

Chapitre 5 : Transformations associées à des réactions acido-basiques dans une solution aqueuse

الوحدة 5 : التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي



❖ Situation-problème :

La qualité d'un lait est soumise à de nombreux contrôles. En particulier, la mesure de son acidité permet de vérifier son état de fraîcheur

- Comment déterminer, par titrage acido-basique, l'acidité d'un lait ?
- Comment distingue-t-on les acides forts des acides faibles ?

❖ Objectifs : Connaissances et Savoir-faire exigibles

- Connaître la réaction d'autoprotolyse de l'eau et l'expression sa constante d'équilibre
- Savoir utiliser l'échelle du pH pour classer les solutions acides, basiques et neutres .
- Utiliser la constante d'acidité pour comparer des acides entre eux et des bases entre elles
- Construire le diagramme de distribution et délimiter les domaines de prédominance des espèces d'un couple acide/base
- Connaître les caractéristiques d'une réaction de titrage acido-basique.
- Réaliser , par suivi pH -métrique , le titrage d'un acide ou d'une base .
- Utiliser les courbes de titrages obtenues par pH -métrie pour déterminer le volume de réactif titrant versé à l'équivalence
- Choisir un indicateur coloré convenable pour un titrage

I. Produit ionique de l'eau :

1. Autoprotolyse de l'eau

✚ Activité 1 : Autoprotolyse de l'eau : Produit ionique K_e ,

Le pH de l'eau pure ne peut pas être mesuré que dans des laboratoires spécialisés : il est égal à 7,0 à la température de 25 °C. C'est cette valeur qui a été prise comme référence d'un milieu neutre.

❖ Exploitation :

1. Calculer la concentration $[H_3O^+]$ des ions oxonium présents dans l'eau pure
 2. D'où proviennent les ions oxonium H_3O^+ présents en très faible quantité dans l'eau pure, puis écrire l'équation de cette réaction en précisant les couples mis en jeu .
 3. Dresser le tableau d'avancement.
 4. Il s'agit d'un transfert de protons d'une molécule d'eau à une autre . cette réaction acido-basique porte le nom **d'autoprotolyse de l'eau**
 4. 1 Déterminer, à 25 °C , pour 1L d'eau pure , x_f et x_{max} . conclure
 4. 2 **La constante d'équilibre** associée à **la réaction d'autoprotolyse de l'eau** est appelée **produit ionique de l'eau** que l'on désigne par **K_e** . écrire **l'expression de K_e** puis calculer sa valeur
 5. Puisque **K_e ne dépend pas de l'état initial du système**, mais uniquement de **la température** , on a donc pour **toute solution aqueuse** , à la température de 25 °C : **$K_e = 10^{-14}$** . Pour des raisons de commodité, on utilise aussi **pK_e** tel que **$pK_e = -\log K_e$** . Calculer la valeur de **pK_e** , à 25°C .
- **Données :** $\rho_0(H_2O) = 1g.cm^{-3}$; $M(H) = 1g . mol^{-1}$; $M(O) = 16g . mol^{-1}$

❖ Interprétation :

1. la concentration $[H_3O^+]$ des ions oxonium présents dans l'eau pure :
On sait que $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, AN $[H_3O^+] = 10^{-7} mol.L^{-1}$
2. La présence de H_3O^+ est due au choc efficace entre les molécules d'eau : ils ne peuvent provenir que des molécules d'eau et sont nécessairement accompagnés d'anions, puisque l'eau H_2O est électriquement neutre . or un ion H_3O^+ provient de la fixation d'un proton H^+ sur une molécule d'eau H_2O ; ce proton H^+ a donc été arraché à une autre molécule d'eau . ce qui engendre un ion hydroxyde $HO^-(aq)$. La réaction conduisant à la présence d'ions $H_3O^+(aq)$ et $HO^-(aq)$ dans l'eau pure peut donc s'écrire : $H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$
3. Tableau d'avancement

L'équation de la réaction chimique		$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$		
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)		
État initial	0	$n_0(H_2O)$	0	0
En cours	x	$n_0(H_2O) - 2x$	x	x
État final	x_f	$n_0(H_2O) - 2x_f$	x_f	x_f

4.

