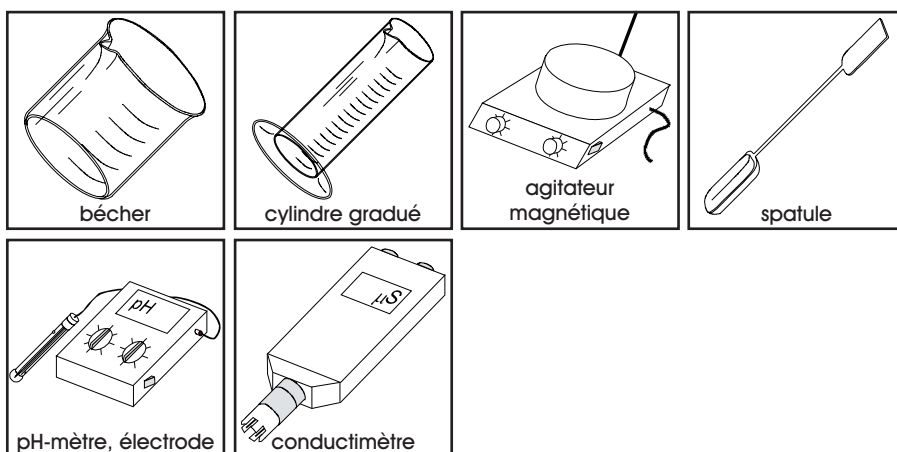


## BUTS

Aborder qualitativement la force des acides et des bases en solution aqueuse, par mesures conductimétrique et pH-métrique, et étudier les équilibres acido-basiques ainsi que la notion de couple acide-base.

## MATERIEL

3 béchers de 50 ml, 1 cylindre gradué de 25 ml, 1 agitateur magnétique avec tige et pince, 1 barreau d'agitation, 1 spatule, comptes-gouttes, 1 pH-mètre avec électrode, 1 conductimètre.



## REACTIFS

Acide chlorhydrique (HCl 0.01 M), hydroxyde de sodium (NaOH 0.01M), acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH 0.01 M), ammoniacque (NH<sub>4</sub>OH 0.01 M), acétate de sodium (CH<sub>3</sub>COONa), chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl), Coca-Cola, vinaigre.

<p><b>HCl</b></p> <p>état .....solution 0.01 M</p> <p>MM .....36.46 g/mol</p> <p><b>X</b></p> <p>CH 5</p>	<p><b>NaOH</b></p> <p>état .....solution 0.01 M</p> <p>MM .....40.00 g/mol</p> <p><b>X</b></p> <p>CH 4</p>	<p><b>CH<sub>3</sub>COOH</b></p> <p>état .....solution 0.01 M</p> <p>MM .....60.05 g/mol</p> <p><b>X</b></p> <p>CH 5      récup O</p>	<p><b>NH<sub>4</sub>OH</b></p> <p>état .....solution 0.01 M</p> <p>MM .....35.05 g/mol</p> <p><b>X</b></p> <p>CH 5</p>
<p><b>CH<sub>3</sub>COONa</b></p> <p>état .....solide</p> <p>MM .....82.04 g/mol</p> <p>CH F</p>	<p><b>NH<sub>4</sub>Cl</b></p> <p>état .....solide</p> <p>MM .....53.49 g/mol</p> <p><b>X</b></p> <p>CH 4</p>		

## RECOMMANDATIONS

Manipuler avec précaution le pH-mètre (particulièrement son électrode) et le conductimètre; ne pas les laisser enclenchés inutilement. Ne pas faire tourner trop rapidement l'agitateur magnétique, pour éviter les projections. Manipuler avec précaution les solutions d'acide chlorhydrique, d'hydroxyde de sodium et d'ammoniacque: **Ne pas ingérer ou mettre en contact avec la peau ou les yeux.**

MANIPULATIONS  
ET DISCUSSIONDETERMINATION DU DEGRE DE DISSOCIATION PAR LA MESURE DE LA  
CONDUCTANCE

◆ La **conductimétrie** est une méthode d'analyse qui permet d'évaluer le taux de substances **ioniques** se trouvant dans une solution aqueuse, en mesurant la **conductance** de cette dernière.

