

# Chapitre 6

## VARIATION DU pH AU COURS D'UNE RÉACTION ENTRE UN ACIDE ET UNE BASE

### OBJECTIFS

- 1/ Suivre expérimentalement l'évolution du pH au cours d'une réaction relative au dosages acide base .
- 2/ Tracer et interpréter une courbe de variation du pH d'une solution d'acide (ou de base) en fonction du volume de base (ou d'acide) ajouté.
- 3/ Exploiter les courbes de dosage par pH-métrie pour la détermination de la concentration d'une solution d'acide fort ou de base forte.
- 4/ Choisir un indicateur coloré convenable pour repérer l'équivalence au cours d'un dosage acide-base.

### PRÉREQUIS

- \* Réaction acide-base.
- \* Couple acide/base.
- \* Définition et détermination du pH.
- \* Loi d'action de masse.

### PLAN

- I- Détermination du taux d'avancement final d'une réaction acide-base
- II- Variation du pH d'une solution d'un monoacide fort suite à l'ajout d'une solution de monobase forte
- III- Variation du pH d'une solution d'un monoacide faible suite à l'ajout d'une solution de monobase forte
- IV- Variation du pH d'une solution d'une monobase faible suite à l'ajout d'une solution d'un monoacide fort
- V- Applications aux dosages acide-base



Les déboucheurs des conduites sanitaires vendus dans le commerce contiennent 20% en masse environ de soude  $\text{NaOH}$ . Un détartrant commercial contient en moyenne 5% d'acide chlorhydrique.

*Dans un laboratoire d'analyse comment peut-on déterminer la concentration molaire précise de ces solutions ?*

## I- DETERMINATION DU TAUX D'AVANCEMENT FINAL D'UNE REACTION ACIDE-BASE

### I-1/ Activité

Introduire dans un bécher 20 mL d'une solution d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  de concentration molaire  $C_A$  égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et ajouter 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  de concentration molaire  $C_B = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Mesurer, tout en agitant, le pH du mélange et noter qu'il est égal à 4,80 (**fig.1**).

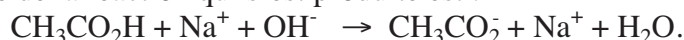


**Figure 1.** Mesure du pH d'un mélange d'acide éthanóïque et de soude.

- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- 2/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système constitué par le mélange des deux solutions.
- 3/ Evaluer le taux d'avancement final et montrer que la réaction entre l'acide et la base est pratiquement totale.
- 4/ Montrer qu'on arrive à la même conclusion en calculant la valeur de la constante de la loi d'action de masse de la réaction acide-base mise en jeu.

### I-2/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction qui s'est produite est :



Les ions sodium étant inertes, l'équation chimique précédente peut être simplifiée en écrivant simplement :



Le pH du mélange est égal à 4,8, on en déduit que la concentration molaire des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  est égale à  $1,6.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Comme le produit ionique de l'eau ( $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ ) est égal à  $10^{-14}$  à la température ambiante, on en déduit que la concentration molaire des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  est égale à  $6,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Or, la concentration molaire des ions hydroxyde est égale à :  $\frac{n_{\text{OH}^-}}{V_A + V_B}$  ;

d'où :  $n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] (V_A + V_B) = 6,25 \cdot 10^{-10} \times (20 + 5) \cdot 10^{-3} = 1,56 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$ .

Dressons le tableau descriptif du système à l'état initial et à l'état final :

| Equation chimique |                  | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ |                 |       |       |
|-------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------|-------|
| Etat du système   | Avancement (mol) | Quantité de matière (mol)                                                                                |                 |       |       |
| initial           | 0                | $2 \cdot 10^{-4}$                                                                                        | $10^{-4}$       | 0     | 0     |
| intermédiaire     | x                | $2 \cdot 10^{-4} - x$                                                                                    | $10^{-4} - x$   | x     | x     |
| final             | $x_f$            | $2 \cdot 10^{-4} - x_f$                                                                                  | $10^{-4} - x_f$ | $x_f$ | $x_f$ |

D'après les quantités de matière consignées dans le tableau ci-dessus, on peut noter que le réactif limitant de la réaction acide-base est l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  car la quantité de matière initiale de cet ion est inférieure à celle de l'acide éthanóique. En conséquence, la valeur maximale de l'avancement de la réaction est  $x_{\text{max}} = 10^{-4} \text{ mol}$ .

Or, on a :

$$n_{\text{OH}^-} = 10^{-4} - x_f = 1,56 \cdot 10^{-11} \text{ mol}.$$

On en déduit que :

$$x_f = 10^{-4} - 1,56 \cdot 10^{-11} \approx 10^{-4} \text{ mol}.$$

Le taux d'avancement final de cette réaction est pratiquement égal à 1 : la réaction (1) est pratiquement totale.

Ce résultat peut être obtenu en calculant la constante d'équilibre de la réaction acide-base (1) mise en jeu. En effet, on a :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-]} = K.$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9.$$

Comme la constante d'équilibre de la réaction est très grande, la réaction (1) peut être considérée comme **totale**.

### Remarque

Une étude similaire montre que la réaction entre une base faible et un acide fort est également **totale**.

## II- VARIATION DU pH D'UNE SOLUTION D'UN MONOACIDE FORT SUITE A L'AJOUT D'UNE SOLUTION DE MONOBASE FORTE

### II-1/ Activité

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette (ou d'un pipeteur), prélever un volume  $V_A$  égal à 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A$  égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'introduire dans un bécher approprié. Plonger dans cette solution les deux électrodes (qui peuvent être séparées ou combinées) d'un pH- mètre préalablement étalonné (**fig.2**)

Mettre en marche l'agitation magnétique de façon modérée pour homogénéiser le mélange. A l'aide d'une burette graduée, ajouter par fraction de 1 mL environ, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire initiale  $C_B$  égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

En maintenant l'agitation magnétique, mesurer à chaque fois le pH. Diminuer le volume des portions de solution ajoutées lorsque le pH commence à varier notablement.



**Figure.** Addition d'une base forte à une solution d'acide fort

Consigner les valeurs mesurées dans le tableau suivant :

|            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| $V_B$ (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH         |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $V_B$ (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH         |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $V_B$ (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH         |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**1/** Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume  $V_B$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée :  $\text{pH} = f(V_B)$ .

**2/** Décrire comment varie le pH du système chimique. Préciser l'intervalle des valeurs de  $V_B$  pour lequel le mélange est acide et la valeur de  $V_B$  ajouté à partir de laquelle le mélange devient basique.

**3/** Déterminer les coordonnées du point d'équivalence en calculant d'abord le volume de la solution basique versée à l'équivalence et en lisant ensuite, sur la courbe, la valeur du pH correspondant à  $V_{BE}$ .

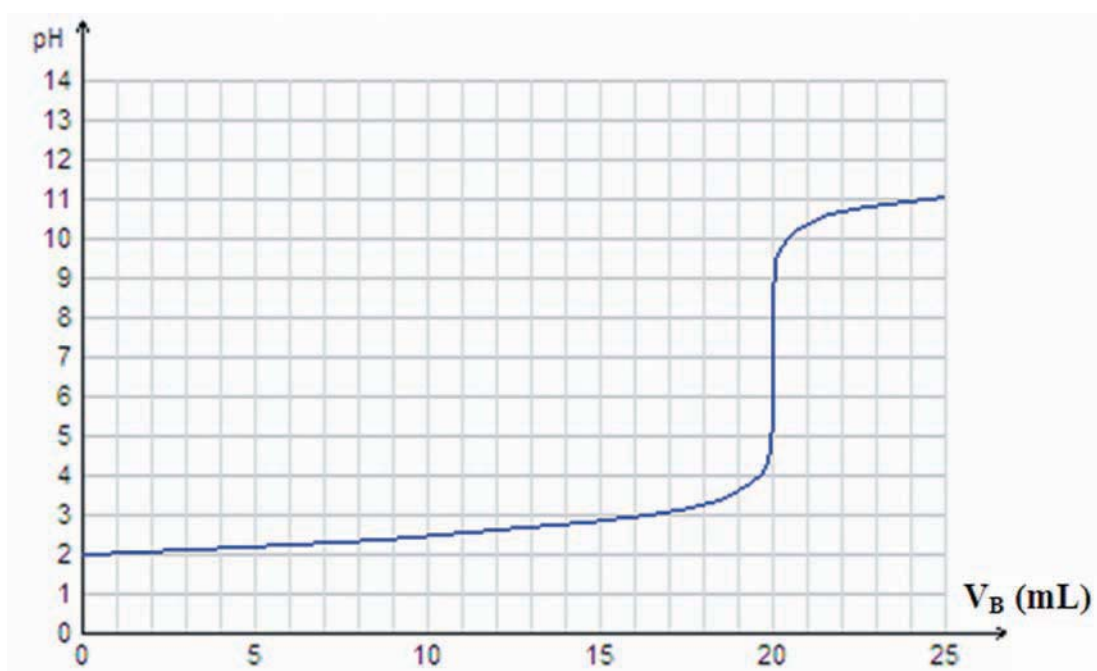
**4/** Par la méthode des tangentes, déterminer les coordonnées du point d'inflexion I de la courbe. Les comparer à celles du point d'équivalence E.