4. 1 D'après le tableau d'avancement on a :

$$x_f = n_f(H_3O^+) = [H_3O^+] \cdot V \quad , \quad , \quad AN \quad x_f = 10^{-7} \cdot 1 \quad \text{donc} \quad x_f = 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_0(H_2O) - 2x_{max} = 0 \quad , \quad \text{alors} \quad x_{max} = \frac{n_0(H_2O)}{2} = \frac{m(H_2O)}{2.M(H_2O)} \quad , \quad \text{d'où} \quad x_{max} = \frac{\rho_0(H_2O).V(H_2O)}{2.M(H_2O)} \quad ,$$

$$AN \quad x_{max} = \frac{1.1.10^3}{2.(2.1+16)} \quad \text{donc} \quad x_{max} = 2,78.10^{-1} \text{ mol} \quad .$$

On remarque que $x_f \leq x_{max}$, alors **la réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée**

4. 2 L'expression du produit ionique K_e de l'eau :

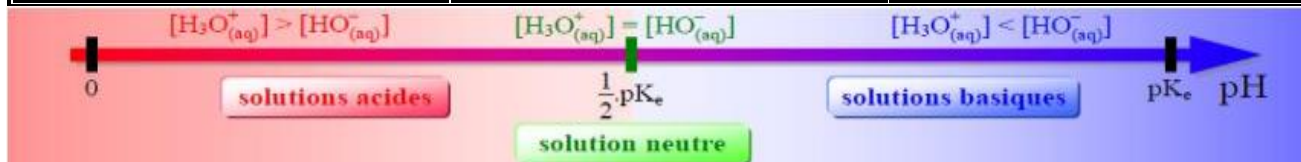
Par définition : $K_e = [H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq}$, AN , comme $[HO^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} = 10^{-7}$, puisque l'eau pure est neutre d'où **$K_e = 10^{-14}$**

4. 3 On a , Pour **toute solution aqueuse**, à 25°C , **$K_e = 10^{-14}$** , comme **$pK_e = -\log K_e$** , AN **$pK_e = -\log 10^{-14}$** , d'où **$pK_e = 14$**

2. Solutions neutres, acides , basiques :

Le pH des solutions aqueuses s'étend de 0 à 14

Solution aqueuse acide	Solution aqueuse neutre	Solution aqueuse basique
$[H_3O^+] > [HO^-]$ $[H_3O^+]^2 > [H_3O^+] \cdot [HO^-]$ $-\log[H_3O^+]^2 < -\log K_e$ $-2\log[H_3O^+] < pK_e$ $pH < \frac{pK_e}{2}$	$[H_3O^+] = [HO^-]$ $[H_3O^+]^2 = [H_3O^+] \cdot [HO^-]$ $-\log[H_3O^+]^2 = -\log K_e$ $-2\log[H_3O^+] = pK_e$ $pH = \frac{pK_e}{2}$	$[H_3O^+] < [HO^-]$ $[H_3O^+]^2 < [H_3O^+] \cdot [HO^-]$ $-\log[H_3O^+]^2 > -\log K_e$ $-2\log[H_3O^+] > pK_e$ $pH > \frac{pK_e}{2}$
À 25°C, pH < 7	À 25°C, pH = 7	À 25°C, pH > 7



II. Constante d'acidité K_A du couple acide / base

1. Définition :

- La **constante d'acidité K_A** est la **constante d'équilibre** associée à l'équation de la réaction d'un **acide avec l'eau** (elle ne dépend que de la température)
- Équation :** $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
- Constante d'acidité K_A :** $K_A = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$
- Généralisation :** Pour **tout couple acide / base (A / B)** , la **constante d'acidité K_A** associée à ce couple est : $K_A = \frac{[base]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[acide]_{eq}} = \frac{[B]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[A]_{eq}}$
- Le **pKa** du couple $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)}$ est donnée par la relation : **$pK_A = -\log K_A$** ou **$K_A = 10^{-pK_A}$**

2. Relation entre pH d'une solution et pKa

Pour **tout couple acide / base (A_(aq) / B_(aq))** :

on a $K_A = \frac{[B]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[A]_{eq}}$, alors $-\log K_A = -\log \left(\frac{[B]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[A]_{eq}} \right)$, Soit $pK_A = -\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} - \log [H_3O^+]_{eq}$,
donc $pK_A = pH - \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$, d'où **$pH = pK_A + \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$**

3. Constante d'équilibre K des réactions acido-basiques

Activité 2 : Relation entre K et les constantes d'acidité des couples acide / base

1. Compléter la tableau suivant

Couple acide / base	Expression de K_A	Sa valeur	pKa
$H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$			
$CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$		$1,6 \cdot 10^{-5}$	
$NH_4^+_{(aq)} / NH_{3(aq)}$			9,2
$H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$			

- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide méthanoïque $HCOOH$ et l'ion benzoate $C_6H_5COO^-_{(aq)}$ en précisant les couples mis en jeu
- Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à cette réaction puis calculer sa valeur .

Données :

$K_{A1} (HCOOH_{(aq)} / HCOO^-_{(aq)}) = 1,6 \cdot 10^{-4}$; $K_{A2} (C_6H_5COOH_{(aq)} / C_6H_5COO^-_{(aq)}) = 6,3 \cdot 10^{-5}$

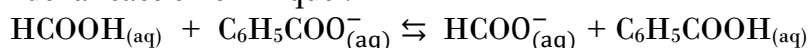
❖ Interprétation :

1.

