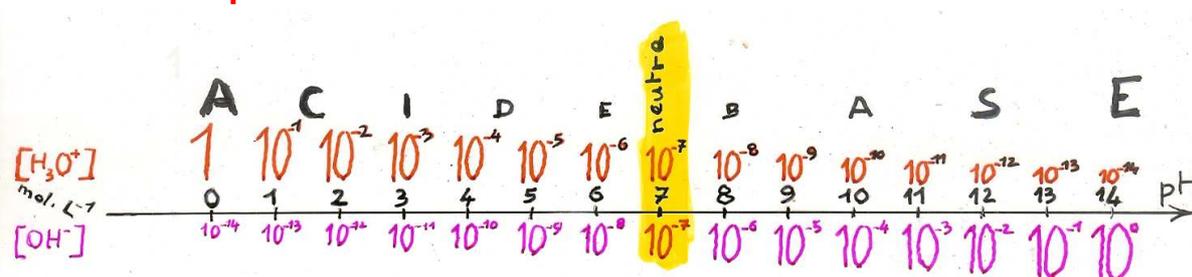


2) $K_e (K_i) = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$: produit ionique de l'eau (à 25°C)

3) solution électriquement neutre :

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \cdot [C_i^{\nu_i+}] = \sum_{j=1}^p \nu_j \cdot [A_j^{\nu_j-}]$$

e- échelle de pH



f- mesure de pH

f₁ pH-mètre

Il est constitué d'une électrode double (ou deux électrodes simples) reliée à un voltmètre. La mesure se fait en plongeant l'électrode dans la solution. (précision de 0,1 unité).

f₂ indicateurs colorés

Ils permettent de déterminer un encadrement du pH, avec des zones de virage différentes d'un indicateur à l'autre.

- phénolphtaléine, incolore pour $\text{pH} < 8,1$, rose pour $8,1 < \text{pH} < 9,8$ et lilas pour $\text{pH} > 9,8$
- bleu de bromothymol, jaune pour $\text{pH} < 6$, vert pour $6 < \text{pH} < 7,5$ et bleu pour $\text{pH} > 7,5$
- hélianthine, rouge pour $\text{pH} < 3,1$, orange pour $3,1 < \text{pH} < 4,5$ et jaune pour $\text{pH} > 4,5$

f₃ papier pH

Imbibé de plusieurs indicateurs colorés, il permet par comparaison avec une échelle de teinte allant du rouge au violet de connaître le pH de 0 à 14 avec une précision de l'ordre de l'unité.

Exercice 1 :

Une solution a un $\text{pH} = 5$.

Elle contient des ions hydronium, hydroxyde et sulfate SO_4^{2-} aq.

Calculer la concentration molaire des trois espèces ioniques.

Exercice 2 :

Une solution a un $\text{pH} = 12,6$.

Elle contient les ions hydronium, hydroxyde et baryum Ba^{2+} aq.

Calculer la concentration molaire des ions présents.

1 ACIDE

1_A Définition

Il libère 1 (des) proton(s) H^+ , pour former 1 (des) ions hydronium (oxonium) : $H_3O^+_{aq}$ au cours d'une réaction chimique avec l'eau H_2O .

1_B Acide Fort en solution aqueuse



1_{B1} définition

Un Acide Fort provoque une réaction totale avec l'eau, avec formation des ions hydronium $H_3O^+_{aq}$ accompagnés d'anions.

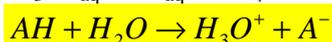
(Dans l'état initial une petite quantité d'ions hydronium est présente conformément à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau. Cette quantité est négligée tant que la concentration molaire $C_A > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)

La concentration molaire de l'acide est notée C_A .

1_{B2} monoacide AH

a- bilan

Solution aqueuse : $H_3O^+_{aq} + A^-_{aq}$ et OH^-_{aq} ultraminoritaire ; (A^- : anion)



Etat du système	avancement	n_{AH}	n_{H_2O}	$n_{H_3O^+}$	n_{A^-}
Etat initial	0	n_A	excès	≈ 0	0
Etat intermédiaire	x	$n_A - x$	excès	x	x
Etat final	$x_{\max} = n_A$	0	excès	$n_{H_3O^+} = n_A$	$n_{A^-} = n_A$

$$\frac{n_{AH}}{1} = \frac{n_{H_3O^+}}{1} = \frac{n_{A^-}}{1} \quad \text{soit } C_A = [H_3O^+_{aq}] = [A^-_{aq}]$$

$$pH = -\log C_A$$

b- exemples

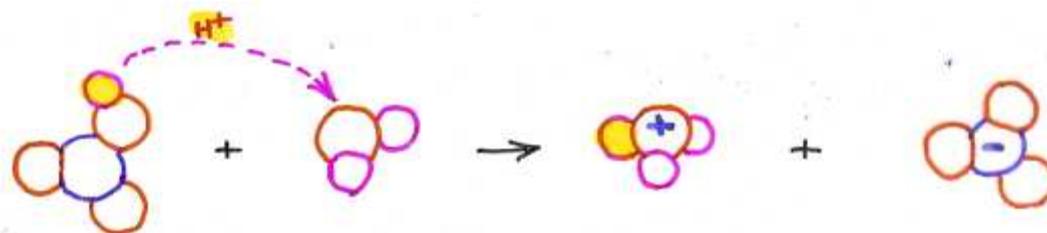
• HCl, chlorure d'hydrogène ou acide chlorhydrique, ($HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$)

Solution d'acide chlorhydrique : $H_3O^+_{aq} + Cl^-_{aq}$ et OH^-_{aq} ultraminoritaires.



• HNO₃, acide nitrique, ($HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$)

Solution d'acide nitrique : $H_3O^+_{aq} + NO_3^-_{aq}$ et OH^-_{aq} ultraminoritaires.



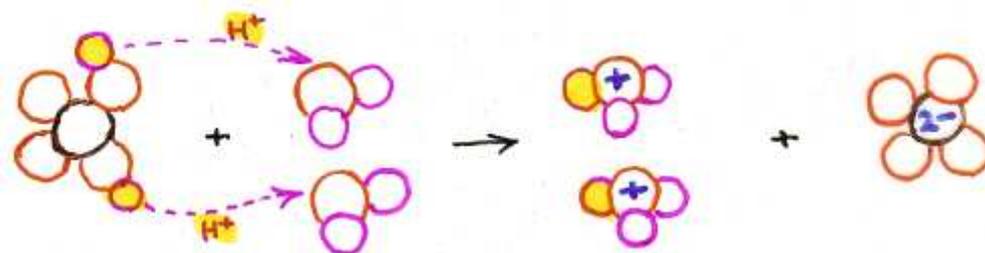
(Un oxoacide, est un acide dans lequel l'atome d'hydrogène qui part, sous forme de proton H^+ , est lié à un atome d'oxygène : HNO₃, H₂SO₄...)

