

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

### I- Réactions acido-basiques:

#### 1) Acide et base selon de Brönsted :

- *Un acide* (noté  $AH$  ou  $BH^+$ ), selon *Brönsted*, est une espèce chimique capable de céder un (ou plusieurs) proton  $H^+$ .
- *Une base* (noté  $A^-$  ou  $B$ ), selon *Brönsted*, est une espèce chimique capable de capter un (ou plusieurs) proton  $H^+$ .

#### 2) Notion de couple acide/base :

Les deux espèces  $A^-_{(aq)}$  et  $AH_{(aq)}$ , sont dites conjuguées et forment un couple acide/base, noté par convention, dans l'ordre  $AH/A^-$ . Ce couple est défini par la demi-équation acido-basique :



c-à-d :



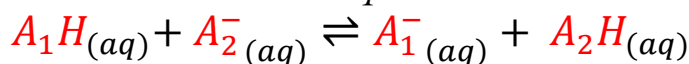
#### Remarque :

- La molécule de l'eau  $H_2O$ , joue le rôle d'un acide (dans un milieu basique) dans le couple  $H_2O/HO^-$  :  $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$
- La molécule de l'eau  $H_2O$ , joue le rôle d'une base (dans un milieu acide) dans le couple  $H_3O^+/H_2O$  :  $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$
- A cause de son double comportement, comme un acide et comme une base, la molécule d'eau s'appelle un ampholyte.

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## 4) Réactions acido-basiques:

Une réaction acido-basique est une réaction chimique faisant intervenir deux couples acide/base :  $A_1H / A_1^-$  et  $A_2H / A_2^-$ , l'acide d'un des couples cédant un ion  $H^+$  à la base de l'autre couple.



## II-Etat d'équilibre :

### 1) Définition du pH :

On définit le pH, d'une solution aqueuse, par la relation :

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

Avec :

$[H_3O^+]$  : représente la concentration molaire effective des ions oxonium  $H_3O^+$  (exprimée en mol. L<sup>-1</sup>).

### Remarques :

- Le pH est un nombre sans unité.
- Le pH est compris entre 0 et 14.
- $pH = -\log[H_3O^+] \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$

### 2) Taux d'avancement final $\tau$ :

Le taux d'avancement final d'une réaction, noté  $\tau$ , vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

Avec :

$x_{max}$  : L'avancement maximal de la réaction (lorsque la réaction s'arrête à cause de la disparition d'un réactif ou bien les deux)

$x_f$  : L'avancement final de la réaction (lorsque la réaction s'arrête sans disparition des réactifs).

### Remarque :

- $\tau$  est un nombre sans unité.
- $\tau$  est compris entre 0 et 1 :  $0 \leq \tau \leq 1$ 
  - Si  $\tau = 1$  c-à-d  $x_f = x_{max}$ , on dit que la réaction est totale (non limitée)

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

➤ Si  $\tau < 1$  c-à-d  $x_f < x_{max}$ , on dit que la réaction est limitée (n'est pas totale)

**Remarque :**

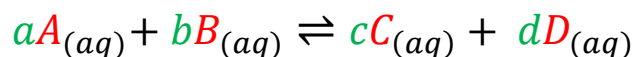
✓ Une transformation chimique est généralement n'est pas totale. Dans ce cas, aucun des réactifs n'a totalement disparu lorsque le système cesse d'évoluer.

⇒ La réaction s'effectue alors dans les deux sens

✓ Si une transformation chimique se produit dans les deux sens, l'état final est un état d'équilibre chimique.

## 3) Quotient de réaction:

Soit la réaction générale suivante:



On appelle quotient de réaction la grandeur :

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

**Remarque :**

- $Q_r$  est une grandeur sans unité.
- Dans l'expression de  $Q_r$ , on prend toujours :

$$[H_2O] = [\text{solide}] = [\text{gaz}] = 1$$

## 4) Quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,eq}$ :

On appelle quotient de réaction à l'équilibre  $Q_{r,eq}$  la grandeur :

$$Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$

## 5) Constante d'équilibre K:

La constante d'équilibre K est le quotient de réaction à l'équilibre  $Q_{r,eq}$  :

$$K = Q_{r,eq}$$

**Remarque :**

- La constante d'équilibre K ne dépend que de la température.

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

- Si  $K \geq 10^4$  on dit que la réaction chimique étudiée est totale.

## III- Produit ionique de l'eau:

### 1) Autoprotolyse de l'eau :

Le pH de l'eau pure est égale à :  $\text{pH} = 7$ .

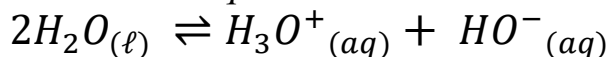
Et on sait que :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

D'où : l'eau pure contient des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Question : quelle est l'origine des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans l'eau pure ?