Couple acide / base	Expression de K_A	Sa valeur	pK_A
$H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$	$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}}$	1	0
$CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$	$K_A = \frac{[CH_3COO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,8
$NH_4^+_{(aq)} / NH_{3(aq)}$	$K_A = \frac{[NH_3]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	9,2
$H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$	$K_e = [HO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}$	10^{-14}	14

2. l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide méthanoïque $HCOOH$ et l'ion benzoate $C_6H_5COO^-_{(aq)}$:

- les couples mis en jeu : $HCOOH_{(aq)} / HCOO^-_{(aq)}$ et $C_6H_5COOH_{(aq)} / C_6H_5COO^-_{(aq)}$
- L'équation bilan de la réaction chimique :



3. l'expression de la constante d'équilibre K associée à cette réaction : $K = \frac{[HCOO^-]_{eq}[C_6H_5COOH]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}[C_6H_5COO^-]_{eq}}$

or $K_{A1} = \frac{[HCOO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HCOOH]_{eq}}$ et $K_{A2} = \frac{[C_6H_5COO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[C_6H_5COOH]_{eq}}$, d'où $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$, AN $K = 2,54$

III. Force relative des acides et des bases :

1. Comparaison du comportement des acides dans une solution aqueuse :

✚ Activité 3 : Comportement des acides dans l'eau ,

On considère, à 25°C, deux solutions d'acides (S_1) et (S_2) de même concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La solution	pH	K_A	pK_A	τ
Acide éthanoïque $CH_3COOH_{(aq)}$ (S_1)	3,4		4,75	
Acide méthanoïque $HCOOH_{(aq)}$ (S_2)	2,9		3,68	

❖ Exploitation :

- Écrire l'équation de la réaction de l'acide AH sur l'eau
- Exprimer le taux d'avancement final τ de cette réaction en fonction du pH et de C
- Comment varie τ en fonction du pH ?
- Calculer τ de chaque solution, quel est l'acide le plus fort (l'acide le plus soluble dans l'eau) ?
- Compléter le tableau
- comment varie τ lorsque la constante d'acidité K_A augmente ?

❖ Interprétation :

1. l'équation de la réaction de l'acide AH sur l'eau : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

2. le taux d'avancement final τ de cette réaction en fonction du pH et de C

par définition : on a $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$, d'après le tableau d'avancement on a : $[H_3O^+]_{eq} = \frac{x_f}{V}$,

alors $x_f = [H_3O^+]_{eq} \cdot V$ et $C \cdot V - x_{max} = 0$ (puisque l'eau en excès) alors $x_{max} = C \cdot V$

donc $\tau = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot V}{C \cdot V}$, soit $\tau = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C}$, d'où $\tau = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{1}{C \cdot 10^{pH}}$

3. D'après la relation $\tau = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{1}{C \cdot 10^{pH}}$, lorsque pH diminue, τ augmente

4. Pour la solution (S_1) : on a $\tau_1 = \frac{10^{-3,4}}{10^{-2}} = 3,98 \cdot 10^{-2}$, soit $\tau_1 = 3,98 \%$

5. Pour la solution (S_2) : on a $\tau_2 = \frac{10^{-2,9}}{10^{-2}} = 1,259 \cdot 10^{-1}$, soit $\tau_2 = 12,59 \%$

Puisque $\tau_2 > \tau_1$ alors l'acide le plus fort (l'acide le plus soluble dans l'eau) est $HCOOH_{(aq)}$

6. Lorsque K_A augmente, τ augmente

➤ **Conclusion :**

- Un acide A_1 est **plus fort** qu'un acide A_2 si , à concentration égale , le **taux d'avancement final** τ de sa réaction avec l'eau est **plus grand** $\tau_1 > \tau_2$
- À **concentration identique**, un acide est d'autant **plus fort** que la **constante d'acidité** K_A du son couple **est plus grande** et que son **pK_A** est **plus petit** .

Acide A_1	Comparaison	Acide A_2	Acide A_1	comparaison	Acide A_1
τ_1	>	τ_2	K_{A1}	>	K_{A2}
$[H_3O^+]_1$	>	$[H_3O^+]_2$	pK_{A1}	<	pK_{A2}
pH_1	<	pH_2	$pH = -\log [H_3O^+] \text{ et } pK_A = -\log K_A$		

2. Comparaison du comportement des bases dans une solution aqueuse

✚ **Activité 4 : Comportement des acides dans l'eau ,**

On considère, à 25°C, deux solutions basiques (S_1) et (S_2) de même concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

La solution	pH	K_A	pK_A	τ
Solution d'ammoniac $NH_{3(aq)}$ (S_1)	10,6		9,2	
Solution de méthyle-amine $CH_3NH_{2(aq)}$ (S_2)	11,4		10,7	

- **Données :** $K_e = 10^{-14}$, $BH^+_{(aq)} / B_{(aq)}$

❖ **Exploitation :**

1. Écrire l'équation de la réaction de La base B sur l'eau
2. Exprimer le taux d'avancement final τ de cette réaction en fonction du pH et de C
3. Comment varie τ en fonction du pH ?
4. Calculer τ de chaque solution, quelle est la base la plus forte (la base la plus soluble dans l'eau) ?
5. Compléter le tableau
6. comment varie τ lorsque la constante d'acidité K_A augmente ?

