SA1 : EQUILIBRES ACIDE-BASE

Contexte :

- Comment expliquer l'acidité ou la basicité des produits du quotidien (leur efficacité) ?
- Qu'est ce que le pH d'une solution corps humain, piscine, le sol ?
- Comment est fixée sa valeur ?
- Comment la mesurer ?

Table des matières

1 Couples acido-basique de Brönsted : réactions acido-basique 3
1.1 Acide, base, ampholyte, polybase . . . 3
1.2 Réactions acide-base . . . 4

2 Ionisation de l'eau-pH (Solvant amphotère) 4
2.1 Autoprotolyse de l'eau . . . 4
2.2 Définition du pH . . . 5

3 Force des acides et des bases en solution aqueuse 5
3.1 Constante d'acidité . . . 5
3.2 Cas de l'eau . . . 6
3.3 Quelle est la force d'un acide . . . 6
3.4 Quelle est la force d'une base . . . 6
3.5 Présentation de l'échelle d'acidité . . . 7
3.6 Quelques noms à connaitre . . . 7

4 Distribution des espèces suivant le pH 7
4.1 Diagramme de prédominance . . . 8
4.2 Diagramme de distribution . . . 9
4.2.1 cas du monoacide - acide acétique . . . 9
4.2.2 cas du diacide - acide oxalique . . . 10

5 Réactions entre acides et bases 12
5.1 Comment déterminer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base ? . . . 12
5.2 Comment prévoir le caractère favorisé ou non d'une réaction ? règle du gamma . . . 13
5.3 Méthode de la réaction prépondérante (R.P.) - détermination théorique d'une concentration 14

6 Solution tampon 16

7 Détermination expérimentale d'une concentration. 16
7.1 Comment fonctionne un pH-mètre . . . 16
7.2 Que se passe-t-il lors d'un dosage. Notion d'équivalence . . . 17
7.3 Exploitation d'une courbe ph-métrique . . . 17
7.4 Différentes allures des courbes ph-métrique : cas d'un polyacide . . . 19

Ce qu'il faut connaitre :

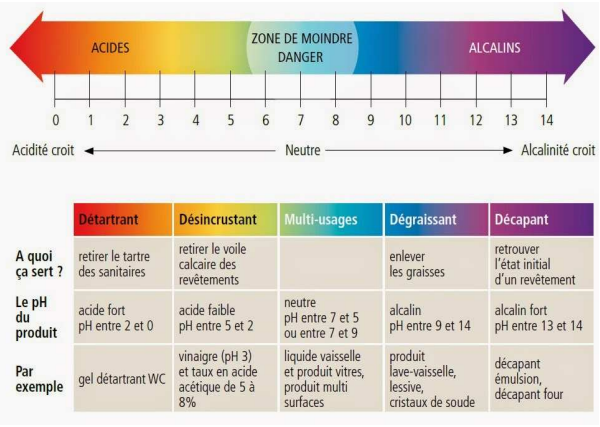
- Les propriétés acido-basiques du solvant eau
- La définition du pH
- Les définitions d'un acide fort ou faible, d'une base forte ou faible
- Les exemples usuels d'acides et de bases et leur nature (forte ou faible)
- La définition de la constante d'acidité d'un couple acido-basique

Ce qu'il faut savoir faire :

- Identifier le caractère acido-basique d'une réaction .
- Ecrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH) et des observations expérimentales.
- Utiliser des tables pour extraire des données thermodynamiques pertinentes pour étudier un système en solution aqueuse.
- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre sur une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes themodynamiques sont connues.
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état idéal, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture des courbes de distribution et de diagramme de prédominance (et réciproquement).
- Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.

pH	Nature	Exemples
1	Hyper Acide	HCl dilué 100 fois
2		Suc gastrique
2,3		Jus de citron
2,5		Vinaigre, coca
4	Acide	Jus de raisin, de tomate
4,5		Bière
5		Café
5,5		Eau de Perrier, thé
6		Urine
6,5		Lait
7	Neutre	Eau pure à 25°C
		Salive de 6,5 à 7,4
7,4		Sang à 37°C
8		Aspirine
8,5		Eau de mer
10	Basique	Eau savonneuse
11		Eau de chaux
11,5		Ammoniaque
12		Eau de Javel
12,5		Hydroxyde de calcium
13		Soude à 4g/l
14	Hyper Basique	Hydroxyde de sodium

FIGURE 1 – les produits d'entretien.



	Détartrant	Désincrustant	Multi-usages	Dégraissant	Décapant
A quoi ça sert ?	retirer le tartre des sanitaires	retirer le voile calcaire des revêtements		enlever les graisses	retrouver l'état initial d'un revêtement
Le pH du produit	acide fort pH entre 2 et 0	acide faible pH entre 5 et 2	neutre pH entre 7 et 5 ou entre 7 et 9	alcalin pH entre 9 et 14	alcalin fort pH entre 13 et 14
Par exemple	gel détartrant WC	vinaigre (pH 3) et taux en acide acétique de 5 à 8%	liquide vaisselle et produit vitres, produit multi surfaces	produit lave-vaisselle, lessive, cristaux de soude	décapant émulsion, décapant four

FIGURE 2 – Le pH au quotidien.

FIGURE 3 – Contrôle du pH d'une piscine.

FIGURE 4 – Contrôle qualité en laboratoire.

FIGURE 5 – hortensia bleu - pH du sol entre 4 et 5. FIGURE 6 – hortensia rose - pH du sol entre 6 et 7.

1 Couples acido-basique de Brönsted : réactions acido-basique

1.1 Acide, base, ampholyte, polybase

Définition : acide - base

- Une espèce chimique possédant une liaison $X-H$ polarisée (X étant plus électronégatif que H) est capable de céder un proton . Elle est appelée **acide** et est notée AH. exemple : NH_4^+
- Une espèce chimique possédant un doublet non liant est capable de capter un proton H^+. Elle est appelée **base** et est notée A^-. exemple : NH_3
- À tout acide AH correspond une base A^- dite conjuguée (et réciproquement). L'ensemble des deux composés constitué un **couple acido-basique** noté AH/A^-. Une demi-équation acido-basique traduit l'échange formel de proton entre les deux :$AH = A^- + H^+$ exemple : $NH_4^+ = NH_3 + H^+$

Définition : ampholyte

Un ampholyte est une substance à la fois acide et base.

- exemple 1 : l'eau

$H_2O = H^+ + OH^-(ionhydroxyde)$ couple $\underline{H_2O}/OH^-$
$H_2O + H^+ = H_3O^+(ionoxonium)$ couple $H_3O^+/\underline{H_2O}$

- exemple 2 : l'ammoniac
  $NH_3 = H^+ + NH_2^-$ couple $\underline{NH_3}/NH_2^-$
  $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ couple $NH_4^+/\underline{NH_3}$

1.2 Réactions acide-base

DANS AUCUN SOLVANT, IL N'EXISTE UN PROTON LIBRE.

Définition : réaction acide-base

L'acide ne peut libérer de proton que s'il rencontre une base

$$acide_1 + base_2 = base_1 + acide_2$$

Il s'agit d'un échange de proton.

Remarque :

— Solution aqueuse d'acide :

$$\begin{array}{ccccccc} AH & + & H_2O & = & A^- & + & H_3O^+ \\ acide_1 & & base_2 & = & base_1 & + & acide_2 \end{array}$$

— Solution aqueuse de base :

$$\begin{array}{ccccccc} B & + & H_2O & = & BH^+ & + & OH^- \\ base_1 & & acide_2 & = & acide_1 & + & base_2 \end{array}$$

Remarque :

$NaOH$ n'est pas une base, mais un sel, c'est un solide ionique.

$$NaOH_{(s)} \xrightarrow{eau} Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

est une réaction de dissolution et non un échange de proton.
Na^+ est un ion spectateur et OH^- est une base.

Remarque :

Le rôle du solvant est fondamental. L'acide (respectivement la base) ne perd (ne gagne) un proton que parce que le solvant est une base (un acide).

2 Ionisation de l'eau-pH (Solvant amphotère)

2.1 Autoprotolyse de l'eau

Définition : Autoprotolyse de l'eau et produit ionique

L'autoprotolyse de l'eau est une réaction d'équation bilan :

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

La constante d'équilibre de cette réaction est $K_e = [H_3O^+]_{eq}[OH^-]_{eq}$ (Loi d'action de masse)
K_e est le **produit ionique de l'eau**, il est fonction de T uniquement.

$$K_e = 10^{-14} \quad quand\ T = 25°C$$

Remarque :

- Les concentrations doivent être exprimées en $mol.L^{-1}$
- $K_e = 0,12.10^{-14}$ à $0°C$.