➤ L'eau est un ampholyte ; il joue le rôle d'acide dans le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  et d'une base dans le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  , donc deux molécules d'eau peut réagir entre elles selon l'équation :



Cette réaction est appelée autoprotolyse de l'eau.

### 2) Produit ionique de l'eau:

Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Cette constante est notée  $K_e$  ;

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$$

Remarque:

- $K_e$  est une grandeur sans unité ;
- $K_e$  ne dépend que de la température ;
- A  $25^\circ\text{C}$ , pour toute solution aqueuse,  $K_e = 10^{-14}$  ;
- On définit aussi la constante  $K_e$  , par la relation :  
 $\text{p}K_e = -\log K_e \leftrightarrow K_e = 10^{-\text{p}K_e}$
- A  $25^\circ\text{C}$ , pour toute solution aqueuse,  $\text{p}K_e = 14$ .

Application n°(1) : Exercice n° (1) ; Série n° (4)

On dispose de deux solution A et B à  $25^\circ\text{C}$ . la concentration des ions  $\text{HO}^-$  dans A est :  $[\text{HO}^-] = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  et le pH de B est :  $\text{pH} = 2,9$ .

1- Calculer le pH de la solution A.

2- Calculer la concentration des ions  $\text{HO}^-$  dans la solution B.

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

Réponse :

### 3) Solutions acides, basiques et neutres :

✓ Si  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [HO^-]_{\text{éq}}$ , c.à.d ;

$[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} = [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}$ , alors :  $[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 = K_e$

$$\Rightarrow -\log\left([H_3O^+]_{\text{éq}}^2\right) = -\log K_e \text{ c.à.d.}; -2\log\left([H_3O^+]_{\text{éq}}\right) = -\log K_e$$

donc :  $2\text{pH} = \text{p}K_e$ .

$$\text{D'où : } \text{pH} = \frac{\text{p}K_e}{2} = \frac{14}{2} = 7.$$

⇒ La solution est neutre

✓ Si  $[H_3O^+]_{\text{éq}} < [HO^-]_{\text{éq}}$ , c.à.d ;

$[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} < [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}$ , alors :  $[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 < K_e$

$$\Rightarrow -\log\left([H_3O^+]_{\text{éq}}^2\right) > -\log K_e \text{ c.à.d.}; -2\log\left([H_3O^+]_{\text{éq}}\right) > -\log K_e$$

donc :  $2\text{pH} > \text{p}K_e$ .

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

$$D'où : pH > \frac{pK_e}{2} = \frac{14}{2} = 7.$$

⇒ La solution est basique

✓ Si  $[H_3O^+]_{\text{éq}} > [HO^-]_{\text{éq}}$ , c.à.d ;

$[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} > [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}$ , alors :  $[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 > K_e$

$$\Rightarrow -\log\left([H_3O^+]_{\text{éq}}^2\right) < -\log K_e \text{ c.à.d ; } -2\log\left([H_3O^+]_{\text{éq}}\right) < -\log K_e$$

donc :  $2pH < pK_e$ .

$$D'où : pH < \frac{pK_e}{2} = \frac{14}{2} = 7.$$

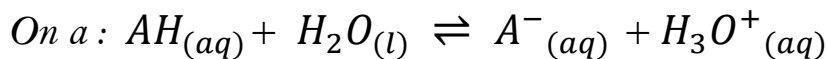
⇒ La solution est acide

## IV- Constante d'acidité d'un couple acido-basique :

### 1) Définition :

La constante d'acidité, noté  $K_A$ , d'un couple acide/base, est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide de cet couple avec l'eau ;

Soit le couple acide/base suivant :  $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)}$  ;



$$\Rightarrow K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$$

➤ Dans le cas général, pour le couple  $A_{(aq)} / B_{(aq)}$ , on a :

$$K_A = \frac{[B]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}}$$

### Remarque:

- $K_A$  est une grandeur sans unité ;
- $K_A$  ne dépend que de la température ;
- On définit aussi la constante  $K_A$ , par la relation :

$$pK_A = -\log K_A \leftrightarrow K_A = 10^{-pK_A}$$

Application n° (2) : Exercice n° (2) ; Série n° (4)



# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## 2) Relation entre pH et pK<sub>A</sub>:

Pour un couple acide/base ; A/B, On a :

$$K_A = \frac{[B_{(aq)}]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_{\acute{e}q}}{[A_{(aq)}]_{\acute{e}q}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow -\log K_A &= -\log \left( \frac{[B_{(aq)}]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_{\acute{e}q}}{[A_{(aq)}]_{\acute{e}q}} \right) \\ &= -\log \left( \frac{[B_{(aq)}]_{\acute{e}q}}{[A_{(aq)}]_{\acute{e}q}} \right) - \log ([H_3O^+_{(aq)}]_{\acute{e}q}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow pK_A = -\log \left( \frac{[B_{(aq)}]_{\acute{e}q}}{[A_{(aq)}]_{\acute{e}q}} \right) + pH$$

D'où :

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{[B_{(aq)}]_{\acute{e}q}}{[A_{(aq)}]_{\acute{e}q}} \right)$$

Application n° ③ : Exercice n° ③ ; Série n° ④



# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

On dissout une masse  $m$  d'un acide  $AH$  dans l'eau distillée pour préparer une solution aqueuse de concentration  $C$  et de volume  $V = 433\text{mL}$ . Le  $\text{pH}$  de la solution obtenue est 2,9.