❖ **Interprétation :**

1. l'équation de la réaction de la base B sur l'eau : $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$
2. le taux d'avancement final τ de cette réaction en fonction du pH et de C
par définition : on a $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$, d'après le tableau d'avancement on a : $[HO^-]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V}$,
alors $x_f = [HO^-]_{\text{éq}} \cdot V$ et $C \cdot V - x_{maw} = 0$ (puisque l'eau est en excès) alors $x_{maw} = C \cdot V$
donc $\tau = \frac{[HO^-]_{\text{éq}} \cdot V}{C \cdot V}$, soit $\tau = \frac{[HO^-]_{\text{éq}}}{C}$, comme $K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}}$;
soit $[HO^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{10^{-pH}}$, D'où $\tau = \frac{K_e}{10^{-pH} \cdot C} = \frac{K_e \cdot 10^{pH}}{C}$
3. D'après la relation $\tau = \frac{K_e}{10^{-pH} \cdot C} = \frac{K_e \cdot 10^{pH}}{C}$, lorsque **pH augmente** , **τ augmente**
4. Pour la solution (S_1) : on a $\tau_1 = \frac{10^{-14} \cdot 10^{10,6}}{10^{-2}} = 3,98 \cdot 10^{-2}$, soit **$\tau_1 = 3,98 \%$**
Pour la solution (S_2) : on a $\tau_2 = \frac{10^{-14} \cdot 10^{11,4}}{10^{-2}} = 2,512 \cdot 10^{-1}$, soit **$\tau_2 = 25,12 \%$**
5. Tableau des mesures
6. Puisque **$\tau_2 > \tau_1$** alors la **base la plus forte** (la base la plus soluble dans l'eau) est **$CH_3NH_{2(aq)}$**
Lorsque K_A **augmente** , **τ diminue**

➤ **Conclusion :**

- Une base B_1 est **plus forte** qu'une base B_2 si , à concentration égale , le **taux d'avancement final** τ de sa réaction avec l'eau est **plus grand** $\tau_1 > \tau_2$
- À **concentration identique**, une base est d'autant **plus forte** que la **constante d'acidité** K_A du son couple **est plus petite** et que son **pK_A** est **plus grand** .

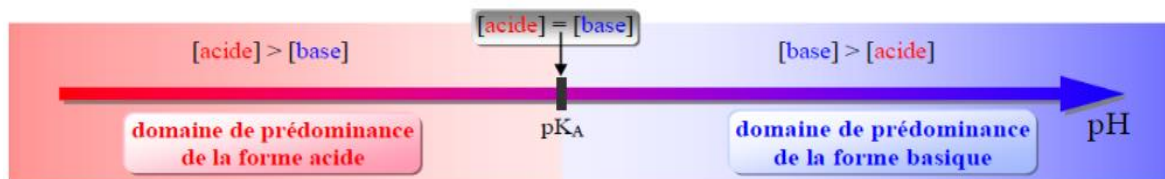
Base B ₁	Comparaison	Base B ₂	Base B ₁	comparaison	Base B ₁
τ_1	>	τ_2	pH ₁	>	pH ₂
$[H_3O^+]_1$	>	$[H_3O^+]_2$	K _{A1}	<	K _{A2}
$[H_3O^+]_1$	<	$[H_3O^+]_2$	pK _{A1}	>	pK _{A2}

IV. Domaines de prédominance et diagrammes de distribution :

1. Domaines de prédominance des espèces d'un couple acide / base

- Une espèce est **prédominante** devant une autre espèce si sa **concentration** dans la solution est **supérieure** à celle de cette autre espèce.
- Pour le couple A_(aq) / B_(aq) dans une solution aqueuse on a : $pH = pK_A + \log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$
- Cette relation permet de définir **trois cas** selon la valeur du pH :

- Si $pH < pK_A$, soit $pH - pK_A < 0$, alors $\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} < 0$, donc $\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} < 1$, d'où $[B]_{eq} < [A]_{eq}$:
Alors pour $pH < pK_A$, la forme acide A **prédomine** sur la forme basique B
- Si $pH = pK_A$, soit $pH - pK_A = 0$, alors $\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = 0$, donc $\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = 1$, d'où $[B]_{eq} = [A]_{eq}$:
l'acide A et sa base conjuguée B ont la même concentration, alors **aucune des deux forme prédomine** pour $pH = pK_A$.
- Si $pH > pK_A$, soit $pH - pK_A > 0$, alors $\log \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} > 0$, donc $\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} > 1$, d'où $[B]_{eq} > [A]_{eq}$:
Alors pour $pH > pK_A$, la forme basique B **est prédominante** devant la forme acide A