2.2 Définition du pH

Définition : pH

Le potentiel hydrogène (noté pH) est défini par $pH = -log_{10}(H_3O^+)$. En solution très dilué :

$$pH = -log_{10}\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$$

où $c^\circ = 1\ mol.L^{-1}$ est la concentration de référence appelée concentration standard

On pourra écrire $pH = -log_{10}[H_3O^+]$ et $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ à condition d'exprimer $[H_3O^+]$ en $mol.L^{-1}$.

Question 1 : A l'aide du produit ionique de l'eau, montrer que :

- eau pure : $[H_3O^+] = [OH^-] \Longrightarrow pH = 7$
- solution acide : $[H_3O^+] > [OH^-] \Longrightarrow pH < 7$
- solution basique : $[H_3O^+] < [OH^-] \Longrightarrow pH > 7$

3 Force des acides et des bases en solution aqueuse

3.1 Constante d'acidité

Définition : constante d'acidité

On appelle constante d'acidité d'un couple AH/A^- la constante d'équilibre de la réaction :

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$$

La condition d'équilibre s'écrit pour les solutions diluées :

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} \quad avec\ (H_2O) = 1$$

On définit aussi $pK_a = -log_{10}K_a$ et $K_a = 10^{-pK_a}$

3.2 Cas de l'eau

Calcul de K_A pour $T = 25°C$
Pour H_3O^+/H_2O : $H_3O^+_{acide} + H_2O = H_2O_{base} + H_3O^+$
$K_A = \dfrac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} = 1$ soit $pK_A = 0$.

Pour H_2O/OH^- : $H_2O_{acide} + H_2O = OH^-_{base} + H_3O^+$
$K_A = [H_3O^+]_{eq}[OH^-]_{eq} = K_e = 10^{-14}$ soit $pK_A = 14$.

couple de l'eau

L'eau est une espèce amphotère qui intervient dans deux couples acido-basiques :
le couple H_3O^+/H_2O dont le $pK_a = 0$ et le couple H_2O/OH^- dont le $pK_a = 14,0$.

3.3 Quelle est la force d'un acide

Par définition **la force d'un acide est son pouvoir de dissociation**. Plus le K_a est grand (pK_a petit), plus la réaction de l'acide sur l'eau est thermodynamiquement favorisée dans le sens direct et plus l'acide est dissocié. Autrement dit, plus pK_a est faible, plus la force de l'acide est élevée.

Dans le cas où l'**acide** n'est que **partiellement dissocié**, on parle d'**acide faible**.

Dans le cas contraire où la réaction de l'acide avec l'eau est très favorisée, l'acide peut être considéré comme totalement dissocié :

$$AH_{(aq)} + H_2O_l \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}.$$

On parle dans ce cas d'**acide fort** et sa **base** conjuguée, ne captant pas de proton, est dite **indifférente**.

Remarque :

Un acide fort dans l'eau ne peut exister. Il donne H_3O^+. C'est l'acide le plus fort que l'on puisse trouver dans l'eau. L'eau nivelle les acides forts.

3.4 Quelle est la force d'une base

Par définition la **force d'une base est son pouvoir à se protoner**. Étudions la réaction d'une base dans l'eau :

$$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} = AH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}.$$

À l'équilibre chimique on a : $K = \dfrac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = \dfrac{[AH]}{[A^-][H_3O^+]}[H_3O^+][OH^-] = \dfrac{K_e}{K_a}$. Ainsi, plus le K_a est petit (pK_a grand), plus la constante d'équilibre K est grande, plus la réaction de la base sur l'eau est thermodynamiquement favorisée dans le sens direct et plus la base est protonée. Autrement dit, plus pK_a est élevé, plus la force de la base est élevée.

Dans le cas où la **base** n'est que **partiellement protonée**, on parle de **base faible**.

Dans le cas contraire où la réaction de la base avec l'eau est très favorisée, la base peut être considérée comme totalement protonée :

$$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow AH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}.$$

On parle dans ce cas de **base forte** et son **acide** conjugué, ne cédant pas de proton, est dit **indifférent**.

Remarque :

Une base forte dans l'eau ne peut exister. Elle donne OH^-. C'est la base la plus forte que l'on puisse trouver dans l'eau. L'eau nivelle les bases fortes.

3.5 Présentation de l'échelle d'acidité

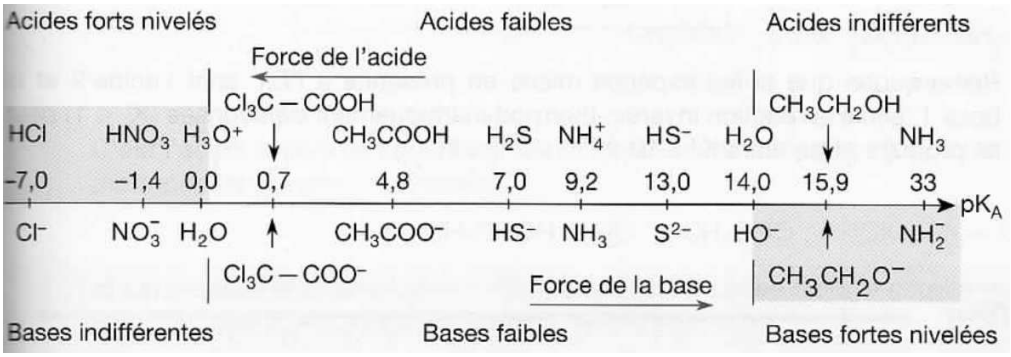


FIGURE 7 – echelle des pK_a.

Les espèces grisées ne peuvent pas exister dans l'eau. Pour déterminer leur pK_A, il a fallu changer de solvant (protique : L'acide chlorhydrique pour les acides forts et l'ammoniac pour les bases fortes).

Tout acide AH dont le pK_a est inférieur au $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$ est considéré comme fort, c'est-à-dire comme totalement dissocié dans l'eau. À l'inverse, toute base A^- dont le pK_a est supérieur au $pK_a(H_2O/OH^-) = 14,0$ est considérée comme forte, c'est-à-dire comme totalement protonée dans l'eau.

Remarque :

L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau et l'ion hydroxyde OH^- la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

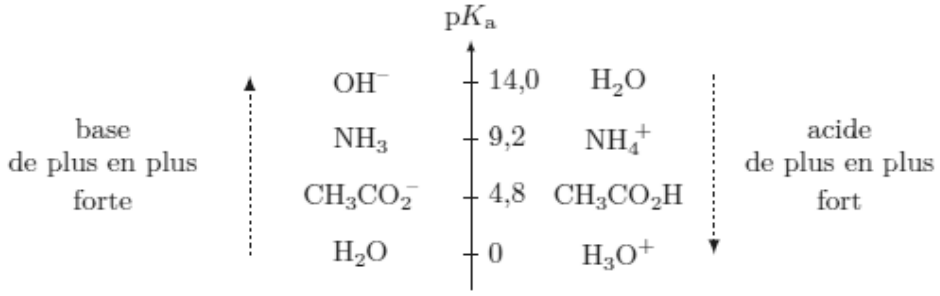


FIGURE 8 – échelle des pK_a.

3.6 Quelques noms à connaitre

Nom	Formule	Nature	Exemple
Acide chlorhydrique	HCl	Acide fort	Détartrant
Acide sulfurique	H_2SO_4	Diacide (1re acidité forte)	Pluies acides
Acide nitrique	HNO_3	Acide fort	Pluies acides
Acide phosphorique	H_3PO_4	Triacide faible	Boisson au cola
Acide éthanoïque	CH_3CO_2H	Acide faible	Vinaigre
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	Acide et base faible	Eau déminéralisée
Ammoniac	NH_3	Base faible	Déboucheur
Soude caustique	$NaOH$	sel libère une base forte	Déboucheur

4 Distribution des espèces suivant le pH

Quelles informations peut-on déduire de la connaissance du pH et du $pK_a(AH/A^-)$?

Question 2 : A partir de la définition du K_a, démontrer la relation de Henderson $pH = pK_a + log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$.

4.1 Diagramme de prédominance

Démonstration 1 : Frontières de majorité et de prédominance.

1. On dit que AH **prédomine** sur A^- si $[AH] > [A^-]$. Pour quel domaine de pH en est-il ainsi ?

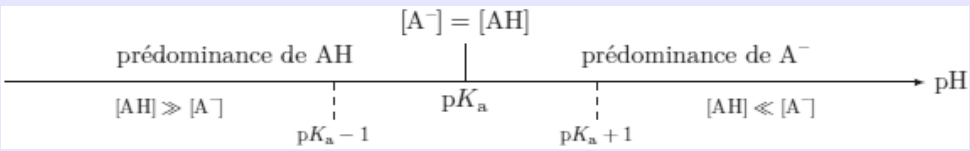
2. On dit que AH est **majoritaire** devant A^- si $\frac{[AH]}{10} > [A^-]$. Pour quel domaine de pH en est-il ainsi ?