◆ La conductance  $G$  d'un électrolyte est exprimée l'inverse de sa résistance  $R$ , selon l'expression:

$$G = 1/R$$

$G$  est exprimé en Siemens [S],  $R$  est exprimé en ohm [ $\Omega$ ].

La conductance d'une solution est directement proportionnelle à la **concentration en ions** dans la solution, au **nombre de charges des ions**, ainsi qu'à leur **mobilité**.

◆ La **mobilité** d'un ion, qui est par définition sa vitesse dans un champ électrique unitaire, est d'autant plus importante que l'ion est petit (**rayon ionique**), mais elle dépend aussi du **degré d'hydratation** de l'ion (nombre de molécules d'eau fixées autour de celui-ci) et de la **température**, qui influence la **viscosité** de la solution.

◆ Dans un conductimètre, les électrodes de mesure sont deux tiges métalliques, de surface et de distance caractéristique constantes. Le conductimètre mesure la conductance du volume de solution situé entre les deux tiges, en micro-Siemens [ $\mu$ S].

1. Pour toutes les manipulations qui suivent, utiliser de la verrerie propre et sèche.

A l'aide d'un compte-gouttes, introduire exactement 50 gouttes d'**acide chlorhydrique** 0.01 M dans un bécher de 50 ml.

Ajouter précisément 20 ml d'eau, mesurés au moyen d'un cylindre gradué.

2. Enlever le capuchon de protection du conductimètre et introduire son extrémité dans la solution en remuant un peu.

Enclencher le conductimètre et noter la valeur de la conductance lorsqu'elle est stabilisée.

Déclencher le conductimètre, rincer soigneusement les électrodes à l'eau déminéralisée et les essuyer avec du papier absorbant.

3. Répéter les opérations des points 1 et 2 avec les solutions d'**acide acétique** 0.01 M, puis d'**hydroxyde de sodium** 0.01 M, et enfin d'**ammoniaque** 0.01 M.

4. A l'issue des mesures, déclencher le conductimètre, rincer soigneusement les électrodes avec de l'eau déminéralisée, les essuyer et replacer le capuchon protecteur.

? 1. En comparant les molarités et les conductances mesurées pour les deux acides, indiquer lequel possède le degré de dissociation le plus élevé et justifier. Idem pour les deux bases.

◆ Il existe un lien direct entre la force d'un acide et son degré de dissociation. Plus un acide est **dissocié** dans l'eau (c'est-à-dire plus il perd aisément son proton  $H^+$ ), plus il exprimera son caractère acide et sa **force** sera grande. Inversément, un acide ne se dissociant qu'en faible proportion sera considéré comme faible.

- ? 2. Entre HCl et CH<sub>3</sub>COOH, quel est donc l'acide le plus fort?  
Et entre NaOH et NH<sub>4</sub>OH, quelle est la base la plus forte?
- ? 3. Sachant que le degré de dissociation du HCl et du NaOH est total, comparer la mobilité des ions de l'acide avec celle des ions de la base et justifier les réponses.

#### DETERMINATION DU DEGRE DE DISSOCIATION PAR LA MESURE DU pH

- ◆ Le paramètre caractérisant l'acidité, la neutralité ou la basicité d'une solution est le pH.

Une solution **acide** est caractérisée par un pH inférieur à 7.

Une solution **neutre** est caractérisée par un pH égal à 7.

Une solution **basique** est caractérisée par un pH supérieur à 7.