2. Diagramme de distribution

✚ Activité 5 : Diagramme de distribution d'un couple A / B

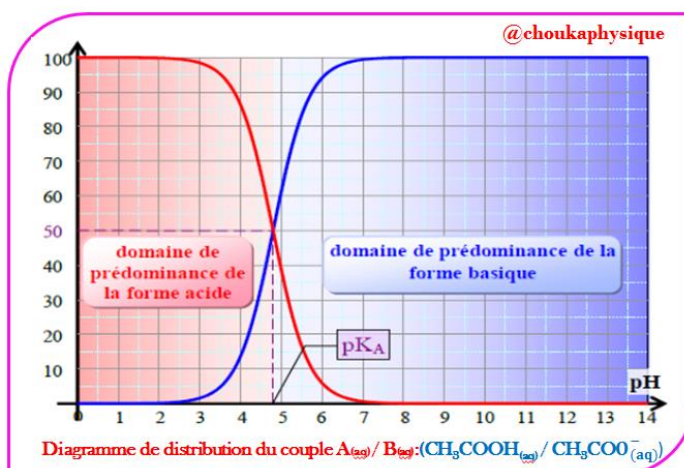
On considère une solution contenant l'acide A et sa base conjuguée B.

- On appelle pourcentage de l'acide A dans la solution, la grandeur : $\alpha(A) = \% A = \frac{[A]}{[A] + [B]} (\times 100\%)$
- On appelle pourcentage de la base B dans la solution, la grandeur : $\alpha(B) = \% B = \frac{[B]}{[A] + [B]} (\times 100\%)$

Le diagramme de distribution représente les variations des pourcentages d'acide A et de sa base conjuguée B en fonction du pH de la solution.

❖ Exploitation :

1. Déterminer l'expression $\alpha(A)$ en fonction de pH et pK_A
2. Dédire l'expression $\alpha(B)$
3. Calculer $\alpha(A)$ et $\alpha(B)$ en % si :
 - 3.1 pH = pK_A
 - 3.2 pH << pK_A (ou pH = 0)
 - 3.3 pH >> pK_A (ou pH = 14)



❖ Interprétation :

1. L'expression de α (A) en fonction de pH et pK_A :

On sait que $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] + [B]}$, alors $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] \left(1 + \frac{[B]}{[A]}\right)}$, donc $\alpha(A) = \frac{1}{\left(1 + \frac{[B]}{[A]}\right)}$, Or $K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]}$

, alors $\frac{[B]}{[A]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-pK_A}}{10^{-pH}}$, donc $\frac{[B]}{[A]} = 10^{pH-pK_A}$, d'où $\alpha(A) = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_A}}$

2. L'expression de α (B) en fonction de pH et pK_A :

$\alpha(B) = \frac{[B]}{[A] + [B]}$, alors $\alpha(A) = \frac{[B]}{[B] \left(1 + \frac{[A]}{[B]}\right)}$, comme $\frac{[B]}{[A]} = 10^{pK_A-pH}$ d'où $\alpha(B) = \frac{1}{1 + 10^{pK_A-pH}}$

3. Calculons α (A) et α (B) :

- Si $pH = pK_A$: $\alpha(A) = \frac{1}{1+1} = 0,5$, alors $\alpha(A) = 50\%$ et $\alpha(B) = 50\%$
- Si $pH = 0$: $\alpha(A) = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_A}} \approx 100\%$ puisque $10^{-pK_A} \rightarrow 0$ et $\alpha(B) = \frac{1}{1 + 10^{pK_A}} \approx 0\%$
- Si $pH = 14$: $\alpha(A) = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_A}} \approx 0\%$ et $\alpha(B) = \frac{1}{1 + 10^{pK_A-pH}} \approx 100\%$, puisque $10^{pK_A-pH} \rightarrow 0$

3. Application : Cas d'indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide / base noté en générale $HInd/Ind^-$ dont la forme acide $HInd$ et la forme basique Ind^- ont des couleurs différentes en solution.

