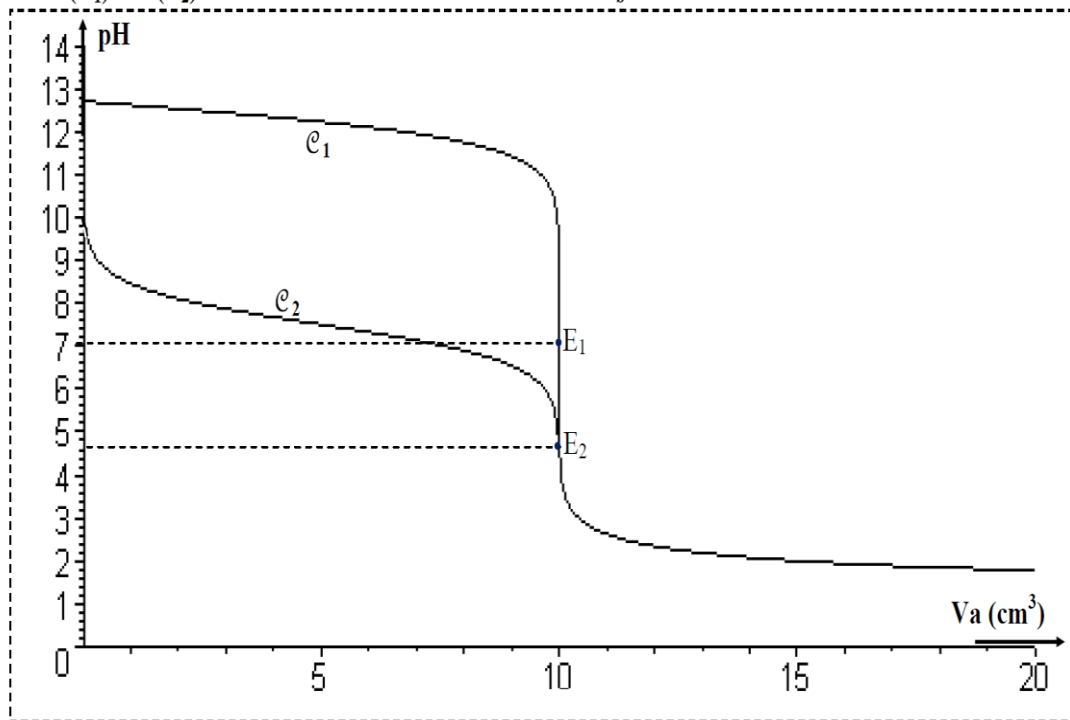


Dosage acide-base

Le dosage pH-métrique de deux solutions basiques $S(B_1)$ et $S(B_2)$ par une même solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration molaire $C_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a permis de tracer les courbes d'évolution du pH en fonction du volume d'acide ajouté :

Données :

- Le volume initial pour chacune des deux solutions basiques est $V_b = 10 \text{ cm}^3$.
- $S(B_1)$ et $S(B_2)$ sont de même concentration molaire C_b .



1/ a) La comparaison des pH des solutions basiques initiales permet-elle d'apprécier la force relative des deux bases étudiées ? Justifier la réponse.

b) La base B_1 est faible. Identifier parmi les courbes C_1 ou C_2 celle qui correspond au dosage de la base B_1 par une solution d'acide chlorhydrique.

2/ a) Déterminer les pH aux points d'équivalence.

b) La comparaison des pH aux points d'équivalences dans les deux dosages confirme-t-elle la réponse à la 1^{ère} question ? Justifier.

3/ Comparer les pH des deux solutions après le point d'équivalence et à volume égal d'acide versé. Expliquer ce résultat.

4/ On s'intéresse au dosage de base faible B_1 .

a) Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage de la base faible B_1 .

b) Justifier le caractère acide de la solution obtenue à l'équivalence.

c) Définir l'équivalence acido-basique. En déduire la valeur de C_b .

d) Déterminer graphiquement le pKa du couple acide / base correspondant à la base faible B_1 .

e) Déterminer, par le calcul, la valeur du pH_E lorsque le point d'équivalence sera atteint.

5/ On dilue la solution initiale de la base faible B_1 (en maintenant la température constante) puis on dose la solution obtenue avec la même solution d'acide chlorhydrique.

Quelle est l'influence de cette dilution sur :

a) Le volume V_{aE} de la solution d'acide ajoutée pour obtenir l'équivalence.

b) La valeur du pH_E lorsque le point d'équivalence sera atteint.

Correction

1-a- La comparaison des pH des solutions basiques initiales permet d'apprécier les forces relatives des deux bases car ces deux solutions ont la même concentration (La base la plus forte est celle qui a le pH le plus grand)

b- La base B_1 est faible donc sa courbe de dosage contient deux points d'inflexion donc il s'agit de la courbe \mathcal{C}_2

2- ➤ Dosage de la base B_1 : $\text{pH}_{E2} = 4,6$

Dosage de la base B_2 : $\text{pH}_{E1} = 7$

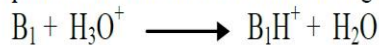
➤ La comparaison des pH à l'équivalence confirme la réponse à la 1^{ère} question car le pH à l'équivalence est celui de l'**acide conjugué de la base dosée**. Plus la base est forte plus son acide conjugué est faible donc pH_E est grand tout en restant inférieur ou égal à 7.

Dans le cas de la base forte, son acide conjugué est inerte donc $\text{pH}_E = 7$

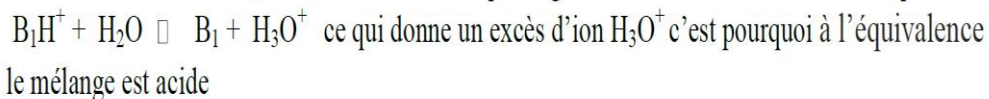
Dans le cas de la base faible, son acide conjugué est faible donc $\text{pH}_E < 7$

3- Après l'équivalence, les pH des deux solutions à volume égal d'acide versé sont égaux car après l'équivalence la base faible est totalement dissociée comme le cas de la base forte.

4- a- L'équation bilan de la réaction de dosage de la base faible B_1 .



b) A l'équivalence toute la base faible est transformée en son acide conjugué donc les espèces chimiques qu'on doit avoir à l'équivalence autre que l'eau sont B_1H^+ (H_3O^+)_{eau}, (OH^-) _{eau} et Cl^- or Cl^- est une base inerte et B_1H^+ est un acide faible qui réagit avec l'eau selon la réaction d'équation



c) L'équivalence acido- basique est l'état où la quantité de matière d'acide ajouté est égale à celle de la base initialement présente

$$\text{On a } n_B = n_{AE} \Rightarrow C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_{aE} \Rightarrow C_b = \frac{C_a \cdot V_{aE}}{V_b} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{10} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d) A la demi équivalence on a $\text{pH} = \text{pKa}$ et $V_b = \frac{1}{2} V_{bE} \Rightarrow \text{pKa} = 7,5$

$$\text{e) A l'équivalence on a } \text{pH}_E = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log(\frac{C_b \cdot V_b}{V_b + V_{aE}})) = 4,55$$

5- a- Lors de la dilution, la quantité de matière initiale de l'acide B_1 ne change pas donc le volume V_{aE} d'acide ajouté à l'équivalence ne change pas.

b- Lorsqu'on dilue B_1 , le volume du mélange réactionnel augmente donc la concentration à l'équivalence de l'acide conjugué de la base B_1 diminue et par suite pH_E va augmenter.