1_{B3} diacide AH₂

• H₂SO₄, acide sulfurique, $H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$

Solution d'acide sulfurique : 2 H₃O⁺_{aq} + SO₄²⁻_{aq} et OH⁻_{aq} ultraminoritaires.

$$\frac{n_{H_2SO_4}}{1} = \frac{n_{H_3O^+}}{2} = \frac{n_{SO_4^{2-}}}{1} \quad \text{soit } [H_3O^+_{aq}] = 2C_A = 2[SO_4^{2-}_{aq}]$$

**Exercice 5 :**

On « dissout » (*ce n'est pas une simple dissolution, mais une véritable réaction chimique entre l'acide et l'eau*), 448 mL de chlorure d'hydrogène HCl_g gazeux dans 2 L d'eau.

(Le volume molaire dans les conditions de l'expérience est 22,4 L.mol⁻¹)

Le volume de la solution obtenu est...2 L.

- 1) Calculer la concentration molaire C_A de l'acide.
- 2) Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique entre cet acide et l'eau.
- 3) Calculer la concentration molaire des ions présents en solution (H₃O⁺_{aq}, OH⁻_{aq} et Cl⁻_{aq}).
- 4) En déduire le pH de cette solution d'acide chlorhydrique.

Exercice 6 :

Une solution chlorhydrique contient 4 fois plus d'ions hydronium que d'ions hydroxyde.

- 1) Calculer la concentration molaire des ions hydronium.
En déduire le pH de la solution.
- 2) Calculer la concentration molaire des ions présents.

Exercice 7 :

L'acide sulfurique est un diacide de formule H₂SO_{4ℓ}.

Une solution d'acide sulfurique a un pH = 4.

Calculer la concentration molaire des ions présents en solution.

•Exercice 8 :

L'acide nitrique a pour formule HNO_{3ℓ}.

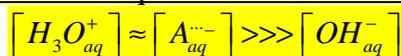
Une solution d'acide nitrique de concentration molaire 2,0.10⁻² mol.L⁻¹ a un pH = 1,7.

- 1) Vérifier que l'acide nitrique est un acide fort.
- 2) Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique entre cet acide et l'eau.
- 3) Calculer la concentration molaire des ions présents en solution.

1_{B4} solution aqueuse

Elle contient trois espèces ioniques.

Solution aqueuse d' Acide Fort :

**1_C acide faible en solution aqueuse****1_{C1} définition**

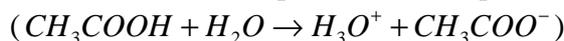
Un acide faible provoque une réaction partielle avec l'eau, avec formation d'ions hydronium H₃O⁺_{aq} accompagnés d'anions.

Dans l'état final il reste une partie de l'acide qui n'a pas réagi avec l'eau.

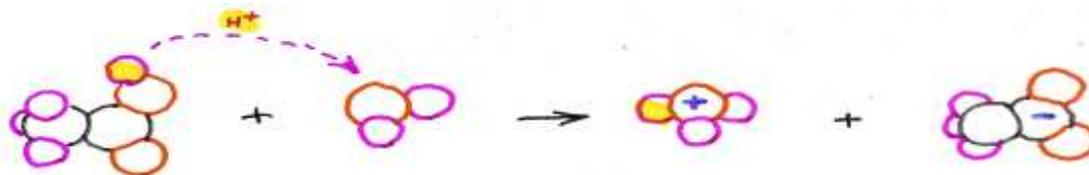
La concentration molaire de l'acide est notée C_A .

1c2 exemple

• H_3CCOOH , acide éthanoïque (acide acétique, vinaigre)



Solution acide : $H_3O^+_{aq} + CH_3COO^-_{aq} + CH_3COOH_{restant}$ et OH^-_{aq} ultraminoritaire



Etat du système	avancement	n_{AH}	n_{H_2O}	$n_{H_3O^+}$	n_{A^-}
Etat initial	0	n_A	excès	≈ 0	0
Etat intermédiaire	x	$n_A - x$	excès	x	x
Etat final	x_{max}	$n_A - x_{max}$	excès	x_{max}	x_{max}

$$C_A \succ [H_3O^+_{aq}] = [A^-_{aq}]$$

$$pH = -\log [H_3O^+_{aq}]; pH \succ -\log C_A$$

$$C_{Acide\ restant} = C_A - [A^-_{aq}]$$

• Exercice 9 :

L'acide éthanoïque de formule brute $C_2H_4O_2$ est un monoacide faible.

On utilise un acide de concentration molaire $C_A = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une solution de cet acide a un $pH = 3,4$.

1) Montrer que c'est un acide faible.

2) Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique partielle entre cet acide et l'eau.

3) Calculer la concentration molaire des espèces chimiques présentes en solution : $H_3O^+_{aq}$, OH^-_{aq} , $C_2H_3O_2^-_{aq}$ ion éthanoate ou acétate (*solution électriquement neutre*) et $C_2H_4O_2$ restant en solution (*conservation de la matière*).

1c3 constante d'acidité K_A - pK_A

Pour caractériser la « force » d'un acide faible on calcule sa **constante d'acidité K_A** :

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2_{restant}]}$$

$$pK_A = -\log K_A \quad (K_A = 10^{-pK})$$

Plus l'acide est fort plus K_A est grand et plus pK_A est petit.

$$pK_A = -\log \frac{[H_3O^+] \cdot [C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2_{restant}]} = -\log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2_{restant}]} - \log [H_3O^+]$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2_{restant}]}$$

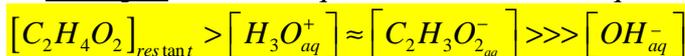
••4) Calculer K_A et pK_A pour l'acide éthanoïque.

••5) Quel est le pourcentage de dissociation α de cet acide ? $\alpha = \frac{C_{AyantRéagi}}{C_A}$

1c4 solution aqueuse

Elle contient quatre espèces, une espèce moléculaire et trois espèces ioniques.

Exemple : solution aqueuse d'acide éthanoïque



2 BASE

2_A Base Forte en solution aqueuse

2_{A1} définition

Une Base Forte subit une dissolution totale dans l'eau, avec libération des ions hydroxyde OH⁻ accompagnés de cations.