❖ Exemple :

Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Zone de virage et Teinte sensible	Teinte de la forme basique
Hélianthine	rouge	[3,2 - 4,4]	jaune
Bleu de Bromothymol (BBT)	Jaune	[6,0 - 7,4]	Bleu
Phénolphtaléine	incolore	[8,2 - 10,0]	Rose violacé

- Équation de la réaction de $HInd$ avec l'eau est : $HInd_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ind^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
- Elle se caractérise par une constante d'acidité : $K_{Aind} = \frac{[Ind^-][H_3O^+]}{[HInd]}$,
alors $pK_{ind} = pH - \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$, D'où $pH - pK_{ind} = \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$

- La solution prend la teinte de la forme acide si : $[HInd] > 10 [Ind^-]$, alors $\frac{1}{10} > \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$
Soit $\log 10^{-1} > \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$, alors $-1 > pH - pK_{Aind}$, d'où $pH < pK_{Aind} - 1$
- La solution prend la teinte de la forme basique si : $[Ind^-] > 10 [HInd]$, alors $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10$
Soit $\log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} > \log 10$, alors $pH - pK_{ind} > 1$ d'où $pK_{Aind} + 1 < pH$
- Pour l'intervalle $pK_{Aind} - 1 < pH < pK_{Aind} + 1$, nommé zone de virage, dans laquelle les concentrations des deux espèces acide et basique sont du même ordre de grandeur, alors la solution prend une couleur intermédiaire porte le nom de teinte sensible de l'indicateur coloré (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique)



V. Dosage acido-basique :

1. Principe du dosage

1.1 Définition

Le dosage (ou titrage) consiste à déterminer la concentration inconnue d'une espèce chimique en solution appelée réactif titré, en la faisant réagir avec une espèce chimique en solution de concentration bien connue, appelée réactif titrant..

- les caractéristiques (les critères / les conditions) d'une réaction de dosage

La réaction de dosage doit être : totale, unique et rapide

- **Totale** : le réactif limitant doit être toujours **entièrement consommé**
- **Unique ou sélective** : le réactif titrant ne doit réagir qu'avec le réactif titré et non avec les autres espèces chimiques en solution
- **Rapide** : L'état final doit être atteint **dans une courte durée**

1. 2 L'équivalence et le réactif limitant.

- Au début et **avant l'équivalence**, le réactif titrant est **limitant** car il disparaît complètement dès qu'on l'introduit dans le bécher
- En continuant à ajouter le réactif titrant, le réactif titré se consomme progressivement jusqu'à sa **disparition complète**; à ce moment **l'équivalence est atteinte** et le mélange devient **stoechiométrique**. **À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont entièrement consommés**
- **Après l'équivalence**, le réactif limitant est le réactif titré
- Le volume ajouté de la solution titrante pour obtenir l'équivalence appelé **volume d'équivalence** noté V_E .

1. 3 Repérage du point d'équivalence

On peut repérer le point d'équivalence par l'une des méthodes suivantes :

➤ Dosage colorimétrique :

- Soit par **changement de la couleur du mélange réactionnel** (cas des réactions d'oxydoréduction)
- Soit par **changement de l'indicateur coloré** (cas des réactions acido-basiques)

➤ Dosage pH-métrique ou conductimétrique

- Soit en traçant **la courbe de la variation d'une grandeur physique** par suivi de son évolution en fonction **du volume versé de la solution titrante** (cas du titrage conductimétrique ou titrage pH-métrique)

2. Titrage pH-métrique : dosage d'un acide par une base

🔧 Activité 6 : Titrage l'acide éthanóïque par l'hydroxyde de sodium

On introduit dans un bécher, un volume $V_A = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration C_A .

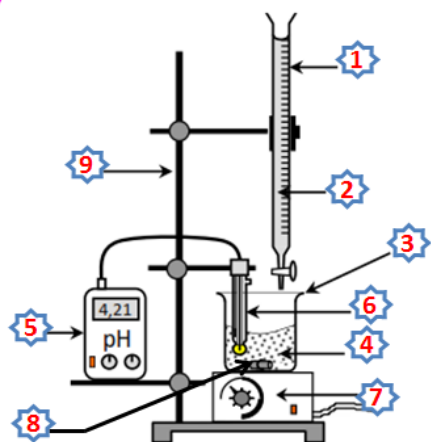
On ajoute progressivement, à l'aide d'une burette graduée, un volume V_B d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) de concentration $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

on mesure le pH du mélange après chaque ajout (addition). puis on trace la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume V_B de soude versé.