## II-2/ Interprétation

Les mesures permettent d'obtenir les valeurs consignées dans le tableau suivant :

|            |      |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V_B$ (mL) | 0,0  | 1,0  | 2,0  | 3,0   | 4,0   | 5,0   | 6,0   | 7,0   | 8,0   | 9,0   | 10,0  |
| pH         | 2,00 | 2,05 | 2,09 | 2,14  | 2,18  | 2,23  | 2,27  | 2,32  | 2,37  | 2,42  | 2,48  |
| $V_B$ (mL) | 11,0 | 12,0 | 13,0 | 14,0  | 15,0  | 16,0  | 17,0  | 18,0  | 18,5  | 19,0  | 19,5  |
| pH         | 2,54 | 2,60 | 2,68 | 2,76  | 2,85  | 2,96  | 3,09  | 3,28  | 3,41  | 3,59  | 3,90  |
| $V_B$ (mL) | 19,8 | 20,0 | 20,2 | 20,5  | 21,0  | 21,5  | 22,0  | 22,5  | 23,0  | 24,0  | 25,0  |
| pH         | 4,30 | 7,00 | 9,70 | 10,09 | 10,39 | 10,56 | 10,68 | 10,77 | 10,84 | 10,96 | 11,05 |

En rapportant les couples de valeurs ( $V_B$ , pH) dans un système d'axes ( $V_B$ , pH), on obtient le graphe de la Figure 3:



**Figure 3.** Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $10^{-2}$  M à une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-2}$  M.

Cette courbe présente trois parties :

**a)  $0 < V_B < 19$  mL (environ)**

Le pH augmente légèrement (de 2 à 3,6 environ). Le milieu est acide car le réactif limitant est l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$ . La courbe est d'abord pratiquement une portion de droite de pente faible puis elle présente une concavité dirigée vers le haut.

**b) 19 mL (environ) < V<sub>B</sub> < 21 mL (environ)**

Une variation brusque du pH se produit (de 3,6 à 10,4 environ). La solution initialement acide devient basique : on dit qu'il y a un "saut de pH". La courbe devient pratiquement parallèle à l'axe des ordonnées, puis elle présente une concavité dirigée vers le bas. Elle possède alors un **point d'inflexion I** situé au niveau du saut de pH.

A l'équivalence acido-basique, on a :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E} ; \text{ d'où :}$$

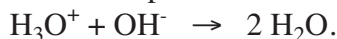
$$V_{B,E} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = \frac{10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 20 \text{ mL}.$$

A partir de la courbe, on lit : pH<sub>E</sub> ≈ 7.

L'équation chimique de la réaction qui s'est produite est :



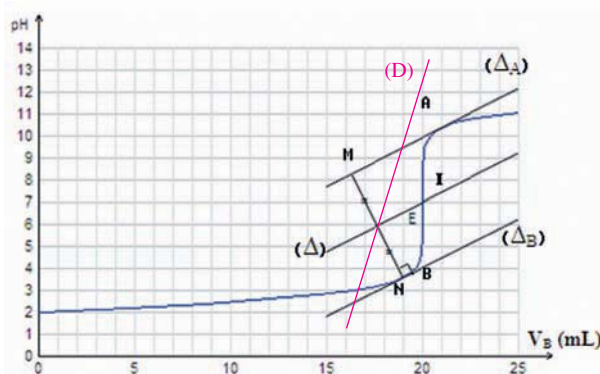
Les ions sodium Na<sup>+</sup> et les ions chlorure Cl<sup>-</sup> étant inertes, l'équation chimique précédente peut être simplifiée en écrivant:



A l'équivalence, tout se passe comme si on avait dissous C<sub>A</sub>·V<sub>A</sub> = C<sub>B</sub>·V<sub>B,E</sub> = 2·10<sup>-4</sup> mol de chlorure de sodium NaCl dans l'eau pour obtenir V<sub>A</sub> + V<sub>B,E</sub> = 40 mL de solution. Seuls les ions hydroxyde OH<sup>-</sup> et les ions hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> provenant de l'ionisation propre de l'eau sont en solution avec les ions inertes Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>. La solution obtenue est donc neutre. Le pH à l'équivalence est bien égal à 7.

En appliquant la méthode des tangentes parallèles à la courbe pH = f(V<sub>B</sub>), on peut par simple lecture déterminer les coordonnées du point d'inflexion **I** (fig.4) :

Les coordonnées de I (10 , 7) sont celles de E.



**Figure :** Méthode des tangentes parallèles

Nous constatons ainsi que la courbe pH = f(V<sub>B</sub>) présente un **point d'inflexion I** qui se trouve pratiquement au milieu du saut de pH et qui correspond au **point d'équivalence E**.

L'équivalence acido-basique est l'état d'un mélange obtenu lorsque les quantités de matière d'acide et de base sont en proportions stœchiométriques.

Pour le dosage d'un monoacide par une monobase, l'équivalence est atteinte quand la quantité du monoacide initial n<sub>A</sub> est égale à la quantité de monobase ajoutée n<sub>B</sub>. Cela se traduit par :

$$n_A = n_B$$

soit :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B.$$

La méthode des tangentes parallèles consiste à :

- travailler sur les deux parties concaves, de la courbe représentant pH = f(V<sub>B</sub>), situées de part et d'autre du pH à l'équivalence;
- choisir un point A appartenant à l'une des parties concaves et tracer la tangente (Δ<sub>A</sub>) à la courbe en A ;
- tracer la droite (Δ<sub>B</sub>) parallèle à (Δ<sub>A</sub>) et passant par le point B appartenant à la deuxième partie concave de la courbe ;
- tracer ensuite une sécante (D) à ces deux tangentes. Soient M et N les points de concourt avec (Δ<sub>A</sub>) et (Δ<sub>B</sub>).

La droite (Δ) parallèle à (Δ<sub>A</sub>) et passant par le milieu du segment MN coupe la courbe pH = f(V<sub>B</sub>) au point d'inflexion I.

c)  $V_B > 21 \text{ mL}$  (environ)

Le pH augmente peu et la solution est basique (le réactif limitant est l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). La courbe est pratiquement une portion de droite de pente faible.

### Remarques

a) Les coordonnées du point d'équivalence ( $V_{B,E}$ ,  $\text{pH}_E$ ) ne peuvent pas être déduites de la courbe facilement en calculant  $V_{BE}$  et en lisant  $\text{pH}_E$  car la courbe est presque parallèle à l'axe des ordonnées autour du point d'équivalence E.

b) Comme les coordonnées du point d'équivalence ( $V_{B,E}$ ,  $\text{pH}_E$ ) sont celles du point d'inflexion situé sur le saut de pH, ses coordonnées peuvent être aussi déterminées par la méthode de la courbe dérivée (fig.5).

La méthode de la courbe dérivée consiste à utiliser le fait qu'au point d'inflexion d'une courbe,

la dérivée seconde  $\frac{d^2f(x)}{dx^2}$  d'une fonction  $f(x)$

s'annule (la dérivée  $\frac{df(x)}{dx}$  passe par un extrémum).

Moyennant un logiciel approprié, on peut

superposer la courbe représentant  $\frac{dpH}{dV_B}$

avec la courbe représentative de la fonction  $\text{pH} = f(V_B)$  et déterminer  $V_{B,E}$  et  $\text{pH}_E$ .

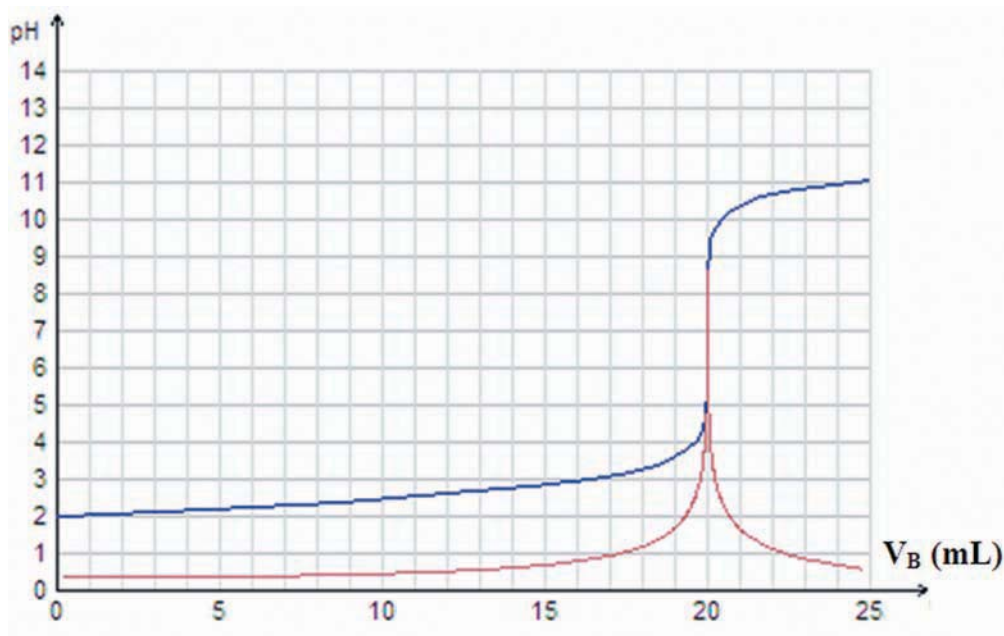
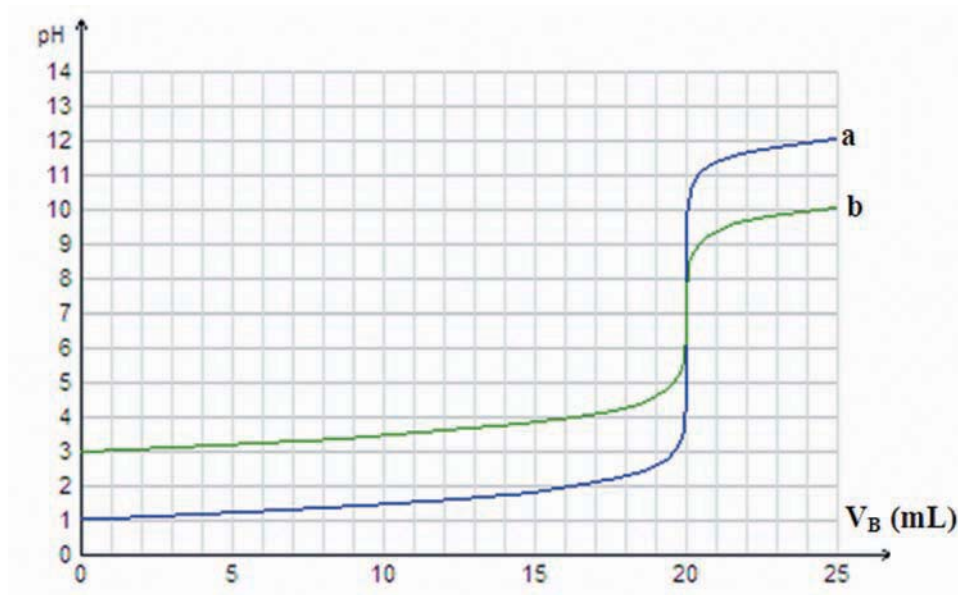