(Dans l'état initial une petite quantité d'ions hydroxyde est présente conformément à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau. Cette quantité est négligée tant que la concentration molaire $C_B > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

La concentration molaire de la base est notée C_B .

2_{A2} monobase COH

a- bilan

Solution aqueuse : $C^+_{aq} + OH^-_{aq}$ et $H_3O^+_{aq}$ ultraminoritaire; (C^+ : cation)



Etat du système	avancement	n_{COH}	n_{C^+}	n_{OH^-}
Etat initial	0	n_B	0	≈ 0
Etat intermédiaire	x	$n_B - x$	x	x
Etat final	$x_{max} = n_B$	0	$n_{C^+} = n_A$	$n_{OH^-} = n_B$

$$\frac{n_{COH}}{1} = \frac{n_{C^+}}{1} = \frac{n_{OH^-}}{1} \quad \text{soit } C_B = [C^+_{aq}] = [OH^-_{aq}]$$

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$[H_3O^+] \cdot C_B = K_e ; [H_3O^+] = \frac{K_e}{C_B}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{C_B} = -\log K_e + \log C_B$$

$\text{pH} = 14 + \log C_B$

b- exemples

• NaOH_s, hydroxyde de sodium ou soude ($NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$)

Solution de soude : $Na^+_{aq} + OH^-_{aq}$ et $H_3O^+_{aq}$ ultraminoritaires.



dissolution



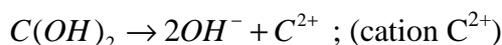
+



• KOH, hydroxyde de potassium ou potasse ($KOH \rightarrow K^+ + OH^-$)

Solution de potasse : $K^+ + OH^-$ et $H_3O^+_{aq}$ ultraminoritaires.

2_{A3} dibase C(OH)₂



• Ba(OH)₂, sulfate de baryum, $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

Solution de sulfate de baryum : $Ba^{2+}_{aq} + 2OH^-_{aq}$ et $H_3O^+_{aq}$ ultraminoritaires.

Exercice 10 :

On dissout 0,2 g de soude (NaOH_s) dans 0,5 L d'eau.

- 1) Calculer la concentration molaire C_B de la base.
- 2) Ecrire l'équation bilan de la dissolution de la base dans l'eau.
- 3) Calculer la concentration molaire des ions présents en solution (OH^-_{aq} , $H_3O^+_{aq}$ et Na^+_{aq}).
- 4) En déduire le pH de cette solution d'hydroxyde de sodium.

Exercice 11 :

L'hydroxyde de baryum a pour formule Ba(OH)_{2s}.

Une solution d'hydroxyde de baryum a pour pH = 7,3.

Calculer la concentration molaire des ions présents dans cette solution.

Exercice 12 :

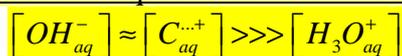
Une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH = 11.

- 1) Vérifier que c'est une base forte.
- 2) Calculer la concentration molaire des ions présents en solution.

2_{A4} solution aqueuse

Elle contient trois espèces ioniques.

Solution aqueuse de Base Forte :

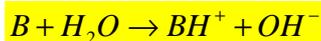
**2_B base faible en solution aqueuse****2_{B1} définition**

La base capte 1 ou des protons H^+ pour former 1 (des) ions hydroxyde OH^-_{aq} .

La concentration molaire de la base est notée C_B .

Une base faible provoque une réaction partielle avec l'eau, avec formation d'ions hydroxyde OH^- accompagné de cation.

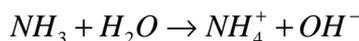
Dans l'état final il y a une partie de la base qui n'a pas réagi avec l'eau.

2_{B2} monobase B**a- bilan**

Solution basique : OH^-_{aq} , BH^+_{aq} , B_{restant} et $H_3O^+_{aq}$ ultraminoritaire

b- exemple

•NH₃, ammoniac



Solution basique : OH^-_{aq} + $NH_4^+_{aq}$ + NH_3_{restante} et $H_3O^+_{aq}$ ultraminoritaire



Etat du système	avancement	n_{NH_3}	n_{H_2O}	$n_{NH_4^+}$	n_{OH^-}
Etat initial	0	n_B	excès	0	0
Etat intermédiaire	x	$n_B - x$	excès	x	x
Etat final	x_{max}	$n_B - x_{\text{max}}$	excès	x_{max}	x_{max}

$$C_B \succ [OH^-_{aq}] = [NH_4^+_{aq}]$$

$$pH = -\log [H_3O^+] ; pH < 14 + \log C_B$$

$$C_{Brestante} = C_B - [NH_4^+_{aq}]$$

• Exercice 13 :

L'ammoniac de formule NH_3 est une monobase faible.

On utilise une base de concentration molaire $C_B = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une solution de cette base a un $pH = 10,6$.

- 1) Montrer que c'est une base faible.
- 2) Ecrire l'équation bilan de la réaction partielle de cette base avec l'eau.
- 3) Calculer la concentration molaire des espèces présentes en solution : H_3O^+ , OH^- , NH_4^+ ion ammonium et NH_3 restant en solution.

2_{B3} solution aqueuse

Elle contient quatre espèces, une moléculaire et trois ioniques.

Exemple : solution aqueuse d'ammoniac



3 Mélange et dilution

3_A Mélange de deux solutions...

3_{A1} deux solutions acides

Exercice 14 :

On mélange 100 mL d'une solution acide de $pH = 2,5$ à 200 mL d'une solution acide de $pH = 1,1$.

- 1) Calculer la quantité d'ions $H_3O^+_{aq}$ présents dans le mélange provenant des deux solutions initiales.
- 2) En déduire le pH du mélange ?

3_{A2} deux solutions basiques

Exercice 15 :

On mélange 100 mL d'une solution basique de $pH = 12,5$ à 200 mL d'une solution basique de $pH = 11,1$.

- 1) Calculer la quantité d'ions OH^-_{aq} présents dans le mélange provenant des deux solutions initiales.
- 2) En déduire la quantité d'ions $H_3O^+_{aq}$ présents dans le mélange.
- 3) En déduire le pH du mélange.