   Dans ce cas, $[A^-]$ est couramment considérée comme négligeable devant $[AH]$. Cette approximation est d'autant plus légitime que l'on a déjà fait une approximation en assimilant activité et concentration.

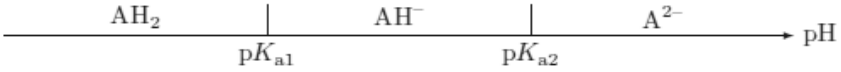
Ces conclusions peuvent se résumer sous la forme d'un diagramme : le diagramme de prédominance.

Définition : Diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance pour un couple AH/A^- est un axe gradué en pH, sur lequel on reporte le domaine de prédominance de chacune des espèces constitutives du couple et présentes au sein d'une solution à l'équilibre chimique (acide à gauche et base à droite).



Tout ce qui précède est généralisable au cas d'un polyacide ou d'une polybase. Considérons par exemple le cas d'un diacide (AH_2). Pour chaque couple AH_2/AH^- et AH^-/A^{2-}, le raisonnement ci-dessus est valable. Les différents diagrammes peuvent être regroupés en un seul faisant apparaître les pK_a des différents couples. exo1



Méthode 1 : Tracer et exploiter un diagramme de prédominance

- Identifier le couple acide/base étudié.
- Tracer un axe horizontal de pH en plaçant la frontière à pK_a.
- Placer le domaine de prédominance de l'acide (la base) pour $pH < pK_a$ ($pH > pK_a$).
- Placer le point correspondant à la valeur du pH de la solution à l'équilibre.
- En déduire l'espèce prédominante. Si elle est majoritaire, on pourra négliger les autres espèces.

Question 3 : On considère le couple CH_3COOH/CH_3COO^- de $pK_a = 4,8$. Initialement $C = [CH_3COOH]_0 = 10^{-1}\ mol.L^{-1}$. Sans connaitre les autres constituants de la solution, si $pH = 2,6$, quelles sont les concentrations $[CH_3COOH]$ et $[CH_3COO^-]$?

4.2 Diagramme de distribution

Les diagrammes de prédominance permettent de négliger des espèces quand l'une d'entre elles est majoritaire. **Mais si le pH est proche d'un des pK_a, comment faire pour déterminer toutes les concentrations ?**

En écrivant les équations de conservation de la matière et des constantes d'équilibres, on exprimera les concentrations directement en fonction du pH.

Définition : Diagramme de distribution

Un diagramme de distribution pour un acide est un graphique donnant le titre molaire (ou la concentration) de chacune des formes possibles de l'acide en fonction du pH de la solution à l'équilibre chimique.

4.2.1 cas du monoacide - acide acétique

On considère l'acide acétique, noté AH introduit initialement en concentration C. $pK_a(AH/A^-) = 4,8$.

Question 4 : Ecrire l'équation de conservation de la matière pour AH et la loi d'action de masse(constante d'équilibre)

Question 5 : En déduire l'expression des coefficients de distribution $x(AH) = [AH]/C$ et $x(A^-) = [A^-]/C$ en fonction de $h = [H_3O^+]$

Pour ce monoacide, le diagramme comporte deux courbes correspondant chacune à une des espèces du couple. Nous retrouvons :

- la frontière entre les domaines de prédominance des deux espèces : $pH = pK_a$ lorsque $[AH] = [A^-]$, à l'intersection des courbes de distribution des deux espèces du couple ;
- une zone de prédominance pour chaque espèce, lorsque son titre massique est supérieur à celui de l'autre.
- une zone de majorité pour chaque espèce. Quand $[AH]/10 = [A^-]$, alors $pH = pK_a - 1$

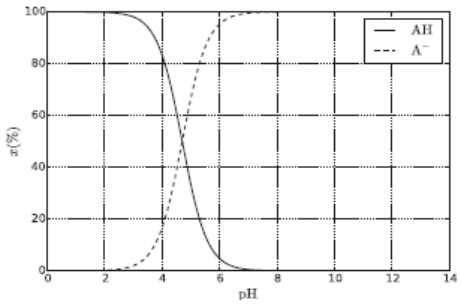


FIGURE 9 – Acide éthanoïque.

4.2.2 cas du diacide - acide oxalique

Soit l'acide oxalique H_2A introduit en concentration $C = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

Démonstration 2 :

1. Déterminer graphiquement $pK_{a1}(H_2A/HA^-)$ et $pK_{a2}(HA^-/A^{2-})$

2. Ecrire l'équation de conservation de la matière pour H_2A et les deux lois d'action de masse (constante d'équilibre).

3. En déduire l'expression des coefficients de distribution $x(H_2A) = [H_2A]/C$, $x(HA^-) = [HA^-]/C$ et $x(A^{2-}) = [A^{2-}]/C$ en fonction de $h = [H_3O^+]$

Pour ce diacide, le diagramme comporte trois courbes :

• la courbe la plus à gauche correspond à l'espèce acide H_2A du couple H_2A/HA^- ;

• la courbe la plus à droite correspond à l'espèce basique A^{2-} du couple HA^-/A^{2-} ;

• la courbe du milieu correspond à l'espèce amphotère HA^-, à la fois espèce basique du couple H_2A/HA^- et espèce acide du couple HA^-/A^{2-}.

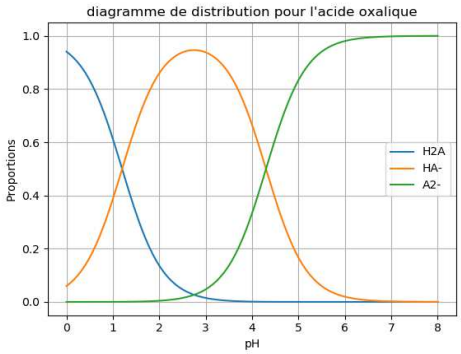


FIGURE 10 – Acide oxalique.

```python
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

pKa1,pka2=1.,4.3
pH=np.linspace(0,8,100)

# proportion de H2A
xH2A=1/(1+10**(-pKa1+pH)+10**(-pKa1-pKa2+2*pH))
# proportion de HA-
xHA=10**(-pKa1+pH)/(1+10**(-pKa1+pH)+10**(-pKa1-pKa2+2*pH))
# proportion de A2-
xA=10**(-pKa1-pKa2+2*pH)/(1+10**(-pKa1+pH)+10**(-pKa1-pKa2+2*pH))

plt.figure()
plt.plot(pH,xH2A,label='H2A')
plt.plot(pH,xHA,label='HA-')
plt.plot(pH,xA,label='A2-')
plt.grid()
plt.xlabel("pH")
plt.ylabel("Proportions")
plt.title("diagramme de distribution pour l'acide oxalique")
plt.legend()
plt.show()
```

Question 6 : Associer les courbes aux différentes espèces grâce au diagramme de prédominance.

Méthode 2 : Exploiter un diagramme de distribution

- Identifier l'espèce associée à chacune des courbes (à l'aide du diagramme de prédominance).
- Déterminer la valeur du pK_a d'un couple en lisant l'abscisse de l'intersection des deux courbes de distribution du couple étudié.
- Déterminer la concentration (ou le pourcentage) des espèces pour une valeur de pH.

Remarque : En manque d'équation ? exo2

Si vous recherchez une équation supplémentaire entre les concentrations des différentes espèces mises en jeu dans le système étudié, il est possible d'écrire l'équation traduisant **l'électroneutralité** de la solution (égalité des concentrations des charges positives et négatives). Par exemple :

- si chaque ion n'est porteur que d'une seule charge : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$;
- si certains ions sont porteurs de plusieurs charges : $2[A^{2-}] + [A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$.

Ces équations ne sont valables qu'en l'absence d'autres espèces introduites en solution.