- ◆ Le pH d'une solution est l'expression de sa concentration en protons H<sup>+</sup>:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

Pour un **acide fort**, c'est-à-dire entièrement dissocié dans l'eau, l'équation qui relie le pH de la solution à la concentration de l'acide est:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}[\text{acide fort}]$$

Par exemple, le pH d'une solution contenant 5·10<sup>-3</sup> M d'acide fort est:

$$\text{pH} = -\log_{10}(5 \cdot 10^{-3}) = 2.3$$

- ◆ Pour une base forte, entièrement dissociée, l'équation qui relie le pH de la solution à la concentration de la base est:

$$\text{pH} = 14 - (-\log_{10}[\text{base forte}])$$

Par exemple, le pH d'une solution contenant 5·10<sup>-3</sup> M de base forte est:

$$\text{pH} = 14 - (-\log_{10}(5 \cdot 10^{-3})) = 11.7$$

- ◆ Le pH-mètre permet la mesure du pH d'une solution. Son électrode est constituée d'un bulbe de verre qui emprisonne une solution d'acide de concentration constante et connue.

La différence de concentration en protons H<sup>+</sup> entre l'intérieur du bulbe et la solution induit une différence de potentiel qui est convertie par le pH-mètre en valeur de pH, à la température de la solution.

5. Préparer le pH-mètre, **en manipulant l'électrode avec soin**:

Sortir l'électrode de l'éprouvette contenant la solution de stockage.

Rincer l'électrode à l'eau déminéralisée et la sécher avec du papier absorbant, puis la fixer par sa partie plastique dans la pince montée sur la tige de l'agitateur magnétique.

Pour les manipulations qui suivent, utiliser de la verrerie propre.

#### MESURES DU pH DES SOLUTIONS ACIDES

6. Le pH-mètre est déjà étalonné pour les mesures qui suivent.

Dans un bécher propre de 50 ml, introduire environ 30 ml d'**acide acétique** 0.01 M et un barreau d'agitation. Placer le bécher sur l'agitateur magnétique et enclencher ce dernier.

Abaisser l'extrémité de l'électrode de pH dans la solution d'acide acétique.

Enclencher le pH-mètre et mesurer le pH de la solution après environ une minute, lorsque la valeur est stable. Noter cette valeur.

Laisser le pH-mètre enclenché.

7. Dans cette solution, ajouter une pointe de spatule d'**acétate de sodium**.

Attendre la dissolution totale de ce sel et mesurer le pH de la solution après

environ une minute, lorsque la valeur est stable. Noter cette valeur.

Déclencher le pH-mètre. Retirer l'électrode du bécher, la rincer abondamment à l'eau déminéralisée et la placer momentanément dans un bécher d'eau déminéralisée.

Déclencher l'agitateur magnétique et en retirer le bécher.

- ? 4. Connaissant la concentration de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , calculer la valeur de pH au moyen de la formule des acides forts et comparer cette valeur au pH mesuré expérimentalement au point 6.

Expliquer et justifier ces deux valeurs de pH.

Ecrire l'équation de dissociation de l'acide acétique dans l'eau.

- ? 5. En fonction des observations du point 7, déduire le caractère (acide, neutre ou basique) de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (entièrement dissocié).

Préciser si ce sel modifie l'équilibre de dissociation de l'acide acétique, et dans quel sens. Justifier la réponse.

8. Répéter les opérations du point 6, mais en remplaçant l'acide acétique par 30 ml d'acide chlorhydrique 0.01 M.

Rincer l'électrode de pH avec de l'eau déminéralisée entre chaque mesure.

- ? 6. Connaissant la concentration de  $\text{HCl}$ , calculer la valeur de pH au moyen de la formule des acides forts et comparer cette valeur au pH mesuré expérimentalement au point 8.

Expliquer et justifier ces deux valeurs de pH.

Ecrire l'équation de dissociation de l'acide chlorhydrique dans l'eau.

9. Mesurer le pH du Coca-Cola, puis du vinaigre, selon la procédure utilisée au point 6.

- ? 7. Le Coca-Cola contient de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 0.005 M. Le vinaigre contient de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à 0.8 M.

Discuter la force relative de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans le Coca-Cola et de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans le vinaigre, en connaissant leur pH et leur concentration. Justifier la réponse.

#### MESURE DU pH DES SOLUTIONS BASIQUES

10. Le pH-mètre doit être étalonné avec deux solutions tampon (pH = 7 et pH = 9) avant de procéder aux mesures qui suivent: S'adresser à l'assistant.