3_B Dilution

Si les concentrations molaires de l'acide et de la base sont supérieures à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, on néglige la présence des ions $H_3O^+_{aq}$ et OH^-_{aq} apportés par l'eau dont la concentration est $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 16 :

- 1) Dans 0,5 L d'une solution acide à $pH = 2$, on ajoute 1L d'eau.
Quel est son nouveau pH ?
- 2) On ajoute à 500 cm^3 d'une solution basique à $pH = 12,9$, 2 L d'eau distillée.
Pour trouver le nouveau pH de la solution diluée, il faut :
 - Calculer la quantité d'ions OH^-_{aq} présents dans les 500 cm^3
 - Puis leur concentration molaire dans la solution diluée
 - Calculer la concentration des ions $H_3O^+_{aq}$
 - Et enfin déduire le pH .
- 3) Quel volume d'eau faut-il ajouter à 10 mL d'une solution acide à $pH = 3$, pour que le pH de la solution diluée soit égal à 4 ?...à 5 ?...à 6 ?
Conclusion ?

4 REACTION ACIDO-BASIQUE

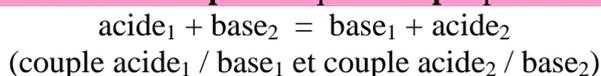
4A Acides et bases en solutions aqueuses

résumé	FORT	faible
<u>acide</u>	$AH + H_2O \rightarrow H_3O^+_{aq} + OH^-_{aq}$ réaction totale $[H_3O^+] \approx [A^-] \gg \gg [OH^-]$	$AH + H_2O \rightarrow H_3O^+_{aq} + OH^-_{aq}$ réaction partielle $[C_2H_4O_2]_{res\ tan t} > [H_3O^+] \approx [C_2H_3O_2^-] \gg \gg [OH^-]$
<u>base</u>	$COH \rightarrow C^+_{aq} + OH^-_{aq}$ dissolution totale $[OH^-] \approx [C^+] \gg \gg [H_3O^+]$	$B + H_2O \rightarrow BH^+_{aq} + OH^-_{aq}$ réaction partielle $[NH_3]_{res\ tan t} > [OH^-] \approx [NH_4^+] \gg \gg [H_3O^+]$

4B Principe de la réaction acido-basique

Au cours d'une réaction entre un monoacide et une monobase il y a « échange protonique » entre l'acide et la base :

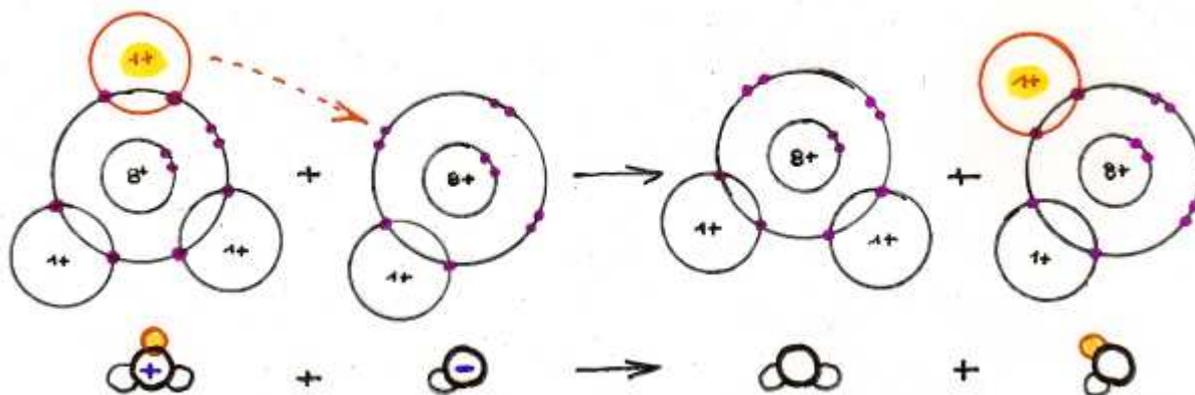
l'acide donne un proton qui est capté par la base.



4C Exemples

Réaction acido-basique	Base FORTE	base faible
acide FORT	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H_2O^*$	$H_3O^+ + NH_3 \rightarrow H_2O + NH_4^+$
acide faible	$C_2H_4O_2 + OH^- \rightarrow C_2H_3O_2^- + H_2O$	non envisagée

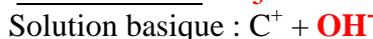
* : c'est l'inverse de l'autoprotolyse de l'eau



5 Mélange d'une solution acide et d'une solution basique

Acide Fort et Base Forte

Le mélange est exothermique, il se produit une forte élévation de température.



Les ions hydronium H_3O^+ réagissent avec les ions hydroxyde OH^- pour former de l'eau, ils se neutralisent (échange de protons).



La réaction de neutralisation « ressemblent » à la réaction de précipitation.

Les anions A^-_{aq} et les cations C^+_{aq} , spectateurs, restent en solution.

Ils ne participent pas à la réaction acido-basique, ils sont seulement dilués.

La réaction est totale, les proportions ne sont pas stœchiométriques en cas d'excès de l'un par rapport à l'autre.

Etat du système	avancement	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$	n_{OH^-}	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
Etat initial	0	n_A	n_B	excès*
Etat intermédiaire	x	$n_A - x$	$n_B - x$	excès
Etat final	x_{max}	$n_A - x_{\text{max}}$	$n_B - x_{\text{max}}$	excès

La plus petite valeur de l'avancement (x_1 ou x_2) donne le réactif limitant.

Le calcul du pH ne pourra se faire qu'après avoir réalisé un bilan de matière.

(* l'acide et la base sont mis dans de l'eau)

•Exercice 17 :

On mélange un volume V_A d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$) de concentration molaire C_A ayant un pH_A avec un volume V_B d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$) de concentration molaire C_B ayant un pH_B .

a- Réaliser le bilan de matière des ions hydronium et hydroxyde.

b- Calculer leur concentration molaire dans la solution après la réaction de neutralisation.

c- En déduire le pH de la solution obtenue.

Montrer que celui-ci est :

- $\text{pH} = 7$, dans le cas d'une réaction totale et stœchiométrique.

- $\text{pH} = -\log\left(\frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}\right)$, dans le cas d'un excès de la solution acide.

- $\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_B + V_A}\right)$, dans le cas d'un excès de la solution basique.

1) $V_A = 200$ mL, $\text{pH}_A = 2,0$ et $V_B = 200$ mL, $\text{pH}_B = 12,0$.

2) $V_A = 800$ mL, $\text{pH}_A = 2,0$ et $V_B = 500$ mL, $\text{pH}_B = 12,0$.

3) $V_A = 300$ mL, $\text{pH}_A = 2,0$ et $V_B = 200$ mL, $\text{pH}_B = 12,3$.

d- Calculer la concentration molaire des ions sodium et des ions chlorure qui sont restés dans la solution dans les trois cas.