- 1- Ecrire l'équation de la réaction.
  - 2- Dresser le tableau d'avancement de cette réaction.
  - 3- Montrer que :  $\tau = \frac{1}{1+10^{\text{p}K_A-\text{pH}}}$ , Calculer  $\tau$ .
  - 4- Déduire la concentration  $C$  et calculer la masse  $m$ .
- On donne :  $M(AH) = 46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\text{p}K_A = 3,8$

Réponse :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

V- Diagrammes de prédominance et de distribution :

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## 1) Diagramme de prédominance :

La relation,  $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left( \frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}} \right)$ , permet de déterminer l'espèce prédominante dans la solution, en effet;

✓ Si  $\text{pH} = \text{pK}_A$ , alors  $\log \left( \frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}} \right) = 0$  c.à.d.  $\frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}} = 1$  donc :

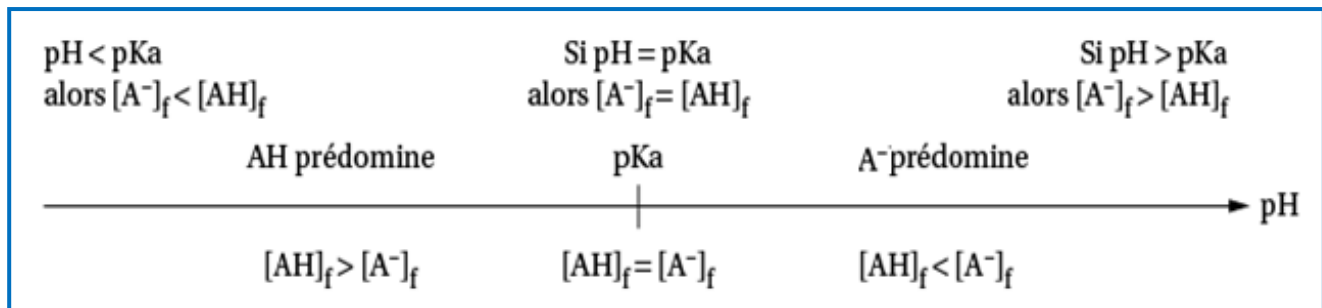
$[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}} = [\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}$ . D'où : aucune des deux formes (acide et base) ne prédomine.

✓ Si  $\text{pH} < \text{pK}_A$ , alors  $\log \left( \frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}} \right) < 0$  c.à.d.  $\frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}} < 1$  donc :

$[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}} < [\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}$ . D'où : l'acide AH prédomine par rapport à la base  $\text{A}^-$ .

✓ Si  $\text{pH} > \text{pK}_A$ , alors  $\log \left( \frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}} \right) > 0$  c.à.d.  $\frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}} > 1$  donc :

$[\text{B}_{(aq)}]_{\text{éq}} > [\text{A}_{(aq)}]_{\text{éq}}$ . D'où : la base  $\text{A}^-$  prédomine par rapport à l'acide AH.



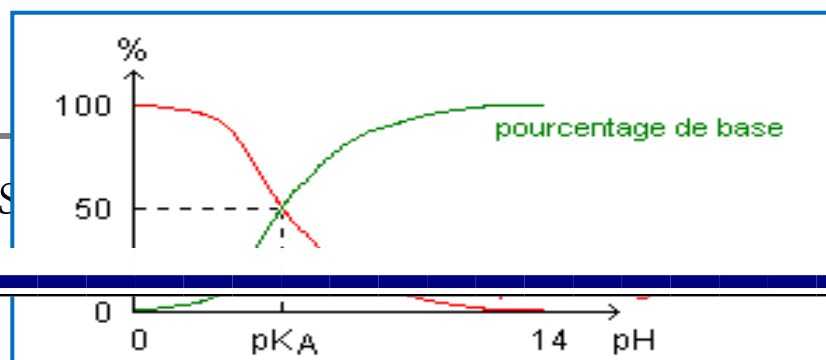
## 2) Diagramme de distribution :

- On définit le pourcentage de l'acide AH par :

$$p(\text{AH}) = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]} \times 100$$

- On définit le pourcentage de la base  $\text{A}^-$  par :

$$p(\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]} \times 100$$



# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## 3) Cas d'indicateurs colorés :

Un indicateur coloré est un couple acide/base note  $\text{IndH}_{(aq)} / \text{Ind}^-_{(aq)}$ , dont la forme acide  $\text{IndH}_{(aq)}$  et la forme basique  $\text{Ind}^-_{(aq)}$  ont des couleurs différentes en solution.