Répéter les opérations du point 6, mais en remplaçant l'acide acétique par 30 ml d'ammoniaque 0.01 M.

11. Répéter les opérations du point 7, mais en remplaçant l'acétate de sodium par une pointe de spatule de chlorure d'ammonium.

- ? 8. Connaissant la concentration de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , calculer la valeur de pH au moyen de la formule des bases fortes et comparer cette valeur au pH mesuré expérimentalement au point 10.

Expliquer et justifier ces deux valeurs de pH.

Ecrire l'équation de dissociation de l'ammoniaque dans l'eau.

- ? 9. En fonction des observations du point 10, déduire le caractère (acide, neutre ou basique) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (entièrement dissocié).

Préciser si ce sel modifie l'équilibre de dissociation de l'ammoniaque, et dans quel sens. Justifier la réponse.

12. Répéter les opérations du point 6, mais en remplaçant l'acide acétique par 30 ml d'hydroxyde de sodium 0.01 M.

? 10. Connaissant la concentration de NaOH, calculer la valeur de pH au moyen de la formule des bases fortes et comparer cette valeur au pH mesuré expérimentalement au point 11.

Expliquer et justifier ces deux valeurs de pH.

Ecrire l'équation de dissociation de l'hydroxyde de sodium dans l'eau.

RECUPERATION  
ET NETTOYAGE

Vider toutes les solutions dans l'évier sous courant d'eau. Laver la verrerie utilisée à l'eau, puis la rincer à l'eau déminéralisée.

## PREPARATION

**Expérience pour un groupe de 2 étudiants.****1. Solution d'acide chlorhydrique 0.01 M:**

Pour obtenir des résultats précis, il est conseillé d'utiliser une solution standard d'acide chlorhydrique 0.100 M (p.ex. solution prête à l'emploi, ou cartouche de solution concentrée pour dilution; Fluka ou Merck) et de la diluer exactement  $10\times$ . 1000 ml de solution finale suffisent pour environ 25 groupes.

**2. Solution d'hydroxyde de sodium 0.01 M:**

Utiliser de préférence une solution standard d'hydroxyde de sodium 0.100 M et la diluer exactement  $10\times$ . 1000 ml de solution finale suffisent pour environ 25 groupes.

Les solutions de NaOH se carbonatent rapidement (précipitation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); elles ne doivent par conséquent pas être préparées trop longtemps à l'avance.

**3. Solution d'acide acétique 0.01 M:**

Utiliser de préférence une solution standard d'acide acétique 0.100 M et la diluer exactement  $10\times$ . 1000 ml suffisent pour environ 25 groupes.

**4. Solution d'ammoniaque 0.01 M:**

Utiliser de préférence une solution standard d'ammoniaque 0.100 M et la diluer exactement  $10\times$ . 1000 ml suffisent pour environ 25 groupes.

**5. Acétate de sodium:**

Utiliser tel quel le  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

**6. Chlorure d'ammonium:**

Utiliser tel quel le  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**7. Coca-Cola:**

Si possible, dégaser le Coca-Cola avant l'expérience.

**8. Vinaigre:**

Utiliser du vinaigre de table, voire du vinaigre de nettoyage (plus concentré en  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Les indications du protocole s'appliquent au vinaigre de table, dont la concentration en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est de 0.8 M approximativement.

**9. Matériel nécessaire pour un groupe de 2 étudiants:**

3 béchers de 50 ml

1 cylindre gradué de 25 ml

1 agitateur magnétique avec tige et pince

1 petit barreau d'agitation

1 spatule de nickel

3-4 comptes-gouttes en plastique fin

1 pH-mètre avec électrode séparée; étalonner l'instrument avant usage avec 2 solutions tampon ( $\text{pH} = 7$  et  $\text{pH} = 4$ ) à température ambiante; le pH-mètre utilisé a une précision de mesure de  $\pm 0.2$  unités seulement; pour une mesure précise des valeurs de pH en milieu basique, il est nécessaire de ré-étalonner l'électrode avec 2 solutions tampon ( $\text{pH} = 7$  et  $\text{pH} = 9$ ).