6 DOSAGE ACIDO-BASIQUE

Dosage d'un **acide fort** (ou d'un acide faible) **par une base forte**.

Dosage d'une **base forte** (ou d'une base faible) **par un acide fort**.

6A Principe

6_{A1} but

Déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique présente dans une solution :

- *quantité d'ions hydronium qu'un acide fort ou faible peut libérer*
- *quantité d'ions hydronium qu'une base forte peut libérer*
- *quantité d'ions hydronium qu'une base faible peut capter*

-...

6_{A2} réaction chimique utilisée

- réaction totale
- réaction unique et rapide

6_{A3} technique d'un dosage volumétrique

« mélange d'un volume V_A d'acide avec un volume V_B de base »

On utilise une solution titrante, de concentration connue.

L'autre solution est de concentration inconnue.

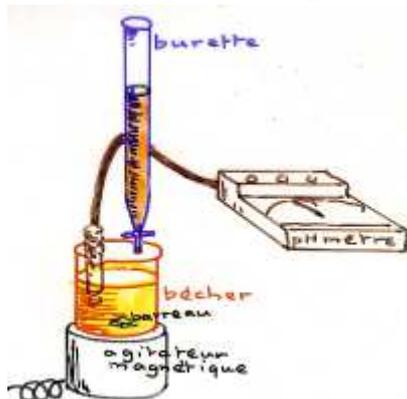
6_{A4} matériel

Burette graduée, qui accueille la solution titrante.

Bécher, qui accueille la solution de concentration inconnue, prélevée avec la *pipette jaugée*, munie de propipette.

pHmètre.

Agitateur magnétique avec son barreau aimanté, pour homogénéiser rapidement le mélange.



6_{A5} mode opératoire

On ajoute progressivement la solution titrante de la burette, dans le volume connu de solution à titrer du bécher.

6_{A6} tableau de valeurs

On dresse un tableau de valeurs :

- volume versé.
- pH correspondant mesuré.

6_{A7} courbe

Puis on trace la courbe de titrage : $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$.

6B Dosage d'un acide fort par une base forte

6B1 données

monoacide ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}} + \text{A}^-_{\text{aq}}$) et monobase ($\text{C}^+_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$)

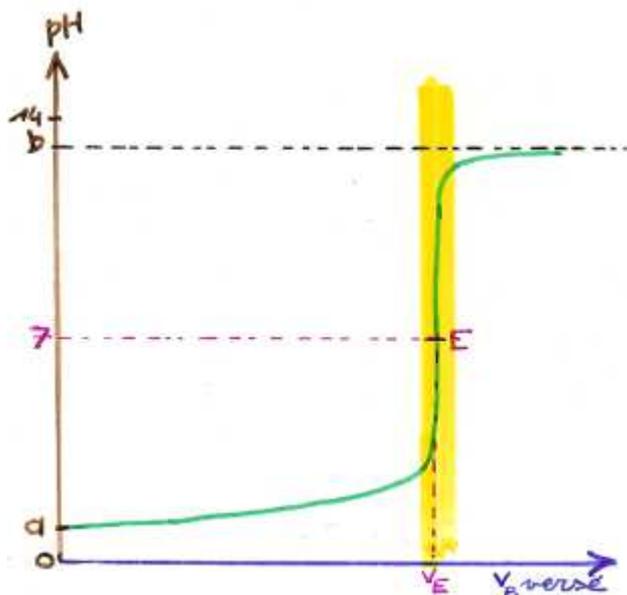
V_A et C_A : volume et concentration de l'acide.

V_B et C_B : volume et concentration de la base.

6B2 aspect de la courbe

La courbe est croissante.

Elle présente trois parties distinctes.



Elle tend vers une *asymptote* horizontale, dont le pH (b) est donné par celui de la base titrante. L'ajout de base ne modifie plus beaucoup le pH.

Dans cette **zone** ou la concavité de la courbe s'inverse, le pH varie beaucoup et on y trouve le point équivalent E.

La connaissance de **E** va permettre de calculer la concentration C_A inconnue.

Elle est presque rectiligne au début. L'ajout de base fait peut varier le pH.

6B3 avant et après l'équivalence

Avant l'équivalence :

Les ions OH^- constituent le réactif limitant.

Les ions H_3O^+ , $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{C_B}$ sont en excès.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}\right)$$

Pour $V_B = 0$ mL, le pH (a) est celui de l'acide seul.

Après l'équivalence :

Les ions H_3O^+ constituent le réactif limitant.

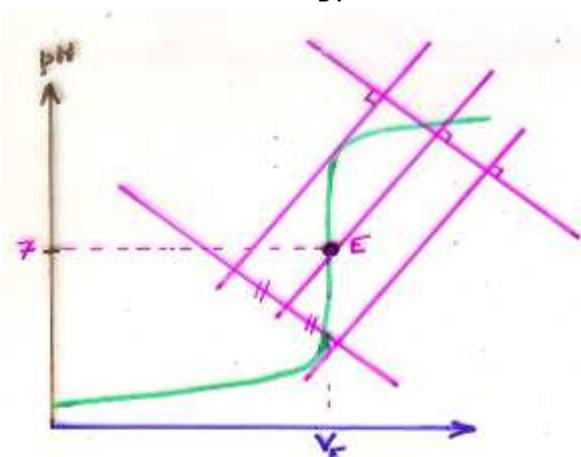
Les ions OH^- sont en excès.

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_B + V_A}\right)$$

Pour V_B infini, le pH (b) est celui de la base seule.

L'asymptote horizontale est $\text{pH} = 14 + \log C_B$

6B4 détermination du point d'équivalence E



Deux tangentes parallèles, proches des rayons de courbures minimaux.

Deux droites perpendiculaires aux précédentes.

Médiatrice du segment de droite compris entre les deux droites parallèles.

E : intersection de la médiane avec la courbe.

6_{B5} caractéristiques du point E

pH = 7 à l'équivalence

Les ions hydronium H_3O^+ et les ions hydroxyde OH^- sont dans des proportions stœchiométriques.

Volume V_E versé.

6_{B6} réaction chimique à l'équivalence



Cette situation se produit pour un volume de base versé particulier V_{BE} .

V_{BE} : volume à l'équivalence.