Figure 5. Méthode de la courbe dérivée (en rouge)

La méthode des tangentes parallèles et la méthode de la courbe dérivée conduisent à des valeurs approchées de  $V_{B,E}$  et de  $\text{pH}_E$ .

c) Pour des solutions d'acides (ou de bases) de concentrations différentes, l'allure des courbes de variation du pH en fonction du volume de réactif ajouté reste inchangée et le pH est toujours égal à 7 à l'équivalence, mais le saut de pH n'est pas le même (**fig.6**).



**Figure 6.** Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une solution d'acide chlorhydrique dans le cas où :

a/  $C_A = C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  , b/  $C_A = C_B = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Le saut de pH augmente lorsque  $C_A$  et/ou  $C_B$  augmentent, et diminue lorsque  $C_A$  et/ou  $C_B$  diminuent.

### II-3/ Généralisation

Les conclusions tirées à partir de l'étude de la réaction d'une solution d'acide chlorhydrique et d'une solution d'hydroxyde de sodium sont obtenues pour toute réaction entre une solution d'un monoacide fort et une solution d'une monobase forte.

**A l'équivalence acido-basique**, obtenue suite à la réaction entre une solution d'un monoacide fort AH et une solution de monobase forte B, **le pH est égal à 7 à 25°C**.

### III- VARIATION DU pH D'UNE SOLUTION D'UN MONOACIDE FAIBLE SUITE A L'AJOUT D'UNE SOLUTION DE MONOBASE FORTE

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour l'étude de la réaction entre une solution d'un acide fort et une solution d'une base forte.

#### III-1/ Activité

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette (ou d'un pipeteur), prélever un volume  $V_A$  égal à 20 mL d'une solution d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  de concentration molaire initiale  $C_A$  égale à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et l'introduire dans un bécher approprié. Mesurer le pH de cette solution à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné.

A l'aide d'une burette graduée, ajouter (comme indiqué dans le tableau ci-dessous) un volume  $V_B$  d'une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  de concentration molaire initiale  $C_B$  égale à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et mesurer le pH après chaque addition. Diminuer le volume des portions de solution ajoutées lorsque le pH commence à varier notablement.

Consigner les mesures dans le tableau suivant :

|                    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $V_B \text{ (mL)}$ | 0,0  | 0,5  | 1,0  | 2,0  | 3,0  | 4,0  | 5,0  | 6,0  | 7,0  | 8,0  | 9,0  |
| pH                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| $V_B \text{ (mL)}$ | 10,0 | 11,0 | 12,0 | 13,0 | 14,0 | 15,0 | 16,0 | 17,0 | 18,0 | 18,5 | 19,0 |
| pH                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| $V_B \text{ (mL)}$ | 19,5 | 19,8 | 20,0 | 20,2 | 20,5 | 21,0 | 21,5 | 22   | 23,0 | 24,0 | 25,0 |
| pH                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

1/ Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume  $V_B$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté.

2/ Tracer les tangentes à la courbe aux points d'abscisses 0, 5 et 17 mL. Décrire comment varie la pente de la tangente à la courbe quand le volume  $V_B$  varie de 0 à 17 mL.

3/ Déterminer les coordonnées du point d'équivalence en calculant d'abord le volume de la solution basique versée à l'équivalence et en lisant ensuite, sur la courbe, la valeur du pH correspondant à  $V_{B,E}$ .

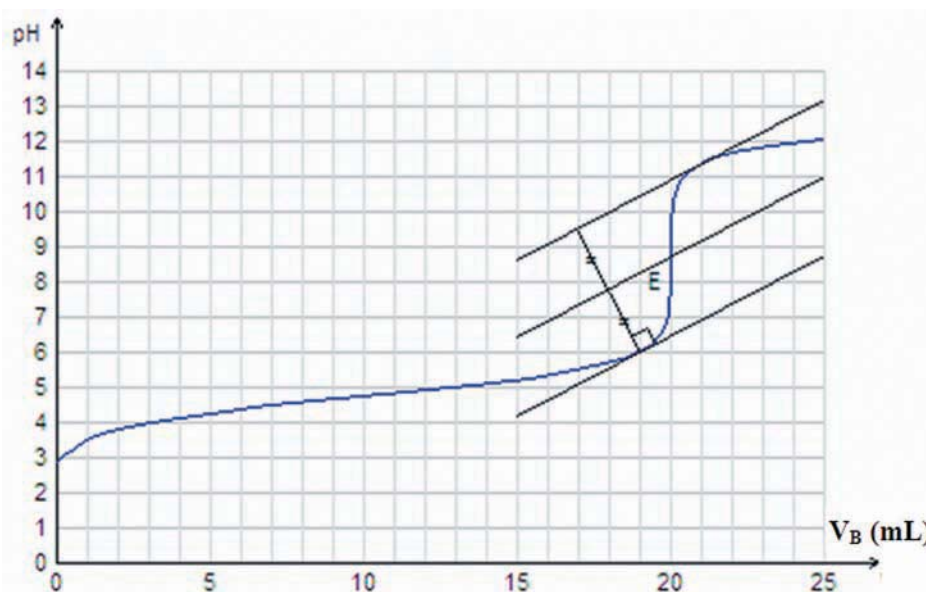
4/ Par la méthode des tangentes parallèles ou par la méthode de la courbe dérivée (moyennant un logiciel approprié), déterminer les coordonnées du point d'inflexion I (situé au niveau du saut de pH) de la courbe. Les comparer à celles du point d'équivalence E.

### III-2/ Interprétation

Les mesures du pH relevées après chaque addition de la solution de base permettent d'obtenir le tableau de valeurs suivant :

|            |      |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V_B$ (mL) | 0,0  | 0,5  | 1,0  | 2,0   | 3,0   | 4,0   | 5,0   | 6,0   | 7,0   | 8,0   | 9,0   |
| pH         | 2,88 | 3,25 | 3,50 | 3,80  | 4,00  | 4,15  | 4,27  | 4,38  | 4,48  | 4,57  | 4,66  |
| $V_B$ (mL) | 10,0 | 11,0 | 12,0 | 13,0  | 14,0  | 15,0  | 16,0  | 17,0  | 18,0  | 18,5  | 19,0  |
| pH         | 4,75 | 4,84 | 4,93 | 5,02  | 5,12  | 5,23  | 5,35  | 5,50  | 5,70  | 5,84  | 6,03  |
| $V_B$ (mL) | 19,5 | 19,8 | 20,0 | 20,2  | 20,5  | 21,0  | 21,5  | 22    | 23,0  | 24,0  | 25,0  |
| pH         | 6,34 | 6,75 | 8,72 | 10,70 | 11,09 | 11,39 | 11,56 | 11,68 | 11,84 | 11,96 | 12,05 |

Ces résultats permettent de tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$  (fig.7).



**Figure 7.** Evolution du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $10^{-1}$  M à une solution d'acide éthanóïque  $10^{-1}$  M.

Cette courbe présente trois parties :

#### a) $0 < V_B < 19$ mL (environ)

Le pH augmente de 2,9 à 6 environ.

Pour les premières fractions de solution de base ajoutées, le pH accuse une augmentation assez perceptible puis au fur et à mesure que le volume  $V_B$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée augmente, l'augmentation du pH devient plus faible. La pente de la tangente à la courbe est minimale pour  $V_B = 10$  mL volume pour lequel la concavité de la courbe change de sens : le point correspondant est donc **un point d'inflexion** (point où la tangente à la courbe est pratiquement parallèle à l'axe des abscisses).

En ce point  $\frac{dpH}{dV_B}$  est minimale.