❖ Exploitation :

1. Mettre la légende sur le schéma du montage expérimental ci-contre en faisant apparaître les mots suivants : électrode de pH-mètre ; solution titrée ; barreau aimanté ; support ; burette graduée ; agitateur magnétique ; pH-mètre ; solution titrante ; bécher.
2. Écrire l'équation de la réaction du dosage
3. Dresser le tableau d'avancement de cette réaction
4. Commenter (lire, décrire et interpréter) le graphique $\text{pH} = f(V_B)$
5. Définir l'équivalence d'un dosage puis déterminer la relation d'équivalence
6. Le point E d'équivalence est un point d'inflexion pour la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ autour duquel la courbe est symétrique. comment peut-on déterminer graphiquement le point d'équivalence : ($V_{BE} = \dots$, $\text{pH}_E = \dots$)
7. En exploitant la relation d'équivalence, calculer la concentration C_A

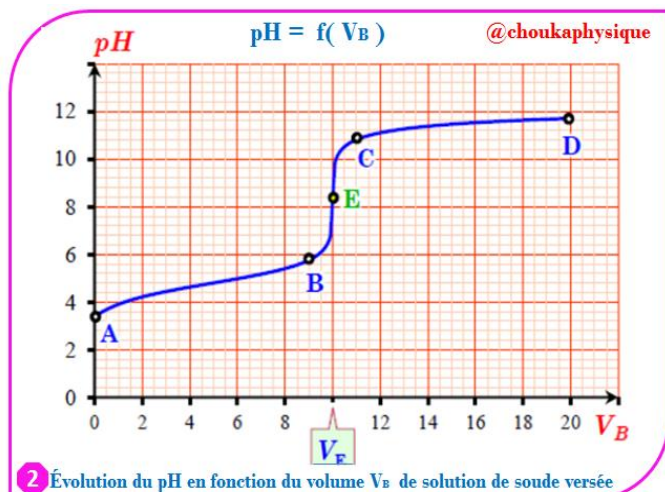
Titrage pH-métrique @choukaphysique



1 Dispositif permettant de suivre l'évolution du pH lors de l'addition d'une base à un acide

8. On peut utiliser un indicateur coloré pour déterminer le volume d'équivalence (V_{BE}) . lorsque sa couleur change brusquement à la teinte sensible ,on est à l'équivalence . mais comment choisir l'indicateur coloré approprié à chaque dosage ? .

On considère qu'un indicateur coloré convient pour un dosage si le pH_E du point d'équivalence est situé dans sa zone de virage D'après le tableau ci-dessous ; choisir , en justifiant votre réponse , l'indicateur coloré convenable pour l'équivalence dans ce dosage



9. Si le volume de soude versé $V_B < V_{BE}$.
montrer que : $pH = pK_A - \text{Log} \left(\frac{V_{BE}}{V_B} - 1 \right)$.
10. À la demi-équivalence $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$, montrer que $pH = pK_A$. puis déduire la valeur de pK_A du couple CH_3COOH / CH_3COO^-

Indicateur coloré	Hélianthine	(BBT)	Phénolphthaléine
Zone de virage	[3,2 - 4,4]	[6,0 - 7,4]	[8,2 - 10,0]

❖ Interprétation :

1. Les éléments du montage expérimental :

1. Burette graduée ; 2. Solution titrante ; 3. Bécher ; 4. Solution titrée ; 5. pH-mètre ;
6. Électrode de pH-mètre ; 7. Agitateur magnétique ; 8. Barreau aimanté ; 9. Support

2. L'équation de la réaction du dosage :

Les couples mis en jeu : $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$ et $H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$

L'équation bilan : $CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ (réaction totale : $\rightarrow$)

3. Le tableau d'avancement :

Équation de la réaction chimique		$CH_3COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
État initial	0	$C_A V_A$	$C_B V_B$	0	En excès
Au cours du dosage	X	$C_A V_A - X$	$C_B V_B - X$	X	En excès
À l'équivalence	X_E	$C_A V_A - X_E$	$C_B V_{BE} - X_E$	X_E	En excès

4. La courbe $pH = f(V_B)$ est une fonction croissante , elle fait apparaître trois parties :

- **Partie AB : $0 \leq V_B \leq 9 \text{ mL}$:** dans laquelle l'acide en excès (HO est le réactif limitant) et le pH augmente lentement avec l'addition de base HO^-
- **Partie BC : $9 < V_B < 11 \text{ mL}$:** qui correspond un saut de pH (une brusque variation de pH) , le coefficient directeur de la courbe passant par un maximum au point équivalent E ;
- **Partie CD : $11 \leq V_B$:** dans laquelle la base HO^- est en excès (le réactif titré CH_3COOH est totalement consommé)le pH augment progressivement et tend vers une valeur limite

5. À l'équivalence , le réactif titrant et le réactif titré sont totalement consommés , alors :

$$C_A V_A - X_E = 0 \text{ et } C_B V_{BE} - X_E = 0 , \text{ alors } X_E = C_A V_A \text{ et } X_E = C_B V_{BE} ,$$