$$\text{La constante d'acidité } K_{A, \text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{IndH}_{(aq)}]_{\text{éq}}}$$

$$\text{donc : } \text{pH} = \text{p}K_{A, \text{Ind}} + \log\left(\frac{[\text{Ind}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[\text{IndH}_{(aq)}]_{\text{éq}}}\right)$$

✓ On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme acide  $\text{IndH}$  si :

$$[\text{IndH}] > 10 \cdot [\text{Ind}^-] \text{ c.à.d. } \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]} < \frac{1}{10}, \text{ donc : } \log\left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]}\right) < -1$$

$$\Rightarrow \text{p}K_{A, \text{Ind}} + \log\left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]}\right) < \text{p}K_{A, \text{Ind}} - 1$$

$$\text{D'où : } \text{pH} < \text{p}K_{A, \text{Ind}} - 1.$$

✓ On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme base  $\text{Ind}^-$  si :

$$[\text{Ind}^-] > 10 \cdot [\text{IndH}] \text{ c.à.d. } \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]} > 10, \text{ donc : } \log\left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]}\right) > 1$$

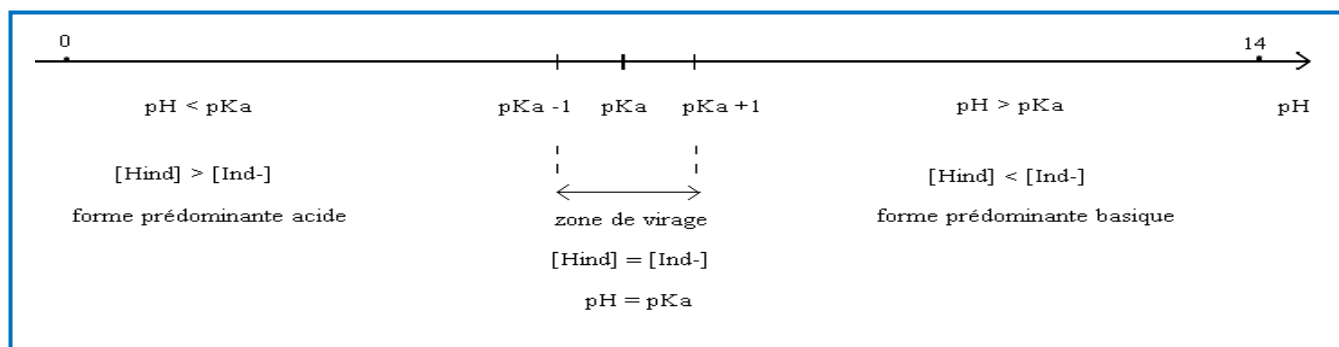
$$\Rightarrow \text{p}K_{A, \text{Ind}} + \log\left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]}\right) > \text{p}K_{A, \text{Ind}} + 1$$

$$\text{D'où : } \text{pH} > \text{p}K_{A, \text{Ind}} + 1.$$

✓ La solution prendra une couleur appelée *teint sensible* (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique) si :

$$\text{p}K_{A, \text{Ind}} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{A, \text{Ind}} + 1$$

# *Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse*



## *VI- Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique :*

Considérant la réaction acido-basique de l'acide  $A_1H$  du couple  $A_1H/A_1^-$  avec la base  $A_2^-$  du couple  $A_2H/A_2^-$  :

$$A_1H_{(aq)} + A_2^-_{(aq)} \rightleftharpoons A_1^-_{(aq)} + A_2H_{(aq)}$$

On a :

$$K = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [A_2H]_{\text{éq}}}{[A_1H]_{\text{éq}} \cdot [A_2^-]_{\text{éq}}} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

$$= \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_1H]_{\text{éq}}} \times \frac{[A_2H]_{\text{éq}}}{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A_2^-]_{\text{éq}}}$$

D'où :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} =$$

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

*Application n° ④ : Exercice n° ④ ; Série n° ④*

On donne pour  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$  :  $pK_{A1} = 4,7$  et pour  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)}$  :  $pK_{A2} = 4,2$ .

- 1- *Ecrire la réaction entre l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$  et le benzoate de sodium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)}, \text{Na}^+_{(aq)}$ .*
- 2- *Calculer la constante de réaction associée à cette réaction.*
- 3- *La réaction entre l'acide éthanoïque et le benzoate de sodium est-elle totale ? justifier.*
- 4- *La mesure du pH d'un mélange d'acide éthanoïque et de benzoate de sodium donne  $\text{pH} = 4,4$ . Déterminer les espèces prédominantes dans le mélange.*

Réponse :

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

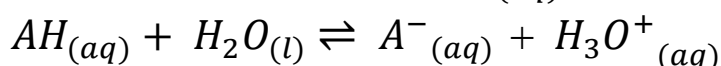
# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## VII- Comparaison des acides entre eux et des bases entre elles dans une solution aqueuses :

### 1) Comparaison des acides entre eux:

**N.B :** Pour comparer deux acides entre eux, on compare leur dissociation dans l'eau. Plus cette dissociation est importante, plus on dit que l'acide est « fort ».