α) Pour  $V_B = 0 \text{ mL}$ , nous avons une solution aqueuse d'acide éthanóique qui est un acide faible, son ionisation dans l'eau est limitée et aboutit à un équilibre dynamique. L'équation chimique de la réaction de dissociation de cet acide est:



β) Lors de l'addition progressive de la solution d'hydroxyde de sodium, les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  réagissent avec les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  selon la réaction d'équation :



La molarité des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue suite à la réaction de neutralisation (3) et par dilution par la solution basique; d'après les conditions d'évolution, le système évolue dans le sens de l'ionisation de l'acide (réaction directe +2).

Le processus global est la somme des deux réactions (+2) et (+3) représentée par :



qui est une réaction pratiquement totale. En effet, la constante de la loi d'action de masse  $K_1$  pour cette réaction est telle que:

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9.$$

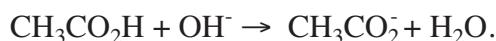
On peut conclure que cette réaction fait disparaître quasi totalement le réactif limitant à savoir :

- les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  avant l'équivalence;
- l'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  après l'équivalence.

### b) $19 \text{ mL (environ)} < V_B < 21 \text{ mL (environ)}$

Le pH augmente de 6 à 11,4 environ et la courbe présente un point d'inflexion (point où la tangente à la courbe est pratiquement parallèle à l'axe des ordonnées) qui se trouve au point d'abscisse  $V_B = 20 \text{ mL}$ . En ce point, la méthode des tangentes parallèles permet de lire un  $\text{pH} = 8,7$ .

L'équation chimique simplifiée de la réaction qui s'est produite est :



α) A l'équivalence, tout se passe comme si on avait dissous  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  dans l'eau pour obtenir  $40 \text{ mL}$  de solution. En plus des ions inertes  $\text{Na}^+$  et des entités moléculaires, il existe les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de l'ionisation propre de l'eau, les ions éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  issus de l'ionisation propre de l'eau et de la réaction de la base faible  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  avec l'eau:



En conséquence :  $[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  ; la solution obtenue à l'équivalence est donc basique et le pH est bien supérieur à 7.

Supposons que, dans les conditions de l'expérience, la proportion des ions éthanoate transformés jusqu'à l'équivalence en acide éthanoïque est faible et que les ions  $\text{OH}^-$  provenant de l'ionisation propre de l'eau sont négligeables devant ceux formés à partir de la réaction **(-1)** et calculons le pH à partir de l'expression :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{B,E}}) ; \text{ le rapport } \frac{C_A \cdot V_A}{V_A + V_{B,E}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ représente}$$

la concentration initiale de l'éthanoate de sodium (ou encore la concentration initiale de la base faible  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) à l'équivalence.

D'où :

$$\text{pH}_E = \frac{1}{2} (14 + 4,75 - 1 - \log 2) = 8,72.$$

Cette valeur calculée rejoint le résultat déduit de l'expérience et confirme les approximations utilisées.

**β)** Pour un volume  $V_B$  égal à  $\frac{V_{A,E}}{2}$ , on dit qu'on a la **demi-équivalence**. A cet état du système chimique on a :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{C_B \cdot \frac{V_{B,E}}{2}}{V_A + \frac{V_{B,E}}{2}} \Rightarrow V = \frac{V_{B,E}}{2}$$

et  $\text{pH} = \text{pH}_a = 4,75$

### **c) $V_B > 21 \text{ mL}$ (environ)**

Le pH augmente faiblement et la solution est basique. La courbe est pratiquement une portion de droite de pente faible.

### III-3/ Généralisation

Les conclusions tirées à partir de l'étude de la réaction d'une solution d'acide éthanoïque et d'une solution d'hydroxyde de sodium sont obtenues pour toute réaction entre une solution d'un monoacide faible et une solution d'une monobase forte.

A l'équivalence acido-basique, obtenue suite à la réaction entre une solution d'un monoacide faible AH de volume  $V_A$  et de concentration  $C_A$  et une solution de monobase forte de volume  $V_B$ , le pH est supérieur à 7 à 25°C.

A la demi-équivalence le pH du mélange est égal au  $pK_a$  du couple acide/base concerné.

## IV- VARIATION DU pH D'UNE SOLUTION D'UNE MONOBASE FAIBLE SUITE A L'AJOUT D'UNE SOLUTION D'UN MONOACIDE FORT

### IV-1/ Activité

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette (ou d'un pipeteur), prélever un volume  $V_B$  égal à 20 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac  $NH_3$  de concentration molaire  $C_B$  égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et l'introduire dans un bécher approprié. Mesurer le pH de cette solution à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné.

A l'aide d'une burette graduée, ajouter comme indiqué dans le tableau ci-dessous, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire initiale  $C_A$  égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et mesurer le pH après chaque addition. Diminuer le volume des portions ajoutées lorsque le pH commence à varier notablement.

Consigner les mesures dans le tableau suivant :

|            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $V_B$ (mL) | 0,0  | 0,5  | 1,0  | 2,0  | 4,0  | 6,0  | 8,0  | 10,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 |
| pH         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| $V_B$ (mL) | 18,0 | 19,0 | 19,5 | 19,8 | 20,0 | 20,2 | 20,5 | 21,0 | 22   | 25,0 |      |
| pH         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

1/ Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume  $V_A$  de la solution d'acide chlorhydrique ajoutée.

2/ Tracer les tangentes à la courbe aux points d'abscisses 0, 5 et 17 mL. Décrire comment varie la pente de la tangente à la courbe quand le volume  $V_A$  varie de 0 à 17 mL.

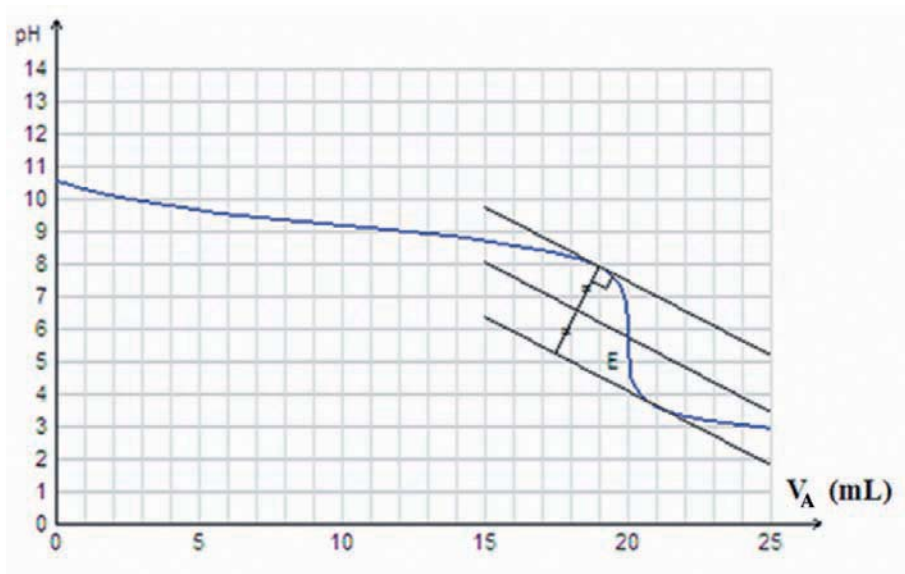
3/ Déterminer graphiquement le pH du mélange à la demi-équivalence ainsi que son pH à l'équivalence.

### IV-2/ Interprétation

Les mesures du pH relevées après chaque addition de la solution d'acide permettent d'obtenir le tableau suivant :

|            |       |       |       |       |      |      |      |      |      |      |      |
|------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| $V_B$ (mL) | 0,0   | 0,5   | 1,0   | 2,0   | 4,0  | 6,0  | 8,0  | 10,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 |
| pH         | 10,59 | 10,45 | 10,31 | 10,09 | 9,78 | 9,56 | 9,37 | 9,20 | 9,02 | 8,83 | 8,60 |
| $V_B$ (mL) | 18,0  | 19,0  | 19,5  | 19,8  | 20,0 | 20,2 | 20,5 | 21,0 | 22   | 25,0 |      |
| pH         | 8,24  | 7,92  | 7,61  | 7,20  | 5,75 | 4,30 | 3,91 | 3,61 | 3,32 | 2,95 |      |

Ces résultats permettent de tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_A)$  (**fig.8**).



**Figure 8.** Variation du pH au cours de l'addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique  $10^{-2}$  M à une solution d'ammoniac  $10^{-2}$  M.

Cette courbe présente trois parties :

**a)  $0 < V_A < 19$  mL (environ)**

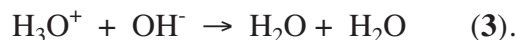
Le pH diminue de 10,6 à 7,9. Pour les premières fractions de la solution d'acide, le pH accuse une diminution assez perceptible puis au fur et à mesure que le volume  $V_A$  d'acide chlorhydrique ajouté augmente, la diminution du pH devient plus faible. La pente de la courbe est négative. Pour  $V_A = 10$  mL, la concavité de la courbe change de sens. Le point d'abscisse 10 mL est un point d'inflexion où la tangente à la courbe est pratiquement parallèle à l'axe des abscisses. En ce point  $\frac{dpH}{dV_B}$  est nulle.