1 conductimètre (l'instrument est calibré d'usine)

papier absorbant

**11. Durée de l'expérience:**

Environ 70 min de manipulations.

## DISCUSSION

La table ci-dessous résume les valeurs de conductance et de pH mesurées dans cette expérience:

Mesures de conductance	
HCl	≈ 500 μS (entièrement dissocié; ions très mobiles)
CH <sub>3</sub> COOH	≈ 50 μS (faiblement dissocié)
NaOH	≈ 200 μS (entièrement dissocié; ions moins mobiles)
NH <sub>4</sub> OH	≈ 40 μS (faiblement dissocié)
Mesures de pH	
HCl	≈ 2.0 (acide fort)
CH <sub>3</sub> COOH	≈ 3.4 (acide faible)
CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa	> 5 (acide faible + base conjuguée faible)
NaOH	≈ 12 (base forte)
NH <sub>4</sub> OH	≈ 10.6 (base faible)
NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl	< 9 (base faible + acide conjugué faible)

- ? 1. En comparant les molarités et les conductances mesurées pour les deux acides, indiquer lequel possède le degré de dissociation le plus élevé et justifier. Idem pour les deux bases.

Les conductances mesurées pour les différentes solutions sont mentionnées ci-dessous:

HCl 0.01 M: ≈ 500 μS

CH<sub>3</sub>COOH 0.01 M: ≈ 50 μS

NaOH 0.01 M: ≈ 200 μS

NH<sub>4</sub>OH 0.01 M: ≈ 40 μS

L'acide chlorhydrique présente une conductance environ 10 fois plus élevée (une résistance environ 10 fois plus faible) que l'acide acétique, à concentration équivalente. On en déduit que HCl est beaucoup plus dissocié que CH<sub>3</sub>COOH.

Par analogie, l'hydroxyde de sodium a une conductance environ 5 fois plus élevée que le chlorure d'ammonium. NaOH est donc beaucoup plus dissocié que NH<sub>4</sub>OH.

- ? 2. Entre HCl et CH<sub>3</sub>COOH, quel est donc l'acide le plus fort? Et entre NaOH et NH<sub>4</sub>OH, quelle est la base la plus forte?

Puisque HCl est plus dissocié que CH<sub>3</sub>COOH, ce dernier est un acide plus faible que l'acide chlorhydrique. HCl est un acide fort, entièrement dissocié en solution aqueuse.

Par analogie, NH<sub>4</sub>OH est une base plus faible que NaOH. NaOH est une base forte, entièrement dissociée dans l'eau.

- ? 3. Sachant que le degré de dissociation du HCl et du NaOH est total, comparer la mobilité des ions de l'acide avec celle des ions de la base et justifier les réponses.

La conductance de la solution de NaOH est approximativement deux fois plus faible que la solution de HCl.

Puisque la température et les concentrations sont identiques, on en conclut que les ions H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont plus mobiles et plus petits que les ions Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>.

- ? 4. Connaissant la concentration de CH<sub>3</sub>COOH, calculer la valeur de pH au moyen de la formule des acides forts et comparer cette valeur au pH mesu-

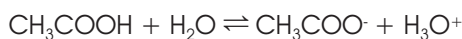
ré expérimentalement au point 6.

Expliquer et justifier ces deux valeurs de pH.

Ecrire l'équation de dissociation de l'acide acétique dans l'eau.

Si on considère  $\text{CH}_3\text{COOH}$  comme un acide fort, le pH de la solution 0.01 M est de 2. On mesure expérimentalement 3.4, c'est-à-dire une acidité approximativement 25 fois plus faible ( $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{calculé}}/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mesuré}} = 10^{-2}/10^{-3.4}$ ).

L'acide acétique est donc effectivement un acide faible, qui n'est pas entièrement dissocié en solution aqueuse. On peut donc écrire:



- ? 5. En fonction des observations du point 7, déduire le caractère (acide, neutre ou basique) de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (entièrement dissocié).