6_{B7} quantité de matière régissantes à l'équivalence

$$n(H_3O^+) = n(OH^-)$$

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

6_{B8} pH à l'équivalence

Le produit ionique de l'eau étant $K_e = 10^{-14}$ à 25°C, l'égalité des quantités de matière implique l'égalité des concentrations molaires en ions H_3O^+ et en ions OH^- .

$$[H_3O^+]_{aq} \text{ à l'équivalence} = [OH^-]_{aq} \text{ à l'équivalence} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH à l'équivalence} = 7$$

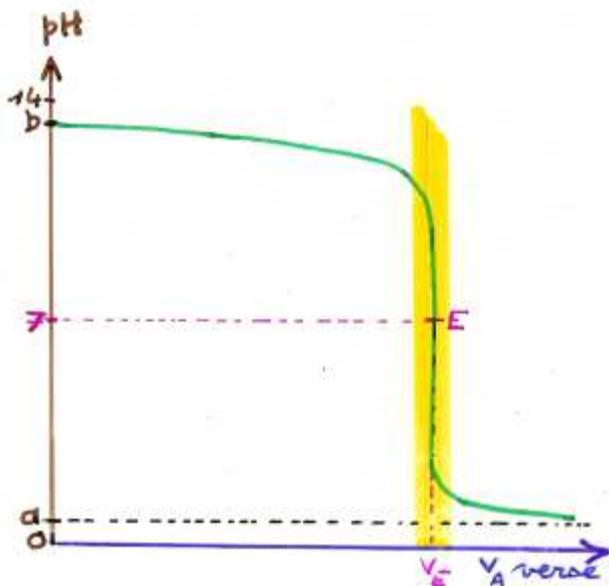
6_{B9} évaporation

Après évaporation de la solution à l'équivalence, on obtient le résidu solide : AC constitué des ions spectateurs A^-_{aq} et C^+_{aq} .

6_C Dosage d'une base forte par un acide fort

(monobase et monoacide)

La courbe présente aussi trois parties distinctes.



Avant l'équivalence

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_B + V_A} \right)$$

Pour $V_A = 0$ mL, le pH (b) est celui de la base seule.

Après l'équivalence

$$\text{pH} = - \log \left(\frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \right)$$

Pour V_A infini, le pH est celui de l'acide seul.

L'asymptote horizontale est $\text{pH} = - \log C_A$.

E : point d'équivalence

Les ions hydronium H_3O^+ et les ions hydroxyde OH^- sont dans des proportions stœchiométriques.



Cette situation se produit pour un volume d'acide versé particulier V_{BE} .

V_{AE} : volume à l'équivalence.

$$C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}$$

Après évaporation, on obtient le résidu solide : AC constitué des ions spectateurs A^- et C^+ .

Exercice 18 :

D'après le graphe représentant la variation du pH en fonction du volume de base versé :

- 1) Quelle est la concentration molaire de la solution acide si $a = 1$?
- 2) Quel volume de solution acide était présent dans le bécher sachant que la concentration molaire de la solution basique est $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et que le volume de base versé à l'équivalence est $V_{EB} = 100 \text{ cm}^3$?
- 3) Vers quelle valeur tend le pH de la solution lorsqu'on continue à ajouter la solution basique ($b = 13,2$) ?

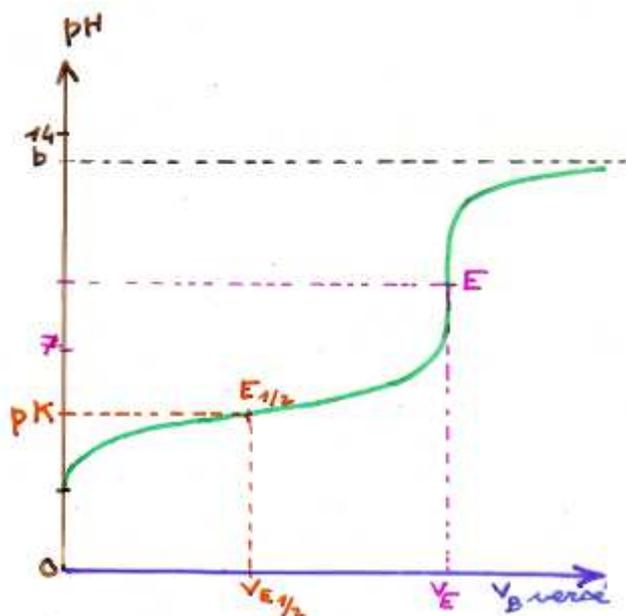
Exercice 19 :

D'après le graphe représentant la variation du pH en fonction du volume d'acide versé :

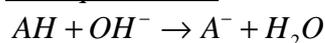
Il faut verser 8,5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans 20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium pour obtenir l'équivalence acido-basique.

- 1) Quel est le pH à l'équivalence ?
- 2) Calculer la concentration molaire de la solution basique.
Quel est le pH de la solution basique ?
- 3) Vers quelle valeur tend le pH de la solution lorsqu'on continue à ajouter la solution acide ?
- 4) En utilisant les résultats précédents tracer le graphe représentant la variation du pH.
- 5) Calculer la concentration molaire des ions spectateurs Na^+ et Cl^- présents dans le bécher à l'équivalence...ainsi que celles des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$ et OH^-_{aq} .
En déduire la masse de chlorure de sodium NaCl_s dissoute à l'équivalence.
Cette masse augmente-t-elle après l'équivalence ?

•6D Dosage d'un acide faible par une base forte



A l'équivalence :



A^- est une base faible : $\text{pH} > 7$

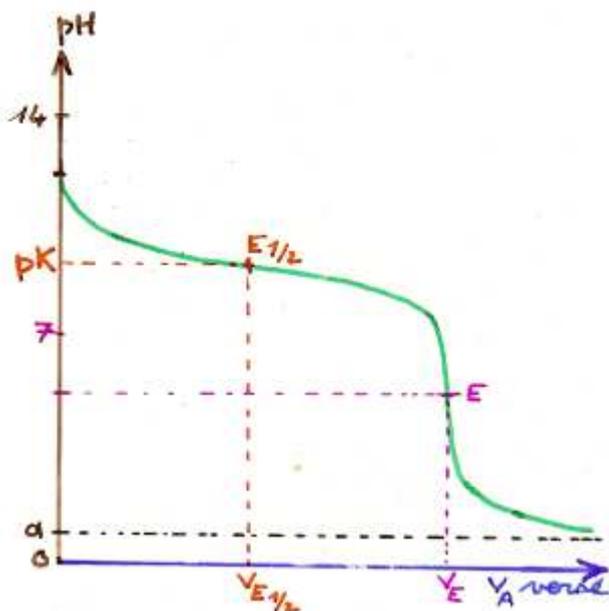
$$C_A V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

A la demi-équivalence :

$$[AH_{\text{restant}}] = [A^-] ; \text{pH} = \text{pK}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[A^-]}{[AH_{\text{restant}}]}$$

•6E Dosage d'une base faible par un acide fort



À la demi-équivalence : $\text{pH} = \text{pK}$

À l'équivalence : $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$

BH^+ est un acide faible : $\text{pH} < 7$

$$C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE}$$

•Exercice 20 :

1) Acide faible : acide méthanoïque : CHOOH_l (CH_2O_2)

a- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit à l'équivalence.

b- La concentration molaire de la solution basique étant $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et le volume de la solution acide étant 10 mL, calculer la concentration molaire de la solution acide pour un volume basique versé à l'équivalence $V_{BE} = 7,7 \text{ cm}^3$.