**α)** Pour  $V_A = 0$  mL, on est en présence d'une solution aqueuse d'ammoniac qui est une solution de base faible. Son ionisation dans l'eau est limitée et aboutit à un équilibre dynamique. L'équation chimique de la réaction d'ionisation de cette base est:



La constante d'équilibre est  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**β)** Lors de l'addition progressive de la solution d'acide chlorhydrique dans la solution initiale d'ammoniac, les ions hydronium  $H_3O^+$  réagissent avec les ions hydroxyde  $OH^-$  selon la réaction d'équation:



L'équilibre de l'ionisation de l'ammoniac (4) est déplacé car la molarité des ions hydroxyde  $OH^-$  diminue suite à la réaction de neutralisation (3) et par dilution; d'après les conditions d'évolution le système évolue dans le sens de l'ionisation de l'ammoniac (réaction directe +4). Le processus global est la somme des deux réactions (+3) et (+4) représentée par:



qui est une réaction pratiquement totale. En effet la constante de la loi d'action de masse  $K_5$  pour cette réaction est très élevée :

$$K_5 = \frac{[NH_4^+]}{[H_3O^+][NH_3]} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[H_3O^+][NH_3][OH^-]} = \frac{K_b}{K_e} + \frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^9.$$

On peut conclure que cette réaction fait disparaître quasi totalement le réactif limitant à savoir :

- les ions hydronium  $H_3O^+$  avant l'équivalence;
- l'ammoniac  $NH_3$  après l'équivalence.

### **b) 19 mL (environ) < $V_A$ < 21 mL (environ)**

Le pH diminue brusquement de 7,9 à 3,6 : "saut de pH". La courbe présente un point d'inflexion (où la tangente à la courbe est presque parallèle à l'axe des ordonnées) d'abscisse  $V_A = 20 \text{ mL}$ . En ce point, la méthode des tangentes parallèles permet de lire un pH = 5,75. Les coordonnées de ce point sont celles du point d'équivalence.

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 9,25.$$

**c)  $V_A > 21 \text{ mL}$  (environ)**

Le pH diminue faiblement; la solution est acide. La courbe est pratiquement une portion de droite de pente faible.

### **IV-3/ Généralisation**

Pour toute réaction entre une solution d'une monobase faible et une solution d'un monoacide fort, les résultats sont similaires à ceux trouvés avec une solution aqueuse d'ammoniac additionnée d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

**A l'équivalence acido-basique**, obtenue suite à la réaction entre une solution d'une monobase faible B de volume  $V_B$  et de concentration  $C_B$  et une solution de monoacide fort AH de volume  $V_A$ , **le pH est inférieur à 7 à 25°C.**

A la demi-équivalence le pH du mélange est égal au  $\text{pK}_a$  du couple acide/base concerné.

## V- APPLICATION AUX DOSAGES ACIDE-BASE

Le dosage d'une solution aqueuse d'acide fort ou d'acide faible par une solution de base forte de concentration molaire  $C_B$  connue (solution titrée) consiste à déterminer la concentration molaire  $C_A$  de l'acide.

Le dosage d'une solution aqueuse de base forte ou de base faible par une solution d'acide fort de concentration molaire  $C_A$  connue consiste à déterminer la concentration molaire  $C_B$  de la base.

A l'équivalence acido-basique, on a la relation :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

Il est possible de déduire de cette relation la concentration molaire  $C_A$  de l'acide (ou  $C_B$  de la base) à partir de la détermination expérimentale du volume  $V_B$  ou  $V_A$  à l'équivalence. Pour obtenir l'un ou l'autre de ces volumes on réalise un dosage acide-base et on repère le point d'équivalence par pH-métrie ou en utilisant un indicateur coloré convenable de pH.

### a) Utilisation de la pH-métrie

La courbe de variation du pH en fonction du volume d'une solution de titre connu permet de déterminer (par la méthode des tangentes parallèles ou la méthode de la courbe dérivée) les coordonnées du point d'équivalence ( $V_E$ ,  $pH_E$ ). On calculera par la suite la concentration inconnue à partir de la relation :  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$ .

### b) Utilisation d'un indicateur coloré de pH

#### Activité

Dans un bécher de capacité 100 mL, introduire 20 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , ajouter quelques gouttes de BBT et mesurer, à l'aide d'un pH-mètre, le pH du milieu.

Par petites fractions, ajouter au mélange une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et compléter le tableau suivant :

| pH                     | inférieur à : ... environ | de : ... à : ... environ | à partir de : ... environ |
|------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Couleur de la solution | Jaune                     | Verte                    | Bleue                     |

#### Interprétation

La couleur de la solution contenant le BBT dépend du pH de la solution dans laquelle il est introduit. Le BBT joue le rôle d'un indicateur coloré de pH.

**Un indicateur coloré de pH**, utilisé en petite quantité dans les dosages acido-basiques, est constitué d'un acide faible dont la teinte est différente de celle de sa base conjuguée.

Un indicateur coloré est une substance qui prend une couleur donnée selon le pH de la solution dans laquelle il est introduite.

Pour le BBT, la forme acide est jaune et la forme basique est bleue. Lorsque les deux formes sont en proportions comparables la teinte de la solution est verte dite **teinte sensible du BBT**, couleur intermédiaire entre le jaune et le bleu. La zone de pH où apparaît la couleur verte est appelée **zone de virage** du BBT.

Pour chaque indicateur coloré correspond une **zone de virage** où la teinte de la solution est intermédiaire entre celle de la forme acide et celle de la forme basique de l'indicateur.

La **teinte sensible** d'un indicateur coloré de pH est la teinte qu'il prend lorsqu'il est introduit dans une solution de pH appartenant à sa zone de virage.

Le tableau ci-dessous donne quelques indicateurs de pH usuels ainsi que leurs zones de virage.

| Indicateur coloré           | pH de la zone de virage | Couleur de la forme acide | Couleur de la forme basique |
|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Bleu de bromophénol         | 3,0 à 4,6               | jaune                     | bleu                        |
| Rouge Congo                 | 3,0 à 5,0               | bleu                      | rouge                       |
| Méthyl orange (Hélianthine) | 3,1 à 4,4               | rouge                     | jaune                       |
| Rouge d'éthyle              | 4,0 à 5,8               | incolore                  | rouge                       |
| Rouge de méthyle            | 4,8 à 6,0               | rouge                     | jaune                       |
| Rouge de phénol             | 6,0 à 6,8               | jaune                     | rouge                       |
| Bleu de bromothymol         | 6,0 à 7,6               | jaune                     | bleu                        |
| Rouge de Crésol             | 7,0 à 8,8               | jaune                     | rouge                       |
| Phénophtaléine              | 8,2 à 10,0              | incolore                  | violet                      |

Un indicateur coloré de pH peut donc servir à apprécier le point d'équivalence; il suffit pour cela que le pH à l'équivalence soit contenu dans sa zone de virage (ou au moins en soit très proche). Le choix de l'indicateur doit tenir compte de sa zone de virage et du pH à l'équivalence.

Un indicateur coloré est dit **convenable** à un dosage acide-base si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

**α)** Dans le cas du dosage d'un **monoacide fort** par **une monobase forte** ou inversement, le pH à l'équivalence est égal à 7. L'indicateur le plus approprié est celui qui contient cette valeur dans sa zone de virage. On peut utiliser par exemple le bleu de bromothymol qui vire pour des pH compris entre 6,0 et 7,4.

**β)** Dans le cas du dosage d'un **monoacide faible** par **une monobase forte**, le pH à l'équivalence est supérieur à 7. L'indicateur le plus approprié est celui qui contient cette valeur dans sa zone de virage. On peut utiliser par exemple la phénophtaléine qui vire pour des pH compris entre 8,2 et 10,0.

**γ)** Dans le cas du dosage d'une **monobase faible** par **un monoacide fort**, le pH à l'équivalence est inférieur à 7. L'indicateur le plus approprié est celui qui contient cette valeur dans sa zone de virage. On peut utiliser par exemple le rouge de méthyle qui vire pour des pH compris entre 4,8 et 6,0 ou l'hélianthine qui vire pour des pH compris entre 3,2 et 4,4.

## Exercice d'entraînement

### Énoncé

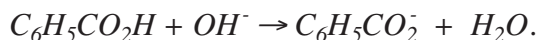
Le dosage de 20 mL d'une solution aqueuse d'acide benzoïque  $C_6H_5CO_2H$  de concentration molaire initiale  $C_A$  inconnue avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire initiale  $C_B$  égale à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  a donné les résultats suivants :

|                                |      |      |      |      |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V_{\text{Base}} \text{ (mL)}$ | 0,0  | 2,0  | 6,0  | 8,0  | 10,0  | 12,0  | 14,0  | 16,0  | 18,0  |
| pH                             | 2,61 | 3,27 | 3,84 | 4,03 | 4,20  | 4,36  | 4,57  | 4,80  | 5,15  |
| $V_{\text{Base}} \text{ (mL)}$ | 19,0 | 19,6 | 19,8 | 20,2 | 21,0  | 22,0  | 23,0  | 24,0  | 25,0  |
| pH                             | 5,48 | 5,9  | 6,2  | 10,7 | 11,39 | 11,68 | 11,84 | 11,96 | 12,05 |