➤ On considère la dissociation d'un acide  $AH_{(aq)}$  dans l'eau selon l'équation :



On obtient une solution de volume  $V$ .

➤ Etablissons le tableau d'avancement de celle-ci :

<b>Equation de la réaction</b>		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
<i>Etat de la réaction</i>	<i>Avancement de la réaction</i>	<i>Quantités de matière (en mol)</i>			
<i>Etat initial</i>	$x = 0$	$c \cdot V$	<i>excès</i>	0	0
<i>En cours de transformation</i>	$x$	$c \cdot V - x$	<i>excès</i>	$x$	$x$
<i>Etat final</i>	$x = x_f$	$c \cdot V - x_f$	<i>excès</i>	$x_f$	$x_f$

➤ Le taux d'avancement final s'écrit donc :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \dots = \frac{10^{-pH}}{C}$$

⇒ On voit alors que, pour une même concentration d'acide apporté, plus un acide est dissocié dans l'eau ( $\tau$  grande), plus le pH final de la solution sera petit.

➤ Expression de la constante d'acidité  $K_A$  en fonction de  $\tau$  :

$$K_A = \frac{\tau^2 \cdot C}{1 - \tau}$$

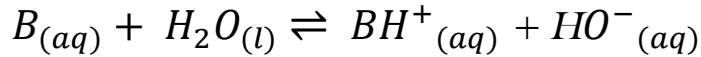
⇒ On voit alors que, pour une même concentration d'acide apporté, plus un acide est dissocié dans l'eau ( $\tau$  grande), plus la constante d'acidité  $K_A$  sera grande (plus  $pK_A$  sera petite).

### 2) Comparaison des bases entre elles:

**N.B :** Pour comparer deux bases entre elles, on compare leur dissociation dans l'eau. Plus cette dissociation est importante, plus on dit que la base est « forte ».

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

➤ On considère la dissociation d'une base  $B_{(aq)}$  dans l'eau selon l'équation :



On obtient une solution de volume  $V$ .

➤ Etablissons le tableau d'avancement de celle-ci :

<b>Equation de la réaction</b>		$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$			
<i>Etat de la réaction</i>	<i>Avancement de la réaction</i>	<i>Quantités de matière (en mol)</i>			
<i>Etat initial</i>	$x = 0$	$c \cdot V$	<i>excès</i>	0	0
<i>En cours de transformation</i>	$x$	$c \cdot V - x$	<i>excès</i>	$x$	$x$
<i>Etat final</i>	$x = x_f$	$c \cdot V - x_f$	<i>excès</i>	$x_f$	$x_f$

➤ Le taux d'avancement final s'écrit donc :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \dots = \frac{10^{pH - pK_e}}{C}$$

⇒ On voit alors que, pour une même concentration de base apportée, plus une base est dissociée dans l'eau ( $\tau$  grande), plus le pH final de la solution sera grande.

➤ Expression de la constante d'acidité  $K_A$  en fonction de  $\tau$  :

On a  $K = \frac{\tau^2 \cdot C}{1 - \tau}$  et on sait que :  $K = \frac{K_e}{K_A}$  ; d'où :

$$K_A = \frac{1 - \tau}{\tau^2 \cdot C} \cdot K_e$$

⇒ On voit alors que, pour une même concentration de base apportée, plus une base est dissociée dans l'eau ( $\tau$  grande), plus la constante d'acidité  $K_A$  sera petite (plus  $pK_A$  sera grande).

# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## III- Dosage acido-basique :

### 1) Définition :

Effectuer un dosage c'est déterminer la concentration molaire (ou la quantité de matière) d'une espèce chimique dans une solution.

✓ Le réactif titré est l'espèce dont on veut déterminer la concentration, il est contenue dans la solution à doser (*solution titrée*).

✓ Le réactif titrant est l'espèce, contenue dans une solution de concentration connue s'appelle *solution titrante*, choisi en fonction de l'espèce à doser, et qui nous permet de déterminer la concentration du réactif titré.