2) base faible : ammoniac NH_3g

a- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit à l'équivalence.

b- On verse à l'aide d'une burette une solution acide de concentration molaire $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans 20 mL d'une solution d'ammoniac contenue dans un bécher.

Calculer la concentration molaire de la solution basique pour un volume acide versé à l'équivalence $V_{AE} = 19,2 \text{ cm}^3$.

7 Exercices divers

Exercice 21 :

Sur l'étiquette d'un flacon on lit :

Acide formique CH_2O_2
 80 % en masse
 densité $d = 1,18$
 $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

On prélève un échantillon de ce flacon que l'on dilue 200 fois.

On dose 10 mL de la solution obtenue avec une solution basique de concentration molaire $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

À l'équivalence on a utilisé 10,3 mL de solution basique.

1) Calculer :

a- la concentration molaire de cette solution.

b- la concentration molaire de l'échantillon.

2) Vérifier les informations inscrites sur l'étiquette.

Exercice 22 :

Une solution de densité $d = 1,23$ contient 5% en masse d'hydroxyde de sodium (soude) NaOH_s .

Calculer :

1) La masse de soude présente dans un litre de cette solution.

2) La concentration molaire de cette solution.

On prélève un échantillon...que l'on dilue 100 fois.

3) En déduire la nouvelle concentration molaire.

4) Calculer le pH de cette nouvelle solution.

$$(\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg.L}^{-1})$$

•**Exercice 23 : pluies acides**

Certains oxydes (...souvent produits par les nombreuses combustions domestiques et industrielles) :

CO_{2g} , SO_{2g} , NO_g , NO_{2g} ...entrent en contact avec l'eau contenue dans l'air, des réactions se produisent et on obtient des acides en solutions aqueuses :

- acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3\ell}$

- acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_{4\ell}$

- acide nitrique $\text{HNO}_{3\ell}$

(Ces solutions contiennent des ions carbonate CO_3^{2-} aq, sulfate SO_4^{2-} aq, nitrate NO_3^- aq, hydrogénocarbonate HCO_3^- aq, hydrogénosulfate HSO_4^- aq, hydroxyde OH^- aq, etc...**mais surtout des ions hydronium H_3O^+ aq**)

1) Le dioxyde de soufre SO_{2g} est oxydé par le dioxygène de l'air en trioxyde de soufre SO_{3g} .

Ce dernier réagit avec l'eau pour donner l'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_{4\ell}$.

a- Ecrire les équations bilan de ces deux réactions.

b- Sachant que sur Londres, chaque année il tombe l'équivalent de 500 tonnes d'acide sulfurique, quelle est la masse de dioxyde de soufre présent dans l'air ?

2) Le marbre, le calcaire...contiennent du carbonate de calcium CaCO_{3s} .

Ce dernier est attaqué par les ions hydronium H_3O^+ aq contenus dans les pluies acides.

La réaction produit un dégagement de dioxyde de carbone et de l'eau...les ions calcium Ca^{2+} aq passent en solution.

a- Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

b- Sachant que la façade d'un immeuble reçoit en moyenne 10 m^3 de pluie par an, quelle est la masse de calcaire qui disparaît ?

$$(\text{pH moyen de l'eau de pluie : } 5)$$

•**Exercice 24 : (Acide fort et acide faible)**

On réalise le dosage pHmétrique de 10 mL de deux acides AH_1 et AH_2 par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

V_B (mL) représente le volume d'hydroxyde de sodium versé.

L'un des deux acides est fort, l'autre est faible.

Acide AH_1

V_{B1}	0	2	4	6	8	9	9,9	10	10,1	12	15
pH	1	1,2	1,4	1,6	2	2,3	3,3	7	10,7	12	12,3

Acide AH_2

V_{B2}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,9	10	10,1	11	12	15
pH	2,9	3,8	4,2	4,4	4,6	4,8	5	5,2	5,4	5,8	6,8	8,7	10,7	11,7	12	12,3

1) Faire un schéma annoté du dispositif expérimental.

2) Tracer pour les deux acides, sur un même graphique, les courbes $\text{pH}_1 = f(V_{B1})$ et $\text{pH}_2 = f(V_{B2})$.

Echelle : 1 cm pour une unité pH et 1 cm pour 1 mL.

3) Identifier sur le graphique, l'acide fort et l'acide faible.

4) Calculer les concentrations molaires des deux acides.

5) Déterminer le pK et la constante d'acidité de l'acide faible.

6) Vers quelle valeur tend le pH de la solution acide lorsqu'on continue à ajouter la solution basique ?

•**Exercice 25 :**

Pour **déboucher les canalisations**, on utilise des produits domestiques qui sont des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium, NaOH_s , (soude).

Sur l'étiquette de l'un de ces produits on lit :

- densité $d = 1,2$ (masse volumique $\rho = 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$)

- contient 20 % en masse de soude.

- 1) Montrer que la concentration molaire C de la solution commerciale est voisine de 6 mol.L^{-1} .
- 2) Quel volume de solution commerciale faut-il prélever pour obtenir 1L de solution diluée de concentration molaire $3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

Les solutions de soude sont des solutions de base forte.

- 3) a- Rappeler la définition d'une base forte.
- b- Calculer le pH de la solution diluée.

Pour vérifier sa concentration, on dose 5 mL de la solution diluée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 4) a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- b- Pour obtenir l'équivalence, on doit verser 15 mL de la solution d'acide chlorhydrique. Calculer la concentration de la solution diluée. Retrouve-t-on la valeur souhaitée ?

•Exercice 26 :

De nombreux **combustibles industriels** contiennent des produits soufrés.

Lors de leur combustion avec le dioxygène de l'air, l'élément soufre est transformé en dioxyde de soufre SO_2 .

Ce dernier est oxydé en trioxyde de soufre SO_3 , qui est rejeté avec les fumées et se dissout dans les gouttes d'eau en suspension dans l'air, pour donner l'acide sulfurique H_2SO_4 .