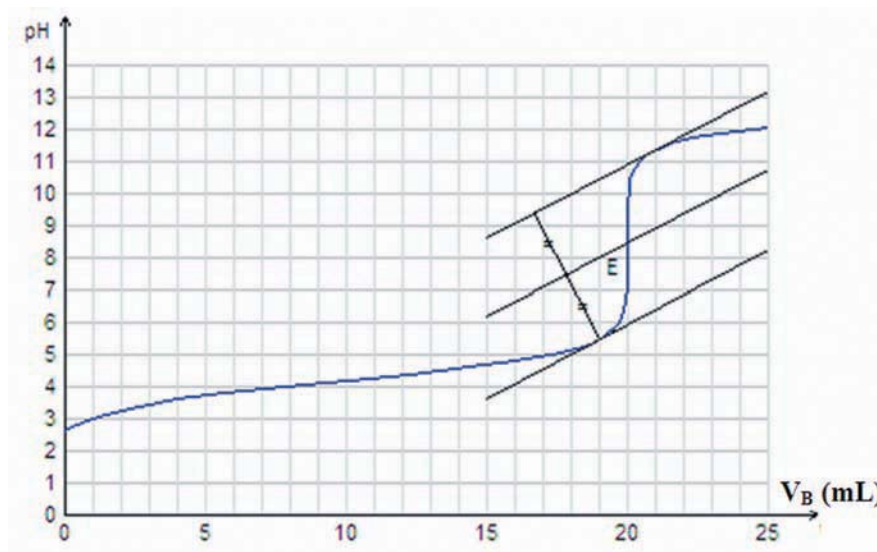
- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.
- 2/ Tracer la courbe  $\{pH = f(V_B)\}$  et en déduire le volume de base ajouté au point d'équivalence.
- 3/ Calculer la concentration molaire initiale  $C_A$  de l'acide benzoïque.
- 4/ Déterminer la valeur du  $pK_a$  du couple  $C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-$  et montrer que la réaction de dosage est pratiquement totale.
- 5/ Expliquer pourquoi le pH à l'équivalence est supérieur à 7.

### Solution

1/ L'équation chimique de la réaction de dosage est :



2/ La courbe  $pH = f(V_B)$  a l'allure suivante :



Le volume de base ajouté à l'équivalence est :  $V_{B.E} = 20 \text{ mL}$

3/ La concentration molaire initiale  $C_A$  de l'acide benzoïque est :

$$C_A = \frac{C_B V_{B.E}}{V_A} = \frac{0,1 \times 20 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

4/ A la demi-équivalence, on a :  $pH = pK_a$  ; d'où :  $pK_a = 4,2$ .

La constante de la loi d'action de masse  $K$  pour la réaction de dosage est :

$$K = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[OH^-][C_6H_5COOH]} = \frac{[C_6H_5COO^-][H_3O^+]}{[OH^-][C_6H_5COOH][H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{6,31 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 6,31 \cdot 10^9.$$

La valeur de  $K$  est très grande, donc la réaction directe de titrage est pratiquement totale.

5/ Le pH de la solution obtenue au point d'équivalence est supérieur à 7 à 25°C ; la solution est basique. En effet cette solution est la même que si on avait dissous le sel  $C_6H_5CO_2Na$  dans l'eau dont la dissociation donne l'ion benzoate  $C_6H_5CO_2^-$  qui est une base faible (base conjuguée de l'acide benzoïque  $C_6H_5CO_2H$ ) et l'ion sodium  $Na^+$  qui est un acide inerte (acide conjugué de la base forte  $NaOH$ ).

# FICHE EXPERIMENTALE

## DETERMINATION DU POURCENTAGE MASSIQUE EN HYDROGENOSULFATE DE SODIUM D'UNE POUDRE UTILISEE POUR L'AJUSTEMENT DU pH

### I/ OBJECTIF

Déterminer le pourcentage en masse en hydrogénosulfate de sodium  $\text{NaHSO}_4$  d'une poudre utilisée pour l'ajustement du pH de l'eau d'une piscine.

### II/ PRINCIPE

Pour obtenir le pourcentage en masse en hydrogénosulfate de sodium  $\text{NaHSO}_4$  de la poudre on réalise un dosage pH-métrique en utilisant comme solution titrante une solution d'hydroxyde de sodium.

### III/ EXPERIENCE A REALISER

Dissoudre 10 g de la poudre à analyser dans assez d'eau pour obtenir 50 mL d'une solution (S).

- 1/ Etalonner le pH-mètre en utilisant les solutions tampons mises à la disposition.
- 2/ Rincer la burette graduée et la remplir avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 3/ Prélever 20 mL de la solution (S) et les introduire dans un erlenmeyer contenant un barreau aimanté.
- 4/ Mettre en place le dispositif expérimental pour réaliser le dosage pH-métrique et ajouter dans l'erlenmeyer assez d'eau pour que la sonde du pH-mètre soit correctement immergée.
- 5/ Relever la valeur du pH de la solution après chaque addition de la solution d'hydroxyde de sodium et homogénéiser par agitation. Compléter le tableau suivant :

|                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| $V_B$ ajouté (mL) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| pH                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

### IV/ TRAVAIL A EFFECTUER

- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage.
- 2/ Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$  et déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 3/ Déterminer la concentration molaire de la solution (S).
- 4/ En déduire la masse d'hydrogénosulfate de sodium  $\text{NaHSO}_4$  dissoute par litre de solution.
- 5/ Déterminer le pourcentage en masse en hydrogénosulfate de sodium  $\text{NaHSO}_4$  de la poudre analysée.

# EXERCICE RESOLU

## Enoncé

Pour déterminer la teneur d'un vinaigre commercial en acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , on procède au dosage de 20 mL d'une solution de vinaigre, après l'avoir dilué 100 fois, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le dosage est suivi par pH-métrie.

Les résultats obtenus sont les suivants :

|                              |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |
|------------------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V_{\text{Ba}} \text{ (mL)}$ | 0,0  | 1,0  | 2,0  | 4,0  | 6,0  | 8,0   | 9,0   | 10,0  | 11,0  | 11,5  |
| pH                           | 3,34 | 3,75 | 4,04 | 4,41 | 4,69 | 4,96  | 5,10  | 5,27  | 5,49  | 5,64  |
| $V_{\text{Ba}} \text{ (mL)}$ | 12,0 | 12,4 | 12,6 | 12,8 | 13,0 | 13,2  | 13,4  | 13,6  | 14,0  | 15,0  |
| pH                           | 5,83 | 6,07 | 6,25 | 6,56 | 8,32 | 10,08 | 10,38 | 10,55 | 10,77 | 11,06 |

1/ Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{B}})$ .

2/ En déduire le volume  $V_{\text{B,E}}$  de la solution de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence ainsi que le pH à l'équivalence.

3/ Déterminer les coordonnées du point de demi-équivalence et la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ .

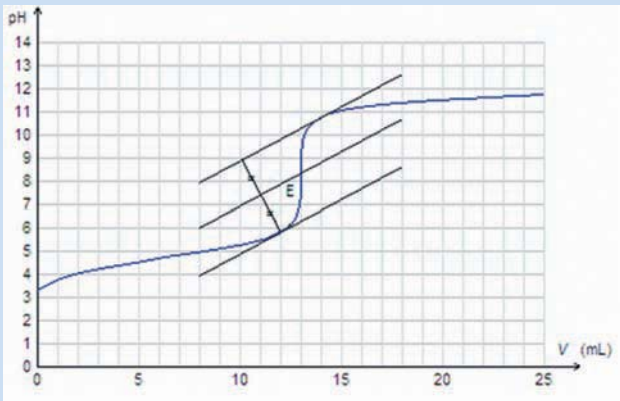
4/ Justifier la valeur trouvée pour le pH au point d'équivalence.

5/ Déterminer la concentration molaire de l'acide éthanóïque dans le vinaigre à partir :  
du volume  $V_{\text{B,E}}$  de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.

6/ Déterminer le degré acétique de la solution de vinaigre avant dilution.

Le **degré acétique** exprime la masse d'acide éthanóïque dans 100 mL de solution de vinaigre.

## Solution

| METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION                                                                  | SOLUTION                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>- Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées du point d'équivalence.</p> | <p>1/ La courbe <math>\text{pH} = f(V_{\text{B}})</math> a l'allure suivante :</p>  <p>2/ Le volume <math>V_{\text{B,E}}</math> de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence est :</p> <p style="text-align: center;"><math>V_{\text{B,E}} = 13,0 \text{ mL}.</math></p> |

# EXERCICE RESOLU

- Une réaction acide-base fait intervenir deux couples acide-base.

- Un acide faible est conjugué à une base faible.

- Utiliser la relation entre les concentrations et les volumes de l'acide et de la base valable à l'équivalence.

- Utiliser la définition du degré acétique.

Le pH au point d'équivalence est :

$$\text{pH}_E = 8,3.$$

3/ Les coordonnées du point de demi-équivalence sont :

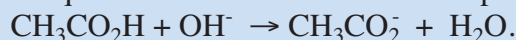
$$\frac{V_{B.E}}{2} = 6,5 \text{ mL et } \text{pH} = 4,8.$$

Le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  est donc égal à 4,8.

4/ La solution est basique au point d'équivalence car son pH est supérieur à 7. En effet l'équation chimique de la réaction de dosage est :



L'équation chimique de la réaction acide-base simplifiée est :



A l'équivalence on a en solution de l'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$

et le pH doit être supérieur à 7 à 25°C, car  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  est une base faible et  $\text{Na}^+$  est un ion inerte.

5/ A l'équivalence, on a :

$$C_A V_A = C_B V_B ;$$

$$\text{d'où : } C_A = \frac{V_{B.E}}{2}.$$

Application numérique :

$$C_A = \frac{0,02 \times 13 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,013 \text{ mol.L}^{-1}.$$

6/ Calculons la concentration massique  $C'$  de la solution :

$$C' = \frac{\text{masse d'acide dissoute}}{\text{volume de la solution}} = \frac{n \times M}{\text{volume de la solution}}$$

où  $n$  représente la quantité d'acide éthanoïque et  $M$  sa masse molaire.