### Remarque :

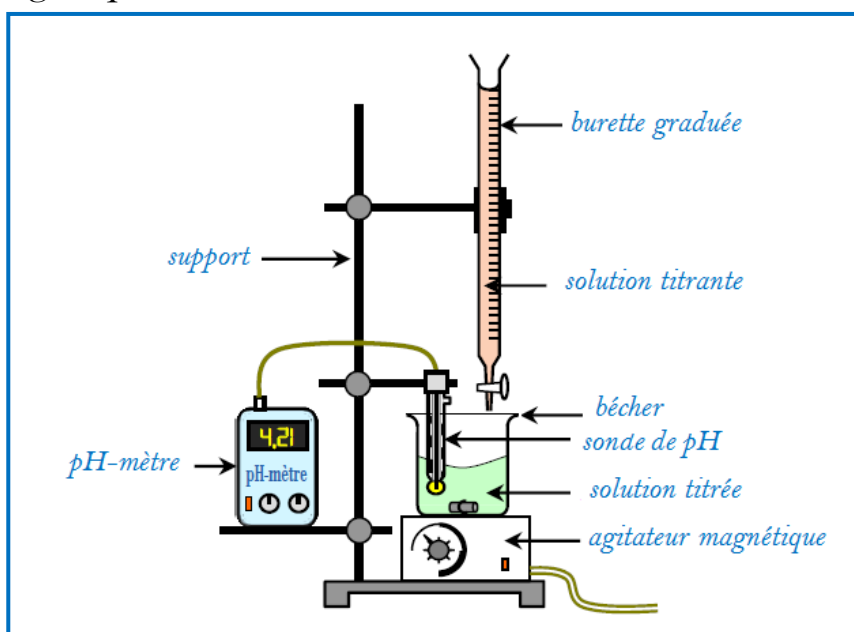
Pour qu'une réaction chimique soit utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit :

- Univoque : il faut que les deux réactifs, titré et titrant, réagissent selon une seule et unique réaction.
- Totale : un des deux réactifs mis en présence doit disparaître complètement.
- Rapide : qui se fait en une durée trop courte .

### 2) Dosage pH-métrique :

Le dosage pH-métrique est basé sur le suivi de l'évolution de pH du mélange en fonction du volume versé de la solution titrante.

➤ Le montage expérimental utilisé est le suivant :





# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## 3) L'équivalence :

L'équivalence est l'état où les quantités de matière des deux réactifs sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques de la réaction du dosage ;

### Remarque :

Comme les coefficients stœchiométriques de la réaction de dosage acido-basique sont tous égaux à 1, alors à l'équivalence on :  $n_E(\text{réactif titrant}) =$

$n_E(\text{réactif titré})$

- ✓ Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant (à chaque fois que l'on en verse, il disparaît).
- ✓ À l'équivalence, les réactifs sont intégralement consommés.
- ✓ Après l'équivalence, le réactif titrant est introduit en excès (il n'y a plus de réactif titré donc plus de réaction).

➤ Le volume de la solution titrante ajouté à l'équivalence est appelé le volume à l'équivalence notée  $V_E$ .

## 4) Le tableau d'avancement de la réaction de dosage:

Soit la réaction de dosage de l'acide AH par la base B ;

Equation de la réaction		$AH_{(aq)} + B_{(aq)} \rightarrow A^{-}_{(aq)} + BH^{+}_{(aq)}$			
Etat de la réaction	Avancement de la réaction	Quantités de matière (en mol)			
Etat initial	$x = 0$	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_B$	0	0
En cours de transformation	$x$	$C_A \cdot V_A - x$	$C_B \cdot V_B - x$	$x$	$x$
Etat final (à l'équivalence)	$x = x_E$	$C_A \cdot V_A - x_E$	$C_B \cdot V_{BE} - x_E$	$x_E$	$x_E$

### \*) Relation d'équivalence :

On a d'après le tableau d'avancement à l'équivalence :

$$\begin{cases} C_A \cdot V_A - x_E = 0 \\ C_B \cdot V_{BE} - x_E = 0 \end{cases} \implies \begin{cases} x_E = C_A \cdot V_A \\ x_E = C_B \cdot V_{BE} \end{cases}$$

d'où :

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

Relation d'équivalence

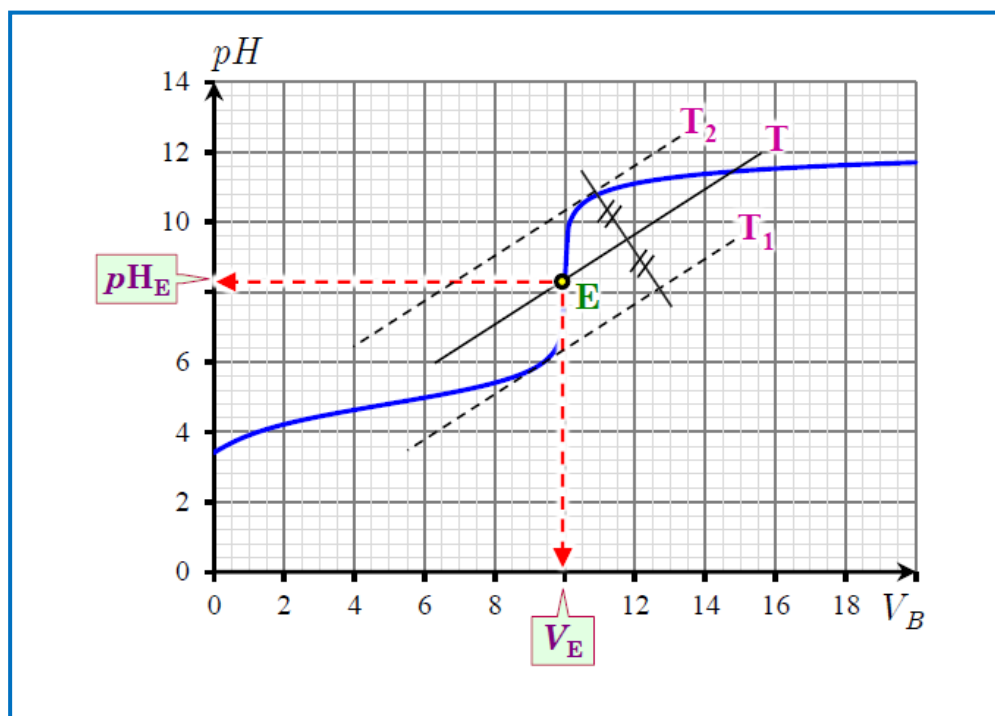
# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## 5) Détermination du point d'équivalence :