5 Réactions entre acides et bases

5.1 Comment déterminer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base ?

Lorsqu'on met en présence l'espèce acide d'un couple AH/A^- et l'espèce basique d'un couple BH/B^-, le réactif acide AH cède un proton au réactif basique B^- selon l'équation bilan (de constante d'équilibre K) :

$$AH + B^- = A^- + BH$$

Démonstration 3 : Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de $K_{a1}(AH/A^-)$ et $K_{a2}(BH/B^-)$

Méthode 3 : Écrire et déterminer la constante d'une réaction acido-basique

- Identifier le réactif acide AH et le couple AH/A^- dont il fait partie.
- Identifier le réactif basique B^- et le couple BH/B^- dont il fait partie.
- Écrire l'équation bilan de la réaction $AH + B^- = A^- + BH$.
- Écrire la loi de l'équilibre chimique : $K = Q_e$.
- Introduire $[H_3O^+]$ (une réaction acide-base est un échange de proton) au numérateur et au dénominateur pour identifier les expressions des constantes d'acidité des couples :

$$K = \frac{K_{a1}(AH/A^-)}{K_{a2}(BH/B^-)}$$

Remarque : On peut aussi procéder par combinaison linéaire d'équations exo3

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+ \quad (1) \quad K_{a1}$$
$$BH + H_2O = B^- + H_3O^+ \quad (2) \quad K_{a2}$$
$$AH + B^- = A^- + BH \quad (3) = (1) - (2) \quad K = K_{a1}/K_{a2}$$

ou

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+ \quad (1) \quad K_{a1}$$
$$B^- + H_3O^+ = BH + H_2O \quad (2) \quad 1/K_{a2}$$
$$AH + B^- = A^- + BH \quad (3) = (1) + (2) \quad K = K_{a1}/K_{a2}$$

si

$$(3) = 2 * (1) + (2) \quad K = K_{a1}^2 K_{a2}$$

Remarque :

- Un écart de pK_a supérieur à 4 unités suffit en général pour pouvoir considérer une réaction comme quantitative (totale) avec $K > 10^4$.
- si $K < 10^{-4}$, on pourrait considérer la réaction comme faiblement avancée. Mais, il faut se méfier car en fonction des concentrations initiales, l'avancement peut être important (cf loi dilution d'Ostwald). **On évitera donc de faire ce genre d'hypothèse.**

5.2 Comment prévoir le caractère favorisé ou non d'une réaction ? règle du gamma

Nous avons vu que la valeur de la constante d'équilibre K nous renseigne sur le caractère thermodynamiquement favorisé dans le sens direct ($K > 1$) ou non ($K < 1$) de la réaction.

K pouvant s'exprimer en fonction de la différence des pK_a des deux couples intervenant dans la réaction, ce critère peut se décliner de deux autres manières en utilisant l'échelle de pK_a ou le diagramme de prédominance. Ceci est exposé dans l'en-cadré suivant.

Méthode 4 : Prévoir le caractère favorisé ou non d'une réaction - règle du gamma

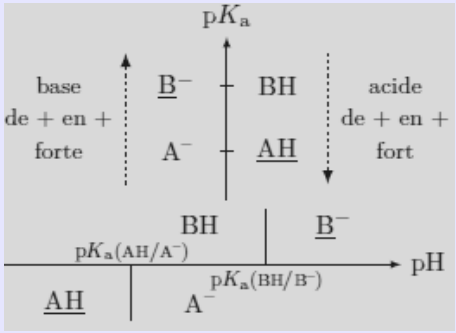
Soient l'acide AH du couple AH/A^- et la base B^- du couple BH/B^-.

Premier cas : $pKa(BH/B^-) > pKa(AH/A^-)$:

La réaction entre AH et B^- est favorisée thermodynamiquement (K >1).

Elle est d'autant plus favorisée que :

- la différence $pK_a(BH/B^-) - pK_a(AH/A^-)$ est grande,
- l'acide et la base sont forts,
- leurs domaines disjoints sont éloignés. (traduisant l'incompatibilité de AH et B^-)
- répond à la règle du gamma

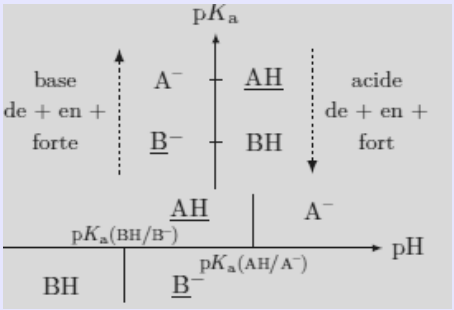


Deuxième cas : $pK_a(BH/B^-) < pK_a(AH/A^-)$:

La réaction entre AH et B^- est défavorisée thermodynamiquement (K <1).

Elle est d'autant plus défavorisée que :

- la différence $pK_a(AH/A^-) - pK_a(BH/B^-)$ est grande,
- l'acide et la base sont faibles,
- la zone commune à leurs domaines est grande. (traduisant la compatibilité de AH et B^-)
- ne répond pas à la règle du gamma



5.3 Méthode de la réaction prépondérante (R.P.) - détermination théorique d'une concentration

Quand un grand nombre d'acides ou de bases sont mélangés, on utilise la méthode de la **R.P.** pour déterminer les concentrations.

Méthode 5 : Méthode de la R.P.

- Faire le recensement des espèces sur une échelle verticale des pK_a. On placera tous les couples en soulignant les espèces présentes. Les 2 couples de l'eau seront toujours présents en solution aqueuse. Les acides forts sont recensés sous la forme $[H_3O^+]$. Les bases fortes sont recensées sous la forme OH^-
- On effectue successivement toutes les **réactions prépondérantes quantitatives** (**R.P.Q.**) de constante $K > 1$, par ordre décroissant des constantes d'équilibre. On fera donc toujours réagir la base la plus forte (la plus haute dans le recensement) avec l'acide le plus fort (le plus bas dans le recensement). On abouti alors à un système plus simple appelé système équivalent.
- Puis on effectue la première **réaction prépondérante principale** (**R.P.P.**) de constante $K \leqslant 1$. On parle aussi d'équilibre de contrôle. C'est cette réaction qui fixe les concentrations que l'on calcule en appliquant la loi d'action de masse (**L.A.M.**).

Remarque :

Pour décrire les R.P.Q. et la R.P.P., on réalisera des tableaux d'avancement. Il remplace les équations de conservation de la matière et celle d'électroneutralité.

Question 7 : Calculer le pH d'une solution d'acide (**fort**) chlorhydrique HCl à $C = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

Question 8 : Calculer le pH d'une solution d'acide (**faible**) formique $HCOOH$ à $C = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ puis $C = 10^{-1}\ mol.L^{-1}$ avec un $pK_a = 3,8$. Commentaires.

On constate donc qu'il est difficile de faire des hypothèses quant à l'avancement de la réaction. On n'en fera donc pas.

Question 9 : Calculer le pH d'un mélange de Henderson : mélange d'un acide NH_4^+ de concentration $c_a = 2.10^{-2}\ mol.L^{-1}$ et de sa base conjuguée NH_3 de concentration $c_b = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$. $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

exo 4,5

6 Solution tampon

Définition :

Une solution présente un effet tampon si son pH varie peu :

- Par ajout de petites quantités d'acide fort ou de base forte
- Par dilution modérée

Remarque : Comment fabriquer une solution tampon ?

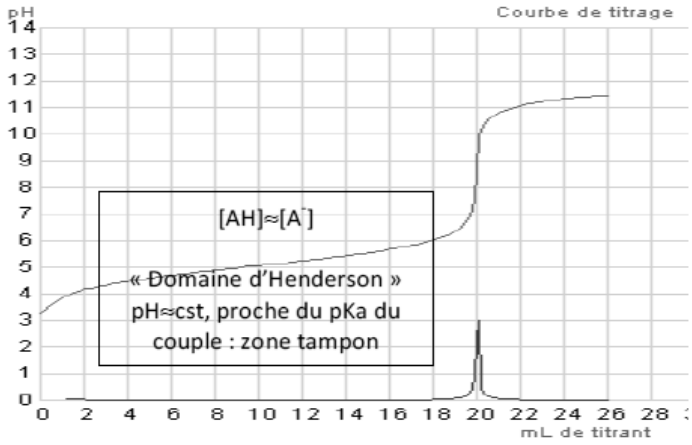
- Méthode 1 : Mélanger directement un acide faible AH et sa base faible conjuguée A^- en concentrations **importantes** (permet que le pH varie peu par dilution) et **proches** (permet que le pH varie peu par ajout de base ou d'acide).
- Méthode 2 : A une solution concentrée d'acide faible AH, ajouter suffisamment de base forte pour transformer environ la moitié de AH en A^- (selon la réaction d'équation $AH + HO^- = A^- + H_2O$). On obtient alors une solution contenant AH et A^- en concentrations importantes et proches. C'est bien une solution tampon.

  on peut faire de même entre une base faible et un acide fort.

  On a alors d'après la relation d'Henderson $pH = pK_a + log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \simeq pK_a$.

Remarque : Illustration de la faible variation du pH dans la zone de Henderson. exo 6

Durant le titrage de AH par une base forte lorsque l'on atteint la moitié du titrage, on voit bien que le pH varie très peu dans cette zone, illustrant le pouvoir tampon de la solution.



7 Détermination expérimentale d'une concentration.

Cette méthode est utilisée en analyse et contrôle qualité.

7.1 Comment fonctionne un pH-mètre

Définition : pH-mètre

Un pH-mètre est un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre (dont le potentiel dépend du pH de la solution) et une électrode de référence dont le potentiel est fixe (par exemple l'électrode au calomel saturée ECS) plongeant dans la solution étudiée. Cette tension est convertie en valeur de pH (après étalonnage). Il est ainsi possible de suivre l'évolution du pH d'une solution au cours d'un dosage.

7.2 Que se passe-t-il lors d'un dosage. Notion d'équivalence

Étudions une réaction de dosage du type $AH + B^- = A^- + BH$. Une telle réaction doit être quantitative, donc avoir une constante d'équilibre $K >> 1$.

Plaçons-nous dans le cas où on souhaite doser un volume v_a d'acide AH (le titré) de concentration c_a indéterminée par une base B^- (le titrant) de concentration c_b connue.

Dans le tableau d'avancement suivant, $c_a v_a$ représente la quantité d'acide dosé et $c_b v$ la quantité de titrant apportée au cours du dosage lorsqu'un volume v a été versé. ξ_e est l'avancement (en mol) de la réaction à l'équilibre au cours du dosage.

Lors du dosage l'acide est progressivement dilué. **On fera donc un tableau d'avancement en quantité de matière (mol)**.

(en *mol*)	AH	+	B^-	=	A^-	+	BH
état initial	$c_a v_a$		$c_b v$		0		0
état final	$c_a v_a - \xi_e$		$c_b v - \xi_e$		ξ_e		ξ_e
avant l'équivalence	$c_a v_a - c_b v$		$\simeq 0$		$c_b v$		$c_b v$
à l'équivalence	$\simeq 0$		$\simeq 0$		$c_a v_a = c_b v_{eq}$		$c_a v_a = c_b v_{eq}$
après l'équivalence	$\simeq 0$		$c_b v - c_a v_a$		$c_a v_a$		$c_a v_a$

Définition : équivalence

À l'équivalence, le réactif titrant est versé en quantité juste suffisante pour consommer tout le réactif titré : les quantités de matière des réactifs titrant et titré sont donc apportées dans les proportions **stoechiométriques**. On dit aussi qu'à l'équivalence on change de réactif limitant :

- avant l'équivalence, le titrant est le réactif limitant ;
- après l'équivalence, le titré est le réactif limitant.

7.3 Exploitation d'une courbe ph-métrique

Étudions le cas d'un dosage réalisé en laboratoire afin de vérifier l'information d'une étiquette de détartrant pour WC indiquant $6,75\ g$ d'acide chlorhydrique (HCl) pour $100\ g$ de solution.

Lors de la fabrication industrielle du détartrant, l'acide chlorhydrique (qui est un acide fort) a réagi totalement avec l'eau. La solution contient donc des ions chlorure Cl^- et des ions oxonium H_3O^+.

Nous avons réalisé le dosage des ions H_3O^+ par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+\ OH^-$), à l'aide d'un suivi pH-métrique. Rappelons que OH^- est une base forte.

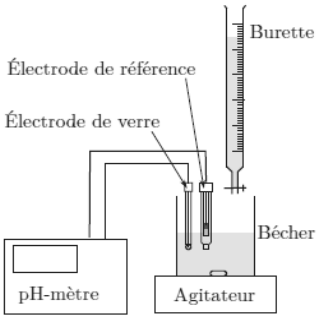


FIGURE 11 – montage du dosage ph-métrique.

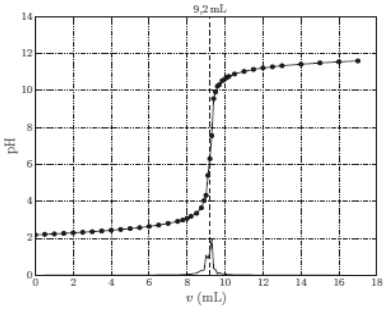


FIGURE 12 – Courbe de dosage de HCl.

? **Question 10 :** Faire le recensement des espèces en présence. Préciser la ou les réactions de dosage (réactions quantitatives). Calculer la ou les constantes d'équilibre.

? **Question 11 :** A l'aide d'un diagramme de prédominance, préciser les espèces majoritaires avant et après l'équivalence.

On en déduit que **le changement de réactif limitant à l'équivalence se traduit par une brutale variation de pH autour d'un point d'inflexion qui correspond à l'équivalence**. Pour repérer le volume à l'équivalence, on peut tracer $\frac{dpH}{dv}$ en fonction de v. on trouve le volume v_e rendant maximale cette dérivée. Il est aussi possible d'utiliser la méthode des tangentes vue en terminale.

Expérimentalement, nous avons introduit $5,00\ g$ de détartrant dans une fiole jaugée de $100\ mL$ complétée avec de l'eau déminéralisée. Un volume $v_a = 10,0\ mL$ de cette solution a ensuite été placé dans un bécher tandis que la solution d'hydroxyde de sodium à $c_b = 0,10\ mol.L^{-1}$ a été placée dans une burette. Un volume d'eau a été rajouté dans le bécher afin d'immerger correctement les électrodes.

? **Question 12 :** Déterminer v_e. En déduire la quantité initiale d'ions H_3O^+ dans le bécher.

? **Question 13 :** Sachant que $M(HCl) = 36,5\ g.mol^{-1}$, calculer la masse $m(HCl)$ dans $100\ g$ de détartrant. L'information sur l'étiquette est-elle correcte ?

exo7

7.4 Différentes allures des courbes ph-métrique : cas d'un polyacide

La courbe de dosage pH-métrique n'aura pas toujours la même allure. Dans la partie précédente, un monoacide a été dosé par une base forte. Le pH de la solution a donc augmenté au cours du dosage et un saut de pH a eu lieu à l'équivalence. Dans le cas du dosage d'une monobase par un acide fort c'est l'inverse : le pH est décroissant. **L'équivalence est quant à elle toujours repérée par un saut de pH**.

Afin de bien comprendre ce qui se passe lors d'un dosage, nous allons étudier le cas du polyacide oxalique dihydraté ($H_2C_2O_4, 2H_2O$) de masse molaire $M = 126,1\ g.mol^{-1}$. Nous avons dissous une masse m d'acide oxalique dihydraté dans 100 mL d'eau déminéralisée.

Un volume $v_a = 10,0\ mL$ de cette solution à la concentration c_a inconnue a été placé dans un bécher et la solution titrante ((Na^+, OH^-) à $c_b = 0,10\ mol.L^{-1}$) a été placée dans une burette.

L'acide oxalique est un diacide dont les pK_a sont $pK_{a1} = 1,2$ et $pK_{a2} = 4,3$.

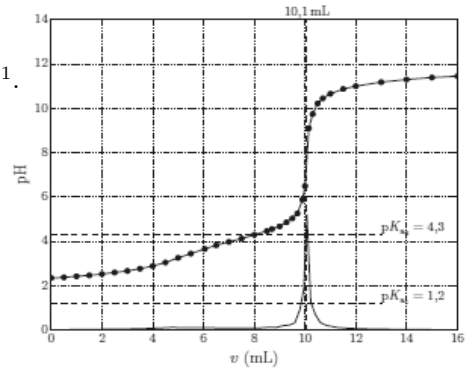


FIGURE 13 – dosage de l'acide oxalique.

Question 14 : L'acide oxalique étant un diacide, quelles sont à priori les 2 réactions de dosage à envisager ?

Question 15 : Tracer le diagramme de prédominance de l'acide oxalique et à l'aide de la courbe de dosage en déduire les espèces en présence au fur et à mesure de l'avancement du dosage

exo8

Question 16 : En déduire la réaction globale de dosage et la masse m d'acide oxalique initialement dissoutes dans les 100 mL d'eau déminéralisée

Remarque :

Lors du dosage d'un polyacide (ou d'une polybase) les différentes acidités (ou basicités) seront dosées simultanément si les pK_a sont trop proches. De manière générale, il faut $\Delta pK_a > 4$ pour pouvoir séparer les dosages et observer différents sauts de pH.

T.D. SA1 - Solutions aqueuses - acides et bases

Exo I : Savoir tracer et exploiter un diagramme de prédominance. (2)

Une solution d'acide phosphorique de $10^{-1} mol.L^{-1}$ est additionnée de soude concentrée, sans variation de volume jusqu'à $pH = 9,5$.

1. Donner le diagramme de prédominance des différentes espèces de l'acide phosphorique.
2. Déterminer les concentrations de toutes les espèces phosphorées.