Préciser si ce sel modifie l'équilibre de dissociation de l'acide acétique, et dans quel sens. Justifier la réponse.

Le sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  est la base conjuguée de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; c'est une base faible, obtenue par neutralisation de l'acide acétique (acide faible) avec l'hydroxyde de sodium (base forte).

$\text{CH}_3\text{COONa}$  basifie en conséquence la solution d'acide acétique et modifie l'équilibre de dissociation de ce dernier, de la droite vers la gauche.

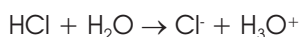
- ? 6. Connaissant la concentration de HCl, calculer la valeur de pH au moyen de la formule des acides forts et comparer cette valeur au pH mesuré expérimentalement au point 8.

Expliquer et justifier ces deux valeurs de pH.

Ecrire l'équation de dissociation de l'acide chlorhydrique dans l'eau.

Si on considère HCl comme un acide fort, le pH de la solution 0.01 M est de 2. C'est cette valeur que l'on mesure expérimentalement.

L'acide chlorhydrique est donc effectivement un acide fort entièrement dissocié en solution aqueuse. On peut donc écrire:



- ? 7. Le Coca-Cola contient de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 0.005 M. Le vinaigre contient de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à 0.8 M.

Discuter la force relative de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans le Coca-Cola et de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans le vinaigre, en connaissant leur pH et leur concentration. Justifier la réponse.

Si  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un acide fort, son pH attendu est, pour une concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  M en acide phosphorique, de 2.3 (1 proton acide fort), 2.0 (2 protons forts), ou 1.8 (3 protons forts). Expérimentalement, on mesure  $\text{pH} = 2.3$ . On peut donc conclure que le premier proton de l'acide phosphorique est fortement dissocié, mais que les deux protons suivants sont faibles.

Pour  $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.8$  M, on s'attend à  $\text{pH} = 0.97$  si l'acide acétique est un acide fort. La valeur expérimentale est  $\text{pH} = 2.5-2.7$ , ce qui confirme effectivement que l'acide acétique est un acide faible.

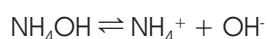
- ? 8. Connaissant la concentration de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , calculer la valeur de pH au moyen de la formule des bases fortes et comparer cette valeur au pH mesuré expérimentalement au point 10.

Expliquer et justifier ces deux valeurs de pH.

Ecrire l'équation de dissociation de l'ammoniaque dans l'eau.

Si on considère  $\text{NH}_4\text{OH}$  comme une base forte, le pOH de la solution 0.01 M est de 2, donc son pH est de 12. On mesure expérimentalement 10.6, c'est-à-dire une basicité approximativement 25 fois plus faible.

L'ammoniaque est donc effectivement une base faible, qui n'est pas entièrement dissociée en solution aqueuse, et on peut alors écrire:



? 9. En fonction des observations du point 10, déduire le caractère (acide, neutre ou basique) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (entièrement dissocié).

Préciser si ce sel modifie l'équilibre de dissociation de l'ammoniaque, et dans quel sens. Justifier la réponse.

Le sel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est l'acide conjugué de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; c'est un acide faible, obtenu par neutralisation de l'acide chlorhydrique (acide fort) avec l'ammoniaque (base faible).

$\text{NH}_4\text{Cl}$  acidifie en conséquence la solution d'ammoniaque et modifie l'équilibre de dissociation de ce dernier, de la droite vers la gauche.

? 10. Connaissant la concentration de  $\text{NaOH}$ , calculer la valeur de pH au moyen de la formule des bases fortes et comparer cette valeur au pH mesuré expérimentalement au point 11.

Expliquer et justifier ces deux valeurs de pH.

Ecrire l'équation de dissociation de l'hydroxyde de sodium dans l'eau.

Si on considère  $\text{NaOH}$  comme une base forte, le pOH de la solution 0.01 M est de 2, donc son pH est de 12. C'est cette valeur que l'on mesure expérimentalement.

L'hydroxyde de sodium est donc effectivement une base forte entièrement dissociée en solution aqueuse, et on peut alors écrire:

