

ACIDE FORT – BASE FORTE. REACTION ENTRE ACIDE FORT ET BASE FORTE. DOSAGE

1 Acide fort : exemple d'acide chlorhydrique

1-1 Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique

La dissolution du chlorure d'hydrogène (HCl) gazeux dans l'eau pure donne une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Cette dissolution est exothermique.

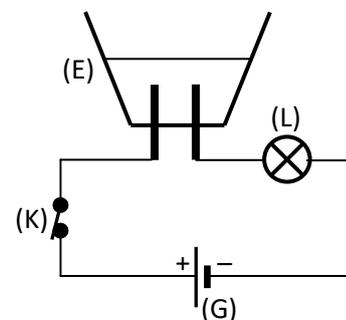
1-2 Nature de la solution

1-2-1 Etude qualitative d'une solution chlorhydrique

- conductibilité

Lorsqu'on met de l'eau pure dans la cuve de l'électrolyseur (E), la lampe ne s'allume pas.

Si on ajoute quelques cm³ de solution chlorhydrique, la lampe s'allume. La solution devient **conductrice** : elle renferme des **ions** en quantité importante.



- Nature des ions :

a) Test par le nitrate d'argent (AgNO₃)

En présence d'une solution de nitrate d'argent (Ag⁺, NO₃⁻), la solution chlorhydrique donne un précipité de chlorure d'argent suivant la réaction : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$. Le précipité blanc obtenu noircit à la lumière.

La solution chlorhydrique contient des ions chlorure Cl⁻.

b) Action d'un indicateur coloré

La solution d'acide chlorhydrique colore en jaune le bleu de bromothymol B.B.T: c'est une solution acide ; la concentration des ions hydronium H₃O⁺ y est importante.

Conclusion :

La dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau s'accompagne d'une réaction entre les molécules de HCl et les molécules H₂O.

Equation :



1-2-2 Etude quantitative d'une solution chlorhydrique

Problème

A 25°C, la mesure du pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donne $pH = 2$. Montrer que la dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau est totale. (pour cela on calculera la concentration des espèces chimiques en présence)

Solution

- Inventaire des espèces chimiques

H_2O (solvant), H_3O^+ (provenant de la dissolution de HCl et de l'autoprotolyse de l'eau), Cl^- (provenant de la dissolution de HCl dans l'eau, OH^- (provenant de l'autoprotolyse de l'eau) et HCl (restant à priori)

- Calcul des concentrations des espèces chimiques

Par définition du pH, on a : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, soit $[H_3O^+] = 10^{-2} mol.L^{-1}$;

Le produit ionique donne : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}}$, soit $[OH^-] = 10^{-12} mol.L^{-1}$.

$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{10^{-2}}{10^{-12}} = 10^{10}$, donc $[OH^-] \ll [H_3O^+]$: les ions hydroxyde OH^- sont ultraminoritaires devant les ions hydronium H_3O^+

- Electroneutralité de la solution :

L'équation d'électroneutralité s'écrit : $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

On tire alors $[Cl^-] = [H_3O^+] - [OH^-] \approx [H_3O^+]$, soit $[Cl^-] = 10^{-2} mol.L^{-1}$.

- conservation de la matière

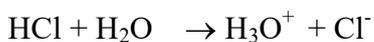
l'équation de conservation de la matière s'écrit : $C_a = [Cl^-] + [HCl]$, or $C_a = [Cl^-]$, donc $[HCl] = 0$: il n'y a pas de molécules de HCl dans la solution.

Conclusion

La réaction d'ionisation dans l'eau du chlorure d'hydrogène est **totale**. Les solutions d'acide chlorhydriques sont dites solutions à **caractère ionique totale**. Ce sont des acides forts. On représente une solution d'acide chlorhydrique par ses espèces majoritaires ($H_3O^+ + Cl^-$).

1-3 Définition d'un acide fort

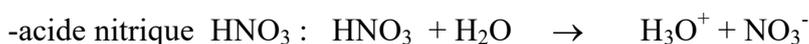
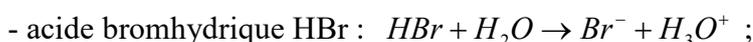
Un acide fort est une espèce chimique qui réagit totalement avec l'eau en libérant des ions hydronium H_3O^+ .



Remarque :

Chaque mole de chlorure d'hydrogène libère une mole d'ion hydronium H_3O^+ . Nous dirons plus précisément que le chlorure d'hydrogène est un monoacide fort.

1-4 Autres exemples d'acides forts





Une mole de molécules d'acide sulfurique libère dans l'eau deux moles d'ions hydronium l'acide sulfurique est un **diacide**.

1-5 pH d'une solution d'acide fort

1-5-1 Cas des monoacides forts

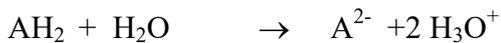
Considérons un monoacide fort AH de concentration Ca.



$$\text{pH} = -\log \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{or} \quad \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Ca}$$

$$\text{pH} = -\log \text{Ca}$$

1-5-2 Cas de diacides forts :



$$\text{pH} = -\log \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{or} \quad \text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{Ca}$$

$$\text{pH} = -\log 2\text{Ca}$$

Remarque : Ces relations ne sont valables que pour les solutions ni trop concentrées, ni trop diluées. C'est-à-dire : $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < C_a < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Si la solution d'acide est trop concentrée la relation n'est pas applicable du fait des interactions fortes entre ions. Si la solution d'acide fort est trop diluée, il faut tenir compte de la concentration en ions H_3O^+ venant de l'eau.

1-6 Influence de la dilution sur pH d'une solution d'acide fort

Considérons une solution S_0 d'acide fort de volume V_0 et de concentration C_0 . Diluons x fois cette solution pour avoir une solution S de volume $V = x \times V_0$, de concentration $C = \frac{C_0}{x}$.

Pour la solution S_0 , on a : $\text{pH}_0 = -\log C_0$ et pour la solution S, $\text{pH} = -\log C$

Au cours de la dilution, le nombre de moles se conserve : $n_0 = n$, $C_0 V_0 = CV$,

$$\text{donc } C = C_0 \times \frac{V_0}{V} = C_0 \times \frac{V_0}{x \times V_0} = \frac{C_0}{x} \quad \text{ce qui donne } -\log C = -\log \left(\frac{C_0}{x} \right) = -[\log C_0 - \log x] = -\log C_0 + \log x ;$$

d'où $\boxed{\text{pH} = \text{pH}_0 + \log x}$. Lorsqu'on dilue une solution d'acide fort de x fois, le pH augmente de $\log x$.

Exemple : si la solution est diluée 10 fois, le pH augmente d'une unité ($\text{pH} = \text{pH}_0 + 1$)

2- Base forte : exemple d'hydroxyde de sodium

2-1 Préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium

La dissolution des cristaux d'hydroxyde de sodium dans l'eau donne une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

2-2 Nature de la solution

2-2-1 Etude qualitative

-conductibilité électrique

Dans l'expérience du I, on obtient le même résultat en ajoutant quelques pastilles de soude à la place du chlorure d'hydrogène : la solution de soude renferme des ions en quantité importante.

-Nature des ions

a) Test à la flamme

Un fil de platine préalablement trempé dans la solution de soude colore en jaune la flamme d'un bec bunsen. Cette coloration jaune est caractéristique de l'élément sodium : la solution de soude contient des ions sodium Na^+ .



b) Action d'un indicateur coloré

La solution de soude colore en bleu le B.B.T. ; elle contient des ions hydroxyde OH^- en quantité importante.

conclusion

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique de formule statistique $NaOH$. Lors de sa dissolution l'édifice cristallin est détruit ; les ions Na^+ et OH^- se dispersent : $NaOH \xrightarrow{eau} Na^+ + OH^-$.

2-2-2 Etude quantitative d'une solution de soude.

Problème

A $25^\circ C$, la mesure du pH d'une solution de soude de concentration $C_b = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ donne $pH = 12$. Montrer que la dissolution de $NaOH$ dans l'eau est totale.

Solution

- Inventaire des espèces chimiques

H_2O (solvant), OH^- (provenant de la dissolution de $NaOH$ et de l'autoprotolyse de l'eau) H_3O^+ (provenant de l'autoprotolyse de l'eau), Na^+ (provenant de la dissolution de $NaOH$) et $NaOH$ (à priori)

- Calcul des concentrations

Définition du pH : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, $[H_3O^+] = 10^{-12} \text{ M}$

Définition du produit ionique : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}}$, $[OH^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$[H_3O^+] \ll [OH^-]$: les ions OH^- sont ultramajoritaires devant les ions H_3O^+ .

- Equation d'électroneutralité : $[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$,

ce qui donne $[Na^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \approx [OH^-]$; soit $[Na^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Equation de conservation de la matière :

$$C_b = [Na^+] + [NaOH]$$

or $C_b = [Na^+]$, donc $[NaOH] = 0$: il n'y a pas d'espèce $NaOH$ en solution.

Conclusion :

La dissolution de $NaOH$ dans l'eau est totale ; on parle encore de solution à caractère ionique total. C'est une base forte.

On représente une solution de soude $NaOH$ par ses espèces majoritaires ($Na^+ + OH^-$).

2-3 Définition d'une base forte

Une base forte est une espèce chimique qui s'ionise totalement dans l'eau pour donner des ions hydroxyde OH^- .

2-4 Autres exemples de bases fortes

Hydroxyde de potassium ou potasse (KOH) : $KOH \xrightarrow{eau} K^+ + OH^-$;

Hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) : $Ca(OH)_2 \xrightarrow{eau} Ca^{2+} + 2OH^-$ (l'hydroxyde de calcium est une dibase) ;

Ion éthanolate ($C_2H_5O^-$) : $C_2H_5O^- + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + OH^-$

2-5 pH d'une base forte

2-5-1 Cas d'une monobase forte

Considérons une monobase forte de concentration C_b .

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[OH^-]} = -\log \frac{K_e}{C_b} = -[\log K_e - \log C_b] = -\log K_e + \log C_b$$

avec $-\log K_e = pK_e = 14$ il vient $\boxed{pH = 14 + \log C_b}$, à 25°C

2-5-2 Cas de dibase forte

Pour une dibase forte, $[OH^-] = 2C_b$, le calcul donne à 25°C $\boxed{pH = 14 + \log 2C_b}$

Remarque : Comme pour les acides, ces relations ne sont valables que pour les solutions ni trop concentrées, ni trop diluées. C'est-à-dire : $\underline{10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < C_a < 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$

2-6 Influence de la dilution sur pH d'une solution de base forte

Considérons une solution S_0 de base forte de volume V_0 et de concentration C_0 . Diluons x fois cette solution pour avoir une solution S de volume $V = x \times V_0$, de concentration $C = \frac{C_0}{x}$.

Pour la solution S_0 , on a : $pH_0 = 14 + \log C_0$ et pour la solution S , à 25°C $pH = 14 + \log C$

La conservation du nombre de moles donne encore : $C = \frac{C_0}{x}$

Ce qui donne : $\log C = \log \left(\frac{C_0}{x} \right) = \log C_0 - \log x$, soit $14 + \log C = 14 + \log C_0 - \log x$,

d'où $\boxed{pH = pH_0 - \log x}$. Lorsqu'on dilue une solution de base forte de x fois, le pH diminue de $\log x$.

Exemple : si la solution est diluée 10 fois, le pH diminue d'une unité ($\underline{pH = pH_0 - 1}$).

3 Réaction entre un acide fort et une base forte

3-1 Étude qualitative de la réaction entre une solution chlorhydrique et une solution de soude.

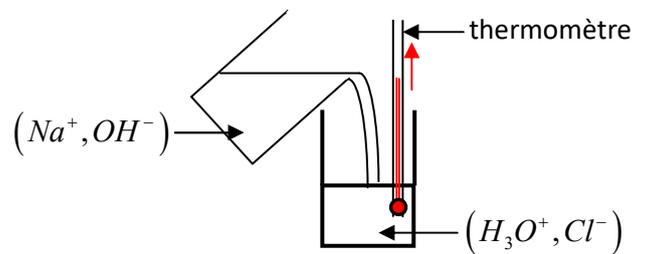
3-1-1 Expérience

Dans un bécher contenant 50 mL d'une solution chlorhydrique de concentration 10^{-2} M , ajoutons 50 mL d'une solution de soude de même concentration.

-on observe une élévation de température du mélange : la réaction est exothermique ;

-La mesure du pH à la fin de la réaction donne $pH = 7$;

-après évaporation, il apparaît un solide blanc de chlorure de sodium ($NaCl$).



3-1-2 Interprétation

La réaction correspond à l'action entre les ions H_3O^+ libérés par l'acide sur les ions OH^- libérés par la base suivant l'équation :



Cette réaction est appelée réaction **acido-basique**.

Remarque :

Les ions Cl^- et Na^+ ne participent pas à la réaction ; ce sont des ions spectateurs ou indifférents.

Généralisation :

Tout acide fort et toute base forte réagissent en solution aqueuse selon la réaction totale d'équation bilan :

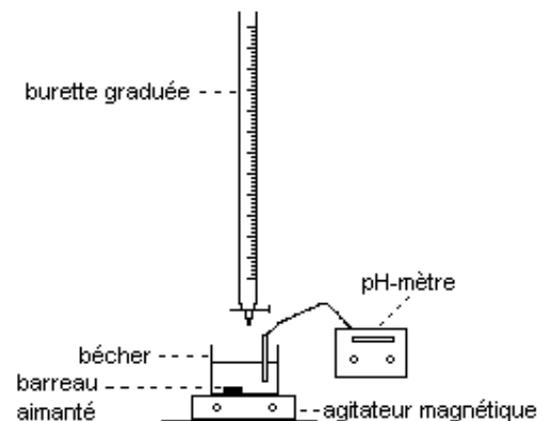


3-2 Evolution du pH au cours de la réaction

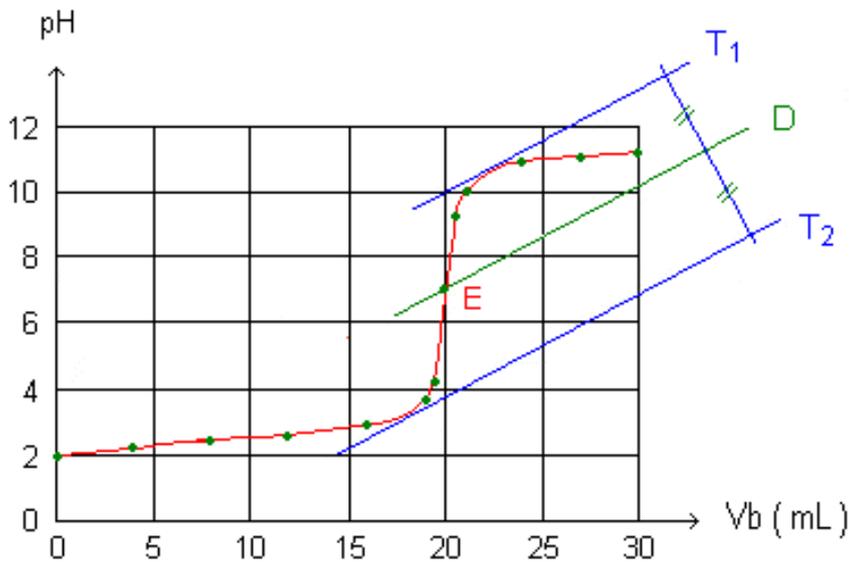
3-2-1 Dispositif expérimental

Dans un bécher contenant un volume $V_a = 20 mL$ de solution chlorhydrique de concentration $C_a = 10^{-2} mol.L^{-1}$, ajoutons progressivement une solution de soude de concentration $C_b = 10^{-2} mol.L^{-1}$ contenue dans une burette.

A l'aide du pH-mètre, on mesure le pH du mélange pour différentes valeurs du volume de soude versé et on trace la courbe $pH = f(V_b)$.



3-2-2 Courbe $pH = f(V_b)$



3-2-3 Exploitation de la courbe

La courbe $pH = f(V_b)$ présente 3 parties caractéristiques :

- Première partie : de $0 \leq V_b \leq 19 \text{ mL}$: la courbe est légèrement croissante ; le pH varie de façon progressive.
- Deuxième partie : $19 \text{ mL} \leq V_b \leq 21 \text{ mL}$: la courbe est pratiquement verticale, le pH varie de façon brusque ; on parle de **saut de pH**.
- Troisième partie : $V_b \geq 21 \text{ mL}$: la courbe est de nouveau légèrement croissante.

3-2-4 Notion d'équivalence acido-basique

Il y a équivalence acido-basique lorsque les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation-bilan $H_3O^+ + Cl^- \rightarrow 2H_2O$.

$$\text{Soit } n(H_3O^+) = n(OH^-).$$

On appelle point équivalent noté E, le point de la courbe $pH = f(V_b)$ d'abscisse $V_b = V_{bE}$, avec V_{bE} le volume de base versé pour atteindre l'équivalence. $E \left| \begin{array}{l} V_b = V_{bE} \\ pH = 7 \end{array} \right.$

3-2-5 Détermination du point équivalent : méthode des tangentes

- On trace deux droites parallèles (T_1) et (T_2) tangentes à la courbe et situées de part et d'autre du saut de pH.
- On trace une troisième droite (D) parallèle aux deux premières et équidistante de celles-ci.

L'intersection de la droite (D) avec la courbe détermine le point d'équivalence E.

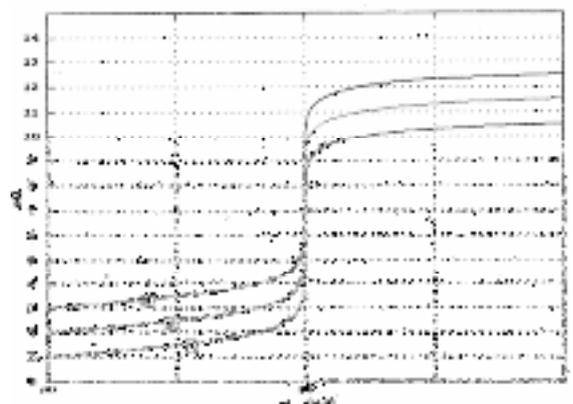
3-2-6 Influence de la concentration

L'expérience réalisée avec des solutions d'acide chlorhydrique et de soude pour divers concentrations donne les résultats suivants :

Courbe 1 : 10 mL H_3O^+ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) par HO^- ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$)

Courbe 2 : 10 mL H_3O^+ ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) par HO^- ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Courbe 3 : 10 mL H_3O^+ ($0,001 \text{ mol.L}^{-1}$) par HO^- ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)



Conclusion :

A l'équivalence le pH est toujours égal à 7 ;

Plus la solution est concentrée, plus le saut de pH est plus important.

4- Application : Dosage

4.1. Définition

Doser ou titrer une espèce chimique c'est déterminer sa concentration (ou quantité de matière) dans une solution.

4-2 Dosage pH- métrique

Soit à doser une solution d'acide chlorhydrique de concentration inconnue.

On prélève un volume V_a de cette solution que l'on introduit dans un bécher ;

On ajoute progressivement, à l'aide d'une burette, une solution de soude de concentration C_b connue.

Soit V_{bE} le volume de soude qu'il a fallu verser pour atteindre l'équivalence.

$$n(H_3O^+) = n(OH^-), \text{ or } n(H_3O^+) = C_a V_a \text{ et } n(OH^-) = C_b V_b, \text{ soit } C_a V_a = C_b V_b, \text{ d'où } \boxed{C_a = C_b \cdot \frac{V_b}{V_a}}.$$

Ce type de dosage s'appelle **dosage pH-métrique**.

4-3 Dosage colorimétrique

Le dosage colorimétrique est un dosage qui se fait en utilisant un indicateur coloré.

Un indicateur coloré est une substance dont la couleur dépend du Ph du milieu dans lequel il se trouve.

Le changement de couleur se produit dans un domaine de ph relativement étroit que l'on appelle zone de virage.

Un indicateur coloré convient pour un dosage acido-basique donné si la zone de virage encadre le ph à l'équivalence.

Pour un dosage d'un acide fort par une base forte, l'indicateur le mieux approprié est le BBT car sa zone de virage est comprise entre 6.0 et 7,6.