Données :

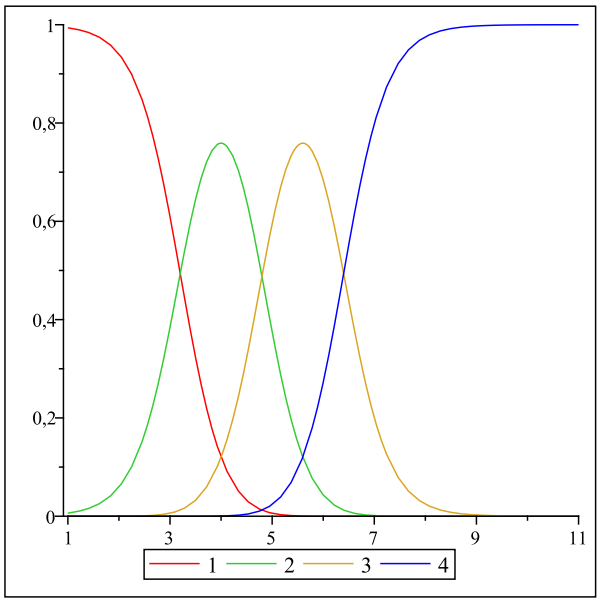
$$H_3PO_4/H_2PO_4^- : pKa_1 = 2,2 \quad H_2PO_4^-/HPO_4^{2-} : pKa_2 = 7,2 \quad HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} : pKa_3 = 12,3$$

réponses :

2. $[HPO_4^{2-}] = 1.10^{-1}\ mol.L^{-1}$, $[PO_4^{3-}] = 1,6.10^{-4}\ mol.L^{-1}$, $[H_2PO_4^-] = 5.10^{-4}\ mol.L^{-1}$, $[H_3PO_4] = 2,5.10^{-1}\ mol.L^{-11}$

Exo II : Savoir exploiter un diagramme de distribution. (7)

L'acide citrique est un triacide noté H_3A. On donne ci-dessous une figure avec son diagramme de distribution en fonction du pH.



1. Identifier l'espèce associée à chaque courbe.
2. Déterminer numériquement les constantes d'acidité Ka_i et les valeurs des pKa_i des couples acidobasiques intervenants. On explicitera les équilibres associés.
3. On note C la concentration de la solution d'acide citrique. Exprimer la relation entre C et les concentrations des différentes espèces conjuguées de l'acide citrique.
   En utilisant les constantes d'acidité, en déduire l'expression de la concentration $[H_3A]$ en fonction des constantes Ka_i, de C et de h=$[H_3O^+]$.
   Quelle est l'équation de la fraction $x = \frac{[H_3A]}{C}$ de l'espèce H_3A représentée sur la figure.
4. Une espèce est supposée majoritaire si sa concentration est au moins 10 fois supérieure aux autres. Justifier que dans le cas où deux espèces seulement sont en jeu, cela correspond à une concentration supérieure à $\backsimeq 0,9C$ (en notant C la concentration totale).
   Peut-on définir un diagramme de prédominance pour les espèces de l'acide citrique ? (Si oui, donner les valeurs du pH qui délimitent les domaines).
5. On prépare $500mL$ de solution en dissolvant dans l'eau $2,10g$ d'acide citrique monohydraté, de formule $(C_6H_8O_7, H_2O)$.
   (a) Calculer la concentration C de cette solution.
   (b) Déterminer, à partir de C et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $pH = 4,50$ en supposant qu'il n'y a pas eu de dilution.
   On donnera toutes les concentrations, y compris celles des espèces minoritaires.

Données :

$$Masses\ molaires : \quad M_C = 12g.mol^{-1}, \quad M_O = 16g.mol^{-1}, \quad M_H = 1g.mol^{-1}$$

réponses :

1. courbe1 : H_3A ; courbe2 : H_2A^- ; courbe3 : HA^{2-} ; courbe4 : A^{3-}
2. $pKa_1 = 3,2$; $pKa_2 = 4,8$; $pKa_3 = 6,4$
3. $x = \dfrac{1}{1 + \dfrac{Ka_1}{h} + \dfrac{Ka_1Ka_2}{h^2} + \dfrac{Ka_1Ka_2Ka_3}{h^3}}$
5. (a) $C = 2.10^{-2}\ mol.L^{-1}$
   (b) $[H_3A] = 6,4.10^{-4}\ mol.L^{-1}$

Exo III : Savoir exprimer activités, constantes d'équilibre, quotients de réaction (5)

On s'intéresse à la chimie du chlore. Le dichlore gazeux se dissout dans l'eau et donne naissance à $Cl_{2(aq)}$, Cl^-(ion chlorure), $HClO$(acide hypochloreux) ou ClO^-(ion hypochlorite) selon le pH.

On donne à $25°C$

$$Cl_{2(g)} = Cl_{2(aq)} \qquad K_1^0 = 6,3.10^{-2} \tag{1}$$

$$Cl_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} = Cl^-_{(aq)} + HClO_{(aq)} + H_3O^+ \qquad K_2^0 = 6,3.10^{-4} \tag{2}$$

$$HClO_{(aq)} + H_2O_{(l)} = ClO^-_{(aq)} + H_3O^+ \qquad K_3^0 = 3,2.10^{-8} \tag{3}$$

1. **Activités - Constantes d'équilibres.**
   (a) Donner les expressions de l'activité chimique de chacun des constituants du système.
   (b) Donner l'expression littérale des constantes d'équilibres K_1^0, K_2^0, K_3^0.
   (c) En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre K_4^0 associée à la méthode de production de l'eau de javel (mélange Na^+, $Cl^- + Na^+$, ClO^-) par barbotage de dichlore gaeaux dans la soude :
   $$Cl_{2(g)} + 2OH^- = ClO^- + Cl^- + H_2O \qquad K_4^0 \tag{4}$$
2. **Equilibre et évolution.**
   (a) Une eau de chlore est obtenue en saturant l'eau pure par $Cl_{2(g)}$ sous $1bar$, ce qui impose $[Cl_{2(aq)}] = 6,3.10^{-2}mol.L^{-1}$ de manière stationnaire. D'après la réaction 2, calculer l'avancement volumique à l'équilibre et en déduire le pH.
   (b) On part de l'état d'équilibre précédent. On supprime le barbotage de $Cl_{2(g)}$ et on ajoute de la soude de manière à fixer le pH initial à 5.
   Quel est le sens d'évolution spontanée de la réaction 2 ?

réponses :

1. (c) $K_4^0 = \dfrac{K_1^0 K_2^0 K_3^0}{(K_e^0)^2} = 1,3.10^{16}$
2. (a) pH= $1,5$
   (b) le sens **1**.

Exo IV : Savoir calculer un pH par la méthode de la RP dans des cas simples. (6)

1. **Solution se ramenant à un acide faible.**
   On mélange $40mL$ d'acide chlorhydrique $0,10mol.L^{-1}$, $20mL$ de chlorure de sodium $0,20mol.L^{-1}$, $20mL$ d'éthanoate de sodium $0,10mol.L^{-1}$ et $20mL$ d'hydroxyde de sodium $0,10mol.L^{-1}$.
   (a) Préciser les concentrations initiales des diverses espèces en solution.
   (b) Calculer le pH du mélange obtenu.
2. **Solution de ramenant à un mélange d'acide 1 et base 2.**
   On dispose dans $1,0L$ d'eau solvant de :
   $1,0.10^{-1}mol$ d'éthanoate de sodium,
   $1,0.10^{-1}mol$ d'hydroxyde de sodium,
   $2,0.10^{-1}mol$ d'acide chlorhydrique et
   $1,0.10^{-1}mol$ de chloroéthanoate de sodium.
   Calculer le pH de cette solution.

Données :

$$pKa_1(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$$
$$pKa_2(ClCH_2COOH/ClCH_2COO^-) = 2,8$$

réponses :

1. (b) pH= $3,3$
2. pH= $\frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = 3,8$

Exo V : Savoir citer la Loi de dilution d'Ostwald (4)

On considère une solution aqueuse d'acide éthanoïque CH_3COOH.

1. Comment évolue le coefficient de dissociation de l'acide lorsqu'on dilue la solution ?
2. Calculer sa valeur limite.

Données :

$$pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$$

réponses:

1. quand on dilue un acide faible, il tend à se comporter comme un acide fort.
2. $\alpha \to 0,994$

Exo VI : Savoir citer les propriétés d'une solution tampon (3)

On dispose d'un litre d'une solution contenant $72g$ de benzoate de sodium(C_6H_5COONa), noté $NaBzt$. On ajoute $12,2g$ d'acide benzoïque, noté $HBzt$.