Application numérique :  $C' = 0,013 \times 60 = 0,78 \text{ g.L}^{-1}$ .

La concentration massique de la solution de vinaigre non diluée est :

$$C_1 = C' \times 100 = 78 \text{ g.L}^{-1}.$$

La masse d'acide éthanoïque dans 100 mL de solution de vinaigre non diluée est :  $m_1 = 7,8 \text{ g}$ .

Le degré acétique de la solution de vinaigre est donc égal à 7,8 %.

- Dans le cas du dosage d'un acide fort par une base forte le pH à l'équivalence est égal à 7 à 25°C.
- Dans le cas du dosage d'un acide faible par une base forte :
  - le pH à l'équivalence est supérieur à 7 à 25°C ;
  - le pH est égal au  $pK_a$  à la demi-équivalence.
- Dans le cas du dosage d'une base faible par un acide fort :
  - le pH à l'équivalence est inférieur à 7 à 25°C ;
  - le pH est égal au  $pK_a$  à la demi-équivalence.
- La teinte sensible d'un indicateur coloré de pH est la teinte qu'il prend lorsqu'il est introduit dans une solution de pH appartenant à sa zone de virage.
- Un indicateur coloré est dit convenable à un dosage acide-base si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

# ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

## LE CHAULAGE

Le chaulage d'une eau ou d'un sol est un traitement qu'on utilise pour ajuster le pH du sol à une valeur en adéquation avec des attentes prédéfinies.

- Le chaulage des lacs consiste à déverser un produit qui neutralise l'acidité des eaux de surface. Ce produit est généralement de la calcite prédissoute dans l'eau. Un chaulage à la calcite permet de hausser graduellement le pH des eaux à un niveau adéquat pour les organismes aquatiques. D'autres produits ont été ou sont encore utilisés: la chaux, la chaux hydratée, la soude caustique, etc. Toutefois, ces derniers ne sont pas recommandés pour un chaulage en milieu naturel car ils entraînent une hausse trop rapide du pH pour les organismes aquatiques présents dans les eaux de surface.

Le chaulage en continu est aussi possible pour les petits cours d'eau ou les lacs qui se vidangent rapidement.

- Le chaulage des sols a pour effet :

- De corriger un pH trop bas.
- De lutter contre le phénomène d'acidification qui réduit la fertilité du sol.
- D'améliorer les propriétés physiques du sol, notamment son « affinité pour l'eau », avec ses conséquences sur la structure du sol.
- De compenser la perte de calcium due au prélèvement par les récoltes, au lessivage par les eaux de percolation (eau de gravité) et à l'effet des engrais.
- De favoriser l'activité microbienne du sol, qui permet une meilleure mobilisation de l'azote.
- De favoriser l'assimilation des éléments nutritifs, particulièrement les oligo-éléments.

Le pH optimal d'un sol dépend de plusieurs facteurs:

- de l'analyse du sol lui-même : en général on cherche à maintenir le pH un peu en dessous de la neutralité ; vers 6,5.
- des exigences des cultures pratiquées : les besoins des plantes sont assez variables, certaines ayant une tolérance assez grande au regard du pH, d'autres s'accommodant de terres plus ou moins acides. À titre d'exemple, la pomme de terre, le seigle, l'avoine tolèrent des sols légèrement acides ( $\text{pH} < 6$ ), le blé et le maïs préfèrent la neutralité tandis que la betterave, le haricot, la luzerne préfèrent un pH supérieur à 7.

Le chaulage fournit seulement une solution provisoire, par conséquent il vaut bien mieux attaquer la source du problème en réduisant les émissions de polluants acides.



### Questions

1. Pour quelle(s) raison(s) ajuste-t-on le pH des sols et des lacs?
2. Citer quelques produits utilisés pour le chaulage.
3. Indiquer les valeurs de pH convenables pour la culture des graminées.

# EXERCICES D'ÉVALUATION

## VERIFIER SES ACQUIS

### Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

- 1/ Dans le cas du dosage d'une base faible par un acide fort, on peut lire à la demi-équivalence :
- a) le  $pK_a$  du couple acide-base;
  - b) le  $pK_b$  du couple acide-base;
  - c) la moitié du pH à l'équivalence.
- 2/ Dans le cas du dosage d'un acide faible par une base forte, à 25°C, le pH à l'équivalence est :
- a) égal à 7;
  - b) supérieur à 7;
  - c) inférieur à 7.

### Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

- 1/ La réaction de dosage d'un acide par une base est lente et totale.
- 2/ A l'équivalence acido-basique, la quantité d'ions  $H_3O^+$  susceptibles d'être libérés par la solution acide est égale à la quantité d'ions  $OH^-$  susceptibles d'être libérés par la solution basique.
- 3/ L'équivalence acide-base est obtenue lorsque les réactifs sont en proportions stœchiométriques.
- 4/ Dans le cas du dosage d'un acide faible par une base forte, la solution titrée est l'acide.
- 5/ Un indicateur coloré convenable à un dosage acide-base est un indicateur dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence.
- 6/ Après l'équivalence, le pH de la solution est imposé par la solution titrée versée.

## UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

### Exercice n°1

A 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute 50 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- 2) Calculer sa constante d'équilibre. La réaction est-elle limitée ?
- 3) L'équivalence acido-basique est-elle atteinte dans ces conditions ? Préciser le caractère acide, neutre ou basique du mélange.

### Exercice n°2

On donne les masses molaires atomiques en  $\text{g.mol}^{-1}$ :  $H = 1$ ,  $O = 16$  et  $Na = 23$ .

On prépare une solution (S) par dissolution de 4 g d'hydroxyde de sodium NaOH dans assez d'eau pour obtenir 500  $\text{cm}^3$  de solution.

- 1) Déterminer le volume à prélever de la solution (S) qu'il faut ajouter à 20 mL d'une solution décimolaire de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pour atteindre l'équivalence.
- 2) Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction qui s'est produite.
- 3) Parmi les indicateurs donnés ci-dessous, quels sont ceux qui sont les plus adaptés pour détecter l'équivalence ?

| Indicateurs colorés | Zone de virage |
|---------------------|----------------|
| Hélianthine         | 3,1 - 4,4      |
| Rouge de phénol     | 6,4 - 8,2      |
| Phénophtaléine      | 8,2 - 10,0     |

### Exercice n°3

La neutralisation de 5 mL d'une solution (S) d'hydroxyde de sodium nécessite 15 mL d'une solution d'acide nitrique 0,1 M.

- 1/ Calculer la concentration molaire de la solution de base (S).
- 2/ On prélève 5 mL de la solution (S) qu'on dilue 10 fois avant de la doser avec la solution d'acide nitrique 0,1 M. Donner, sans faire de calcul, le volume de la solution d'acide nitrique versé à l'équivalence.

### Exercice n°4

Dans le but de doser une solution d'acide méthanoïque, on suit le pH du mélange obtenu en versant dans 20 mL d'acide, des volumes  $V_B$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire égale à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant:

|                  |      |      |      |      |      |      |      |      |       |       |       |       |       |       |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V_B \text{ mL}$ | 0,0  | 1,0  | 2,0  | 3,0  | 4,0  | 5,0  | 7,0  | 8,0  | 8,5   | 9,0   | 10,0  | 11,0  | 12,0  | 15,0  |
| pH               | 2,95 | 3,18 | 3,39 | 3,59 | 3,79 | 4,00 | 4,61 | 7,76 | 10,55 | 10,84 | 11,12 | 11,30 | 11,40 | 11,60 |

- 1/ Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$ .
- 2/ Calculer la concentration de la solution d'acide méthanoïque.
- 3/ Déterminer la constante d'acidité de l'acide méthanoïque.
- 4/ Les indicateurs ci-contre conviennent-ils pour effectuer ce dosage?

| Indicateurs colorés | Zone de virage |
|---------------------|----------------|
| Hélianthine         | 3,1 - 4,4      |
| Rouge congo         | 3,0 - 5,0      |

## UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

### Exercice n°5

Le  $pK_a$  du couple  $C_2H_5CO_2H / C_2H_5CO_2^-$  est égal à 4,75.

On mélange 20 mL d'une solution d'acide propanoïque  $CH_3CH_2CO_2H$  de concentration  $C_A$  égale à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  avec 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration. Le pH du mélange est égal à 4,75.

- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- 2/ Déterminer la valeur de son avancement maximal  $x_{\max}$ .
- 3/ Calculer la concentration des ions hydroxyde et en déduire la valeur de l'avancement final  $x_f$ .
- 4/ Evaluer le taux d'avancement final de la réaction.
- 5/ La réaction mise en jeu est-elle totale ? Peut-elle être utilisée pour un dosage acide-base ?
- 6/ Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

### Exercice n°6

1/ On considère une solution (S) d'acide faible AH de concentration molaire  $C_A$ .

Ecrire l'équation de la réaction d'ionisation de cet acide dans l'eau pure.