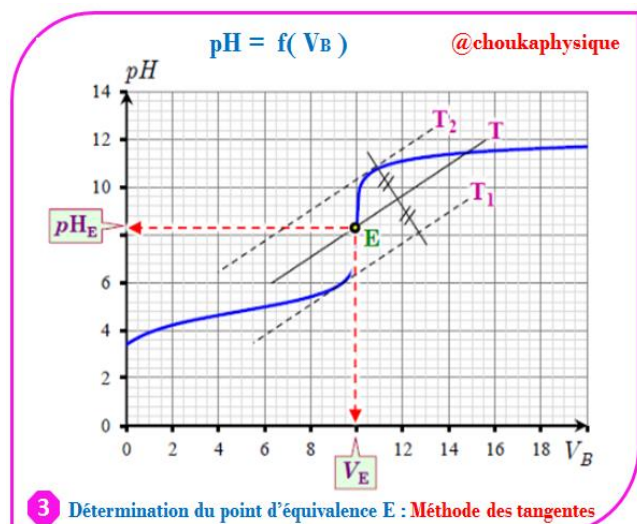
d'où $C_A V_A = C_B V_{BE}$ (relation d'équivalence) : (on dit que le mélange est stoechiométrique)

6. Détermination graphique du point d'équivalence :

- **Méthode 1 :** Utilisation de la courbe $pH = f(V_B)$
- **Méthode 2 :** utilisation de la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$

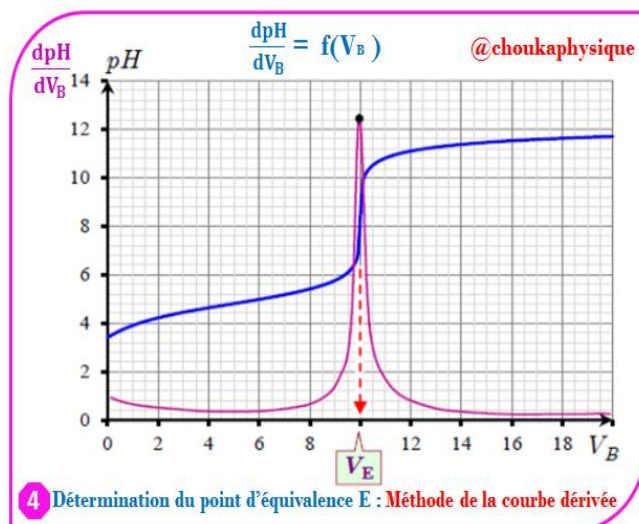
❖ Méthode 1 : Méthode des tangentes

- On trace , de part et d'autre du point d'équivalence E, deux tangentes (T_1) et (T_2) à la courbe $pH = f(V_B)$, parallèles entre elles .
- la droite (T) parallèle à ces deux tangentes et équidistante de ces dernières coupe la courbe au point d'équivalence E



❖ Méthode 2 : Méthode de la courbe dérivée

- Au point d'équivalence E , la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$ passe par un extremum , en ce point elle présente un pic vers le haut (dosage d'un acide par une base) ou vers le bas (dosage d'une base par un acide)
- Ce pic a pour abscisse $V_B = V_{BE}$



- D'après la courbe $pH = f(V_B)$: Le point d'équivalence est : E ($V_{BE} = 10 \text{ mL}$, $pH_E = 8,4$)

7. D'après la relation d'équivalence : on a $C_A V_A = C_B V_{BE}$, alors $C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A}$, AN $C_A = \frac{10^{-2} \cdot 10}{20}$

Donc : $C_A = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

8. l'indicateur coloré approprié pour repérer l'équivalence de ce dosage est **Phénolphthaléine** puisque $pH_E = 8,4 \in [8,2 - 10,0]$

9. Montrons que $pH = pK_A - \log\left(\frac{V_{BE}}{V_B} - 1\right)$ si $V_B < V_{BE}$:

- On sait que : $pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$,
- si $V_B < V_{BE}$, c'est -à-dire **avant l'équivalence**, on a $[CH_3COOH] = C_A V_A - X$ et $[CH_3COO^-] = X$ alors ; $pH = pK_A + \log \frac{X}{C_A V_A - X}$, soit $pH = pK_A - \log \frac{C_A V_A - X}{X}$, donc $pH = pK_A - \log\left(\frac{C_A V_A}{X} - 1\right)$
- **avant l'équivalent**, le réactif titrant HO^- est le réactif limitant, alors $C_B V_B - X = 0$, donc $X = C_B V_B$. Or $C_A V_A = C_B V_{BE}$ (d'après relation d'équivalence)
- d'où $pH = pK_A - \log\left(\frac{C_B V_{BE}}{C_B V_B} - 1\right)$, donc $pH = pK_A - \log\left(\frac{V_{BE}}{V_B} - 1\right)$

10. **À la demi-équivalence** on a $V_B = \frac{V_{BE}}{2}$, alors $pH = pK_A - \log(2 - 1)$, donc $pH = pK_A$ (c'est une autre méthode pour déterminer graphiquement le pK_A d'un couple)

- Donc d'après la courbe et à la demi-équivalence : on a $pK_A(CH_3COOH / CH_3COO^-) = pH = 4,8$