La détermination du point d'équivalence  $E$  peut se faire par deux méthodes :

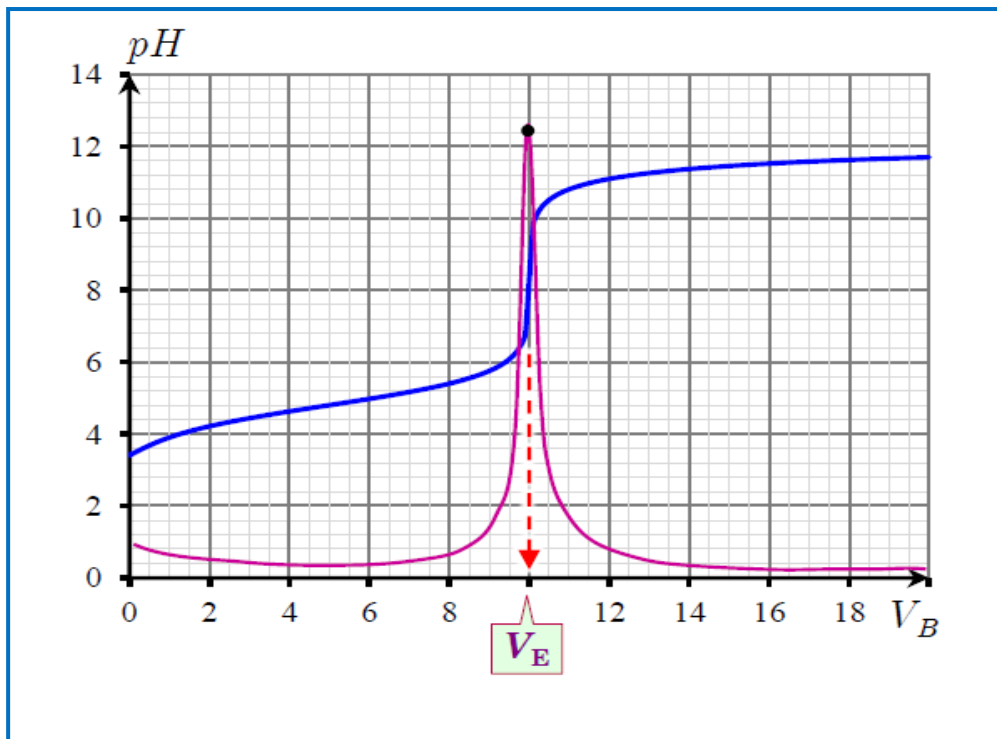
### a) Méthode des tangentes :

- On trace une tangente ( $T_1$ ) à la courbe juste avant le point d'équivalence,
- On trace la tangente ( $T_2$ ) en un point situé juste après le point d'équivalence, est qui est parallèle à la tangente ( $T_1$ ),
- On trace un segment orthogonal aux deux tangentes ( $T_1$ ) et ( $T_2$ ),
- On marque le milieu  $M$  de ce segment,
- On trace la droite ( $D$ ), parallèle aux deux tangentes ( $T_1$ ) et ( $T_2$ ) et passant par  $M$ ,
- La droite ( $D$ ) coupe la courbe de dosage en un point  $E$  qui a pour abscisse  $V_E$  et pour ordonnée  $pH_E$ .



# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

b) Méthode de la dérivée (par ordinateur) :



**Remarque :**

- On choisit un indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH de la solution à l'équivalence ( $\text{pH}_E$ ).
- A la demi-équivalence ( $E'$ ), on a toujours  $\text{pH} = \text{pK}_A$  :

En effet ; pour le couple  $\text{AH} / \text{A}^-$  ; à la demi-équivalence on a :

$$[\text{AH}] = [\text{A}^-], \text{ et on sait que : } \text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

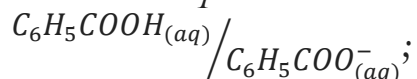
D'où à la demi équivalence on a :  $\text{pH} = \text{pK}_A$ .