1. Calculer le pH de la solution. On néglige la variation de volume après l'ajout d'acide.
2. A $100mL$ de cette solution, on ajoute $10mL$ d'une solution d'acide chlorydrique à $0,1mol.L^{-1}$. Calculer le pH du mélange obtenu.
3. A $100mL$ de la solution de départ, on ajoute $10mL$ d'une solution de soude à $0,1mol.L^{-1}$. Calculer le pH du mélange obtenu.
4. Comment appelle-t-on la solution de départ ?
   Quelles en sont les propriétés et dans quelles conditions ces propriétés sont-elles conservées ?

Données :

$$pKa(HBzt/Bzt^{-1}) = 4,7$$

$$Masses\ molaires : \quad M_C = 12g.mol^{-1}, \quad M_O = 16g.mol^{-1}, \quad M_{Na} = 23g.mol^{-1}$$

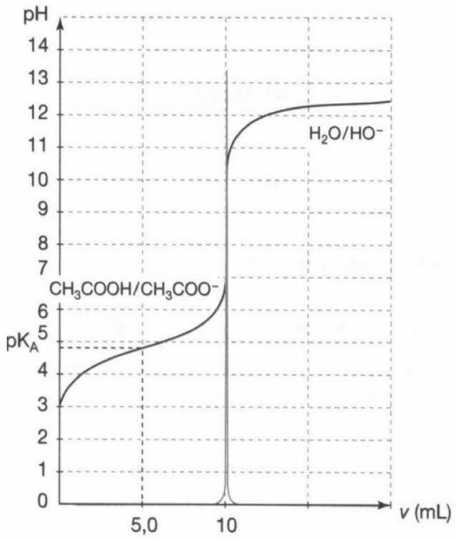
réponses:

1. pH= $5,4$
2. pH= $5,35$
3. pH= $5,45$

Exo VII : Dosage d'un acide faible par une base forte (12)

Etudions le titrage d'un volume $V_a = 10\ ml$ d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration C_a inconnue mais voisine de $0,1\ mol.L^{-1}$ par de la soude de concentration $C_b = 0,1\ mol.L^{-1}$.

1. Faire un schéma expérimental du montage de dosage avec suivi pH métrique.
2. Ecrire la réaction de dosage.
3. Commenter le graphique obtenue.
4. Déterminer le volume de soude versée à l'équivalence et calculer C_a.
5. Déterminer le pH de la solution initiale.
6. Déterminer le pH de la solution à la demi-équivalence.
7. Déterminer le pH de la solution à l'équivalence.



Exo VIII : Dosage pH-métrique (15)

On veut réaliser le dosage pH-métrique d'un mélange d'acide fort, l'acide chlorhydrique, de concentration C_1 et d'acide éthanoïque ($pKa = 4,8$) de concentration C_2 par une solution de soude de concentration $C_B = 0,100\ mol.L^{-1}$.

On prélève $V_0 = 25,0\ mL$ du mélange et on ajoute $V_0 = 25,0\ mL$ d'eau distillée dans un bécher de 150 mL.

1. Représenter un schéma légendé du montage permettant de réaliser le dosage. Comment étalonner le pH-mètre ?
2. Quelles sont les réactions de titrage qui ont lieu au cours de cette expérience. Calculer leur constante d'équilibre.

   La figure 1 suivante donne la courbe obtenue à l'issue du dosage.

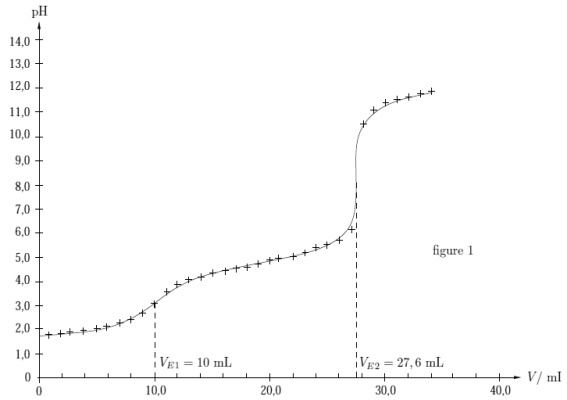


figure 1

3. Écrire les relations aux équivalences et en déduire les concentrations C_1 et C_2.
4. Comment retrouver le pK_a de l'acide éthanoïque à partir de la courbe de titrage.

réponses:

1ère équivalence $n_{OH^-} = n_{H_3O^+}$, $C_1V_0 = C_BV_{E1}$ et $C_1 = 4.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

2ème équivalence $n_{OH^-=n_{H_3O^+}} + n_{CH_3COOH}$, $(C_1 + C_2)V_0 = C_BV_{E2}$ et $C_2 = 7,04.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

DEVOIR MAISON (à rendre)

Exo IX : Trois approches du dosage d'un mélange d'acides

Dosage pH-métrique

On veut réaliser le dosage pH-métrique d'un mélange d'acide fort, l'acide chlorhydrique, de concentration C_1 et d'acide éthanoïque ($pKa = 4,8$) de concentration C_2 par une solution de soude de concentration $C_B = 0,100\ mol.L^{-1}$.

On prélève $V_0 = 25,0\ mL$ du mélange et on ajoute $V_0 = 25,0\ mL$ d'eau distillée dans un bécher de $150\ mL$.

1. Représenter un schéma légendé du montage permettant de réaliser le dosage. On précisera clairement la ou les électrodes utilisées et leur rôle.
2. Expliquer en cinq lignes maximum, pourquoi il est nécessaire d'étalonner un pH-mètre.
3. Quelles sont les réactions de titrage qui ont lieu au cours de cette expérience. Calculer leur constante d'équilibre.

   La figure 1 suivante donne la courbe obtenue à l'issue du dosage.

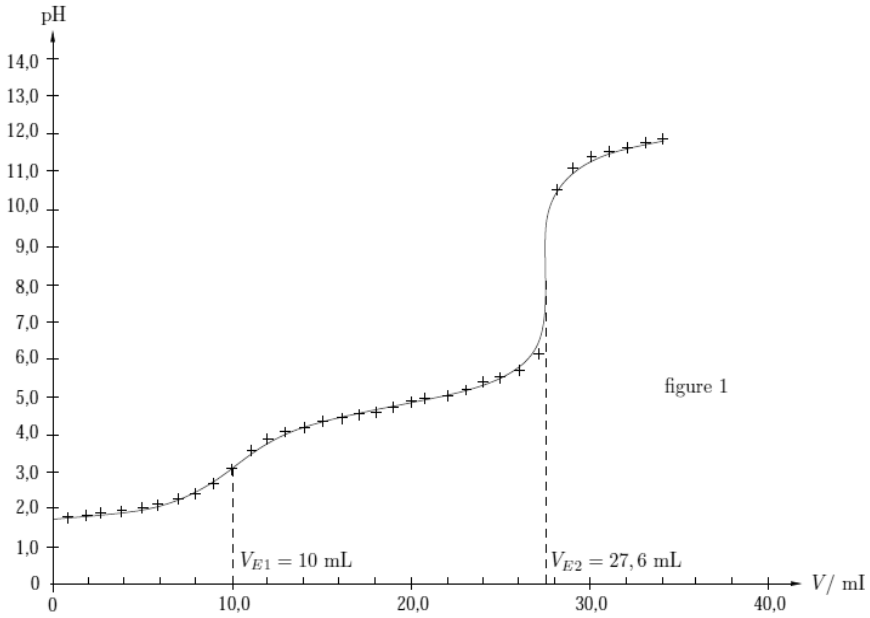


figure 1

4. Écrire les relations aux équivalences et en déduire les concentrations C_1 et C_2.
5. Comment retrouver le pK_a de l'acide éthanoïque à partir de la courbe de titrage.

Méthode de Gran

L'une des difficultés pour obtenir avec précision les concentrations des acides est la détermination précise des volumes équivalents. Le premier saut de pH n'est pas très important ici, le premier volume équivalent est donc assez approximatif.

Pour augmenter la précision du dosage on peut linéariser la courbe de pH par la méthode de Gran.

6. Grâce à un tableau d'avancement de la première réaction de dosage avant l'équivalence, déterminer la concentration en ion H_3O^+ pour un volume de soude ajouté $0 < V < V_{E1}$.
7. Montrer que si l'on trace $(2V_0+V).10^{-pH}$ en fonction de V on obtient une droite qui coupe l'axe des abscisses au volume équivalent : $V = V_{E1}$. Que représente le coefficient directeur de cette droite ?
8. On a tracé $(2V_0 + V).10^{-pH} = f(V)$ sur la courbe suivante. Déterminer le volume équivalent et recalculer la concentration C_1 obtenue.