- 1) Ecrire et équilibrer ces trois équations bilan.

Chaque année, 230 millions de tonnes de dioxyde de soufre sont rejetées dans l'atmosphère.

- 2) Quelle masse d'acide sulfurique se forme-t-il ?

En moyenne, les pluies annuelles représentent une hauteur d'eau de 93 cm.

En admettant que l'acide sulfurique est le seul responsable de leur acidité, calculer :

- 3) a- Le volume des pluies annuelles, sachant que le rayon de la terre est $R_T = 6400 \text{ km}$.
- b- La concentration molaire C de cette solution d'acide sulfurique.
- c- La concentration molaire C' des ions hydronium $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$ (*rappel : l'acide est un diacide*).
- d- Le pH de la pluie, dans ces conditions.

•Exercice 27 :

On suppose que les **dissolutions** ne provoquent pas de variation de volume du solvant.

- 1) Soit une solution S_1 d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_1 , obtenue par « dissolution » dans un volume V_{E1} d'eau pure à 25°C , d'un volume V_g de chlorure d'hydrogène pris à une pression de 1015 hPa.

- a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- b- Calculer le pH de la solution S_1 .
- c- Calculer le volume V_g de gaz nécessaire pour obtenir S_1 .

- 2) Soit une solution S_2 d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_2 , obtenue par dissolution dans un volume V_{E2} d'eau pure à 25°C , d'une masse m d'hydroxyde de sodium sous forme de pastilles.

- a- Ecrire l'équation bilan de la dissolution.
- b- Calculer le pH de la solution S_2 .
- c- Calculer la masse m de solide nécessaire pour obtenir S_2 .

- 3) On ajoute un volume V_2 de solution S_2 à un volume $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de S_1 pour obtenir l'équivalence acido-basique.

- a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- b- Exprimer et calculer V_2 .

(Données : $C_1 = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{E1} = 2,0 \text{ L}$; $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{E2} = 10 \text{ L}$
 $K_e = 10^{-14}$ à 25°C ; $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

•Exercice 28 :

L'élément sodium est représenté par la carte d'identité suivante :



- 1) En déduire :

- a- la composition du noyau d'un atome de sodium.
- b- le nombre d'électrons d'un atome de sodium.
- c- la formule électronique et la formule de Lewis de l'atome.
- d- l'ion que cet atome est susceptible de donner.

Le métal sodium est conservé dans du pétrole, jamais dans l'eau.

On prélève, avec précautions, 920 mg de métal sodium.

On les dispose à la surface d'un litre d'eau distillée contenue dans un cristalliseur.

Le sodium réagit vivement avec l'eau : du dihydrogène se dégage, de l'hydroxyde de sodium apparaît en solution lorsque le sodium a totalement réagi.

- 2) a- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- b- Au cours de cette réaction, le sodium a-t-il été oxydé ou réduit ? Justifier la réponse.
- c- Quel est le volume de dihydrogène gazeux dégagé ?
- d- Après avoir calculé la concentration des ions en solution, en déduire le pH de la solution obtenue après réaction.

Pour neutraliser la solution contenue dans le cristalliseur, on emploie une solution d'acide chlorhydrique titrée à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3) a- Ecrire l'équation bilan de la réaction de neutralisation.
- b- Quel volume d'acide chlorhydrique doit-on verser ?
(volume molaire gazeux : $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$)

••Exercice 29 :

La chaux est un corps solide de formule Ca(OH)_2 .

Elle se décompose dans l'eau en ions calcium $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$ et en ions hydroxyde $\text{OH}^{-}_{\text{aq}}$.

A 25°C , une solution de chaux, saturée, a une concentration de $0,0126 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions calcium.

- 1) Calculer la concentration massique en ions calcium en mg.L^{-1} .
- 2) Ecrire l'équation de la dissociation de la chaux dans cette solution.
- 3) Déterminer la concentration molaire volumique en ions hydroxyde et en déduire le pH de cette solution.

On veut neutraliser 50 mL de cette solution avec de l'acide chlorhydrique de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

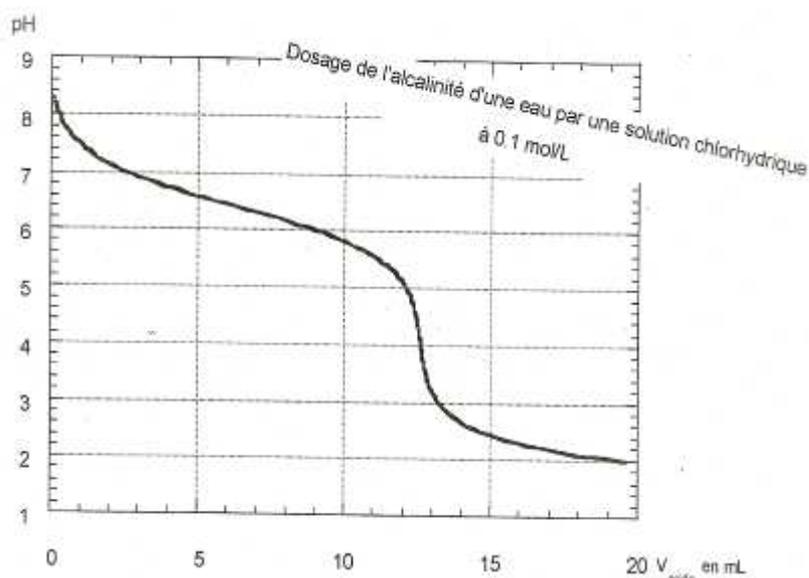
- 4) a- Ecrire l'équation de la réaction de neutralisation.
- b- Calculer le volume d'acide chlorhydrique nécessaire.

••Exercice 30 :

On se propose de déterminer l'alcalinité d'une eau industrielle.

Pour ceci on réalise le dosage pH-métrique de 50 mL d'eau par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats des différentes mesures ont permis de tracer la courbe ci-contre :



On admettra que l'alcalinité était due à la seule base faible : l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^{-}_{\text{aq}}$.

- 1) Déterminer graphiquement :

a- les coordonnées du point d'équivalence.

b- le pK_A de la base faible.

2) Ecrire l'équation de la réaction de dosage, puis calculer la concentration molaire et la concentration massique de la base.

3) Le titre alcalimétrique complet (T.A.C) d'une eau s'exprimant par le même nombre que le volume exprimé en mL d'une solution acide telle que $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100 mL d'eau, déterminer le T.A.C de l'eau étudiée.