**Application n° ⑥ : Exercice n° ⑥ ; Série n° 4**

On prépare une solution  $S$  de volume 500mL d'une solution aqueuse d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}$ , en dissolvant, dans la quantité convenable d'eau, une masse  $m$  d'acide benzoïque pure.

1- Écrire l'équation de dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau ;

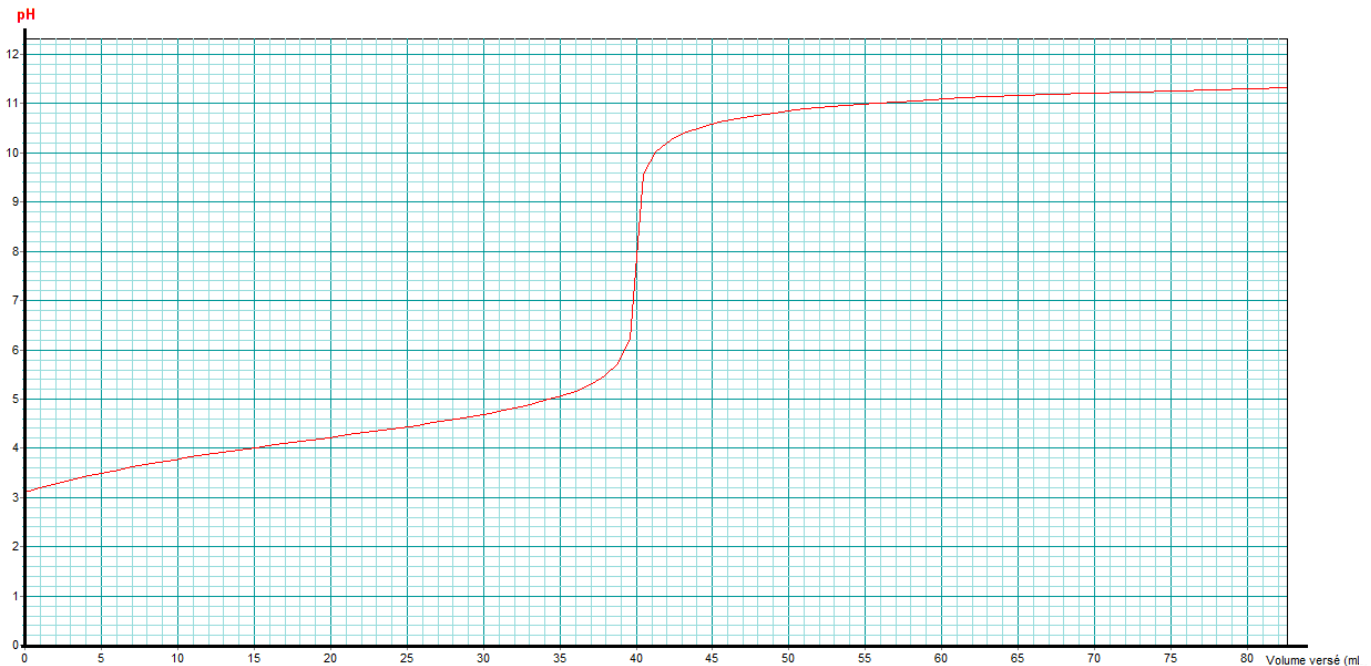
2- Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple



# Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

3- On suit les variations du pH de la solution lors de l'ajout, dans un volume  $V_A = 20,0\text{ml}$  de la solution, d'une solution de soude ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})}, \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $C_B = 5,0\text{mmol/L}$ .

La courbe ci-dessous représente la variation du pH en fonction de volume  $V_B$  de la soude versé.



- a- Écrire l'équation de la réaction du dosage ;
- b- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence E.
- c- Déterminer la concentration  $C_A$  de la solution S d'acide benzoïque ;
- d- Calculer la masse  $m$  de l'acide benzoïque pur utilisé pour la préparation de la solution S ;
- e- Déterminer la valeur de  $K_A$  du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})}$  ;
- f- Calculer la constante d'équilibre associée à la réaction du dosage. Conclure.
- g- Quel indicateur coloré doit-on choisir parmi les trois proposés ci-après pour ce dosage.

Indicateur coloré	hélianthine	Rouge de méthyle	Rouge de crésol
Zone de virage	3,1 - 4,4	4,2 - 6,2	7,2 - 8,8

On donne :

$$M(\text{H}) = 1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad ; \quad M(\text{C}) = 12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad ; \quad M(\text{O}) = 16\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

# *Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse*

---

Réponse :

A large grid of dotted lines for writing, divided into two columns by a vertical line. The grid consists of 20 rows and 100 columns of dots. A vertical line is positioned at the 50th column, creating two columns of 50 dots each.