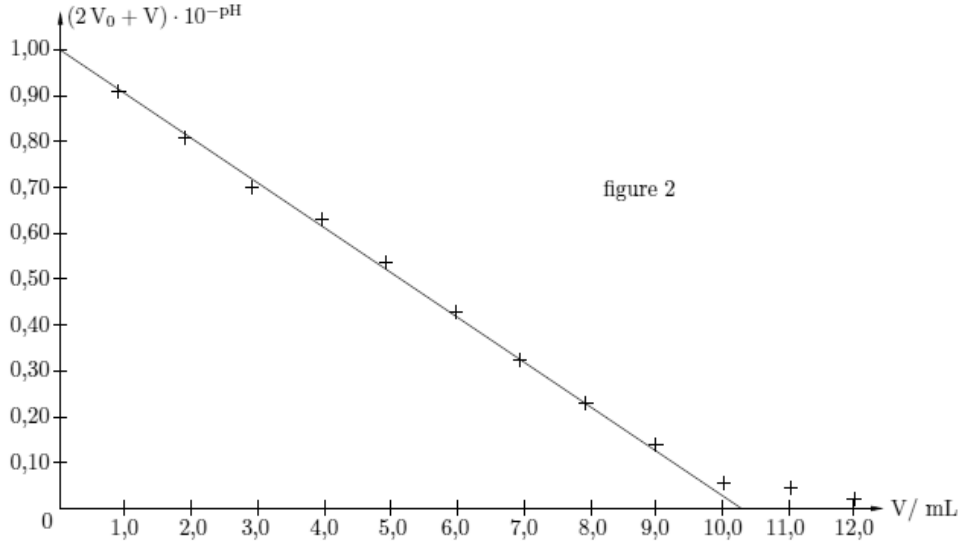


figure 2

9. En utilisant un tableau d'avancement de la deuxième réaction de dosage, déterminer pour $V_{E1} < V < V_{E2}$ la concentration en ion H_3O^+ de la solution.
10. On note $V' = V - V_{E1}$. Montrer que la courbe $V'.10^{-pH}$ en fonction de V' est une droite qui coupe l'axe des abscisses en $V' = V_{E2} - V_{E1}$.
11. Sur la figure 3, on a représenté $10^4.V'.10^{-pH}$ en fonction de V'. Déterminer V_{E2} et recalculer la valeur de C_2 correspondante.

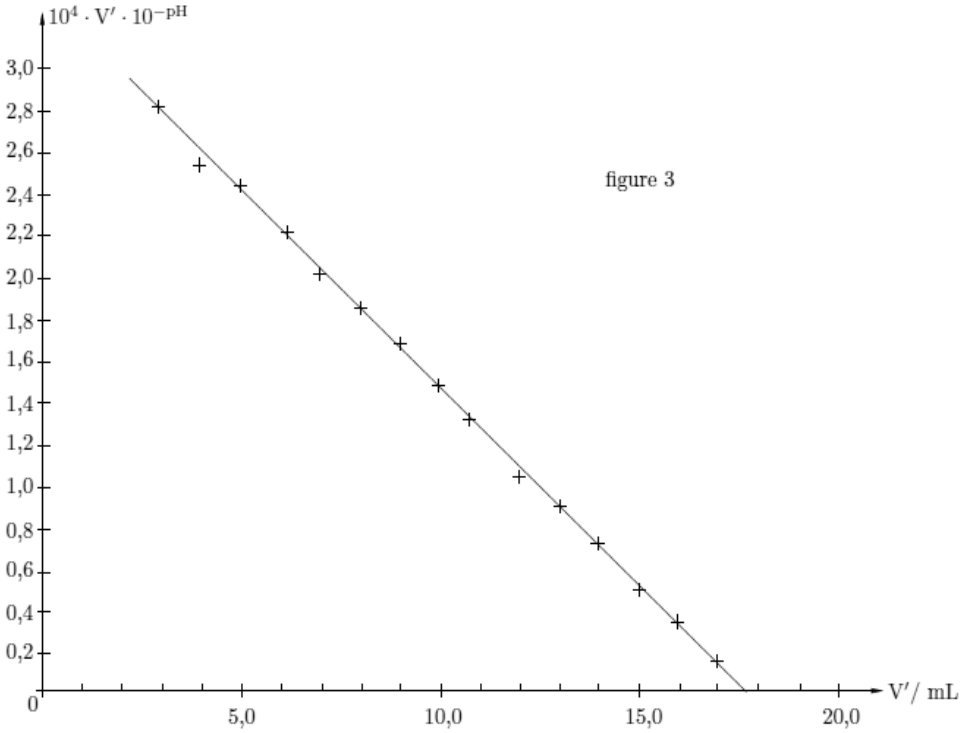


figure 3

12. Quel est l'avantage de la méthode de Gran par rapport à la méthode classique utilisant la courbe du pH en fonction du volume de titrant ?
13. Peut-on déterminer le pK_a de l'acide éthanoïque à partir de la figure ci-dessus ? Si oui, préciser la méthode et donner le résultat obtenu.

Dosage conductimétrique

Une autre méthode expérimentale permettant de réaliser ce dosage est la conductimétrie.

On dose le mélange d'acide chlorhydrique de concentration C_1 et d'acide éthanoïque de concentration C_2 précédent par une solution de soude à $C_B = 0,100 mol.L^{-1}$.

On prélève $V_0 = 25,0\ mL$ du mélange et on ajoute $V_0' = 175,0\ mL$ d'eau distillée dans un becher de 250 mL. La conductivité de la solution en fonction du volume de titrant est représentée sur la courbe de la figure 4 :

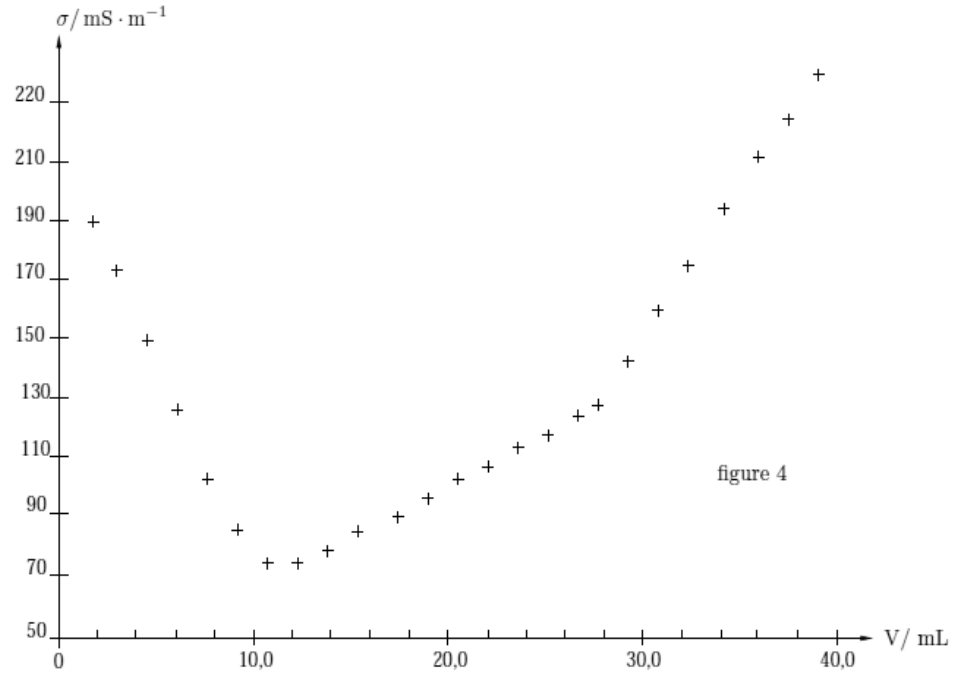


figure 4

14. Déterminer les volumes équivalents V_{E1} et V_{E2} par cette méthode et en déduire les concentrations C_1 et C_2 obtenues.
15. En vous appuyant sur les conductivités ioniques molaires limites proposées, justifier le signe et les variations des pentes des différentes parties de la courbe de dosage.
16. Quel est l'intérêt d'ajouter un volume V_0' important d'eau distillée pour réaliser ce dosage.
17. Quels avantages apporte la conductimétrie par rapport à la pH-métrie ? (précision, nombre de points de mesure, . . .).

On donne les conductivités ioniques molaires limites suivantes :

ion	H_3O^+	OH^-	Cl^-	Na^+	CH_3COO^-
$\lambda°(mS.m^2.mol^{-1})$	35	19,9	5,01	7,63	4,09