2/ Un volume  $V_A = 25 \text{ mL}$  de la solution (S) est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH), de concentration molaire  $C_B = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

On porte dans le tableau suivant les résultats des mesures relatifs à deux points I et J de la courbe donnant les variations du pH du mélange réactionnel en fonction du volume  $V_B$  de la solution basique ajoutée :

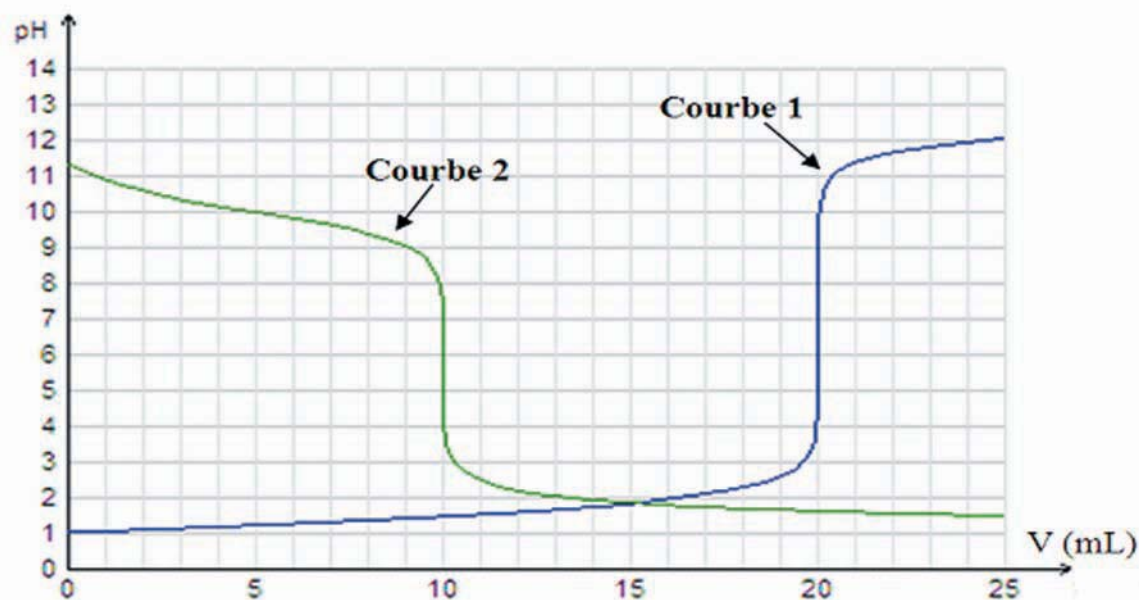
| Point | $V_B$     | pH   |
|-------|-----------|------|
| I     | $V_{B,I}$ | 4,20 |
| J     | $V_{B,J}$ | 8,41 |

- a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage de l'acide AH par la soude.
  - b) L'un des deux points I et J est le point d'équivalence et l'autre est le point de demi-équivalence. Indiquer lequel des deux points I et J correspond au point d'équivalence. Déduire la valeur du  $pK_a$  du couple  $AH/A^-$ .
  - c) Sachant que :  $V_{B,I} = 10 \text{ mL}$ , déduire la valeur de  $C_A$ .
- 3/ Pour permettre une bonne immersion de l'électrode combinée du pH-mètre dans le mélange, on ajoute environ 50 mL d'eau pure au volume  $V_A$  de la solution (S) à doser, et on refait les mesures au cours de ce dosage.
- Préciser, en le justifiant, si à la suite de cette dilution les grandeurs suivantes restent inchangées ou subissent une augmentation ou une diminution :
- a) le volume  $V_{B,J}$ ;
  - b) le pH à la demi-équivalence;
  - c) le pH à l'équivalence.

### Exercice n°7

On dispose au laboratoire d'une solution aqueuse ( $S_1$ ) de perchlorate d'hydrogène  $\text{HClO}_4$  de concentration  $C_1$ , d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) de phénate de sodium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  de concentration  $C_2$  et d'une solution aqueuse ( $S_3$ ) d'hydroxyde de potassium  $\text{KOH}$  de concentration  $C_3$ .

On dose 20 mL de la solution ( $S_1$ ) par la solution ( $S_3$ ) (courbe 1) ; puis on dose 20 mL de la solution ( $S_2$ ) par la solution ( $S_1$ ) (courbe 2).



1/ a) En utilisant la méthode des tangentes parallèles, déterminer les coordonnées du point d'équivalence pour chaque dosage.

b) Dédire si les solutions précédentes sont des solutions d'acides ou de bases, faibles ou fortes.

2/ a) Calculer la valeur de la concentration  $C_1$  à partir du pH initial.

b) Dédire les valeurs des concentrations  $C_2$  et  $C_3$ .

3/ Déterminer graphiquement la valeur du  $\text{pK}_a$  de l'acide ou de la base faible.

### Exercice n°8

L'aspirine commerciale contient comme principe actif l'acide acétylsalicylique (qui est un acide faible). On dissout un comprimé d'aspirine de masse  $m$  égale à 1,3 g dans assez d'eau pour obtenir une solution ( $S_1$ ) de volume 200 mL. Le dosage d'un volume  $V_1$  égal à 10 mL de cette solution par une solution ( $S_2$ ) d'hydroxyde de sodium 0,005 M, en présence d'un indicateur convenablement choisi, nécessite un volume de base égal à 18 mL.

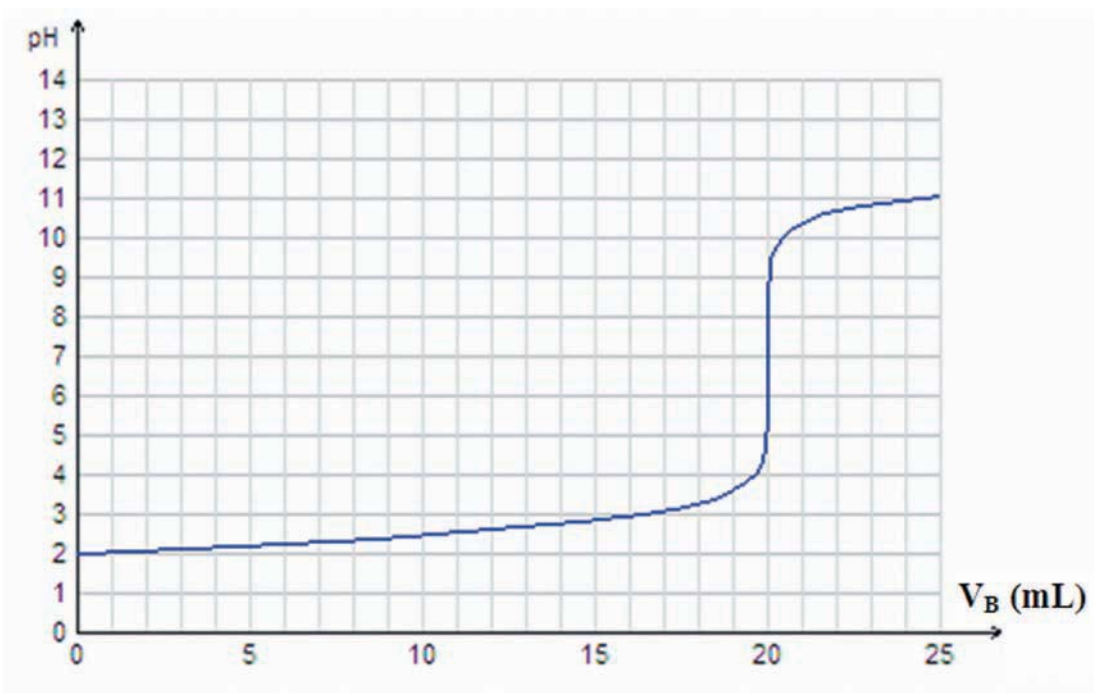
La masse molaire de l'acide acétylsalicylique est égale à  $180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- 1/ a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.  
 b) Calculer la concentration molaire de l'acide acétylsalicylique dans la solution ( $S_1$ ).  
 c) En déduire la masse d'acide acétylsalicylique contenue dans un comprimé d'aspirine commercial.
- 2/ a) Définir un indicateur coloré.  
 b) Que veut-on dire par "indicateur coloré convenable" ?  
 c) On propose trois domaines de pH :  $D_1 = 4,3 - 6,2$  ;  $D_2 = 7,2 - 8,8$  et  $D_3 = 5,6 - 7,0$ .  
 Indiquer celui qui correspond au domaine de virage de cet indicateur.
- 3/ Soit  $n_1$  la quantité d'acide acétylsalicylique et  $n_2$  celle de sa base conjuguée présentes dans la solution ( $S_1$ ) après ajout d'une certaine quantité de la solution basique.

### Exercice n°9

Dans un bécher contenant 20 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration molaire  $C_A$ , on verse progressivement une solution d'hydroxyde de potassium de concentration molaire  $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . On mesure le pH de la solution à diverses étapes de la manipulation. L'équivalence est obtenue pour  $V_{BE} = 20 \text{ mL}$ . La variation du pH en fonction du volume  $V_B$  de la solution d'hydroxyde de potassium versé est donnée par la courbe ci-dessous :

- 1/ a) Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour le dosage.  
 b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Préciser ses caractères.  
 c) Donner la valeur du pH à l'équivalence. Ce résultat est-il prévisible ?  
 d) Calculer, de deux manières différentes, la valeur de  $C_A$ .



2/ Au cours du dosage précédent, on a utilisé un indicateur coloré. On a constaté que sa couleur vire du rouge à l'orange pour  $V_B = 16 \text{ mL}$  ; puis de l'orange au jaune pour  $V_B = 19,5 \text{ mL}$ .

a) Déterminer la zone de virage de cet indicateur .

b) Cet indicateur convient-il à ce dosage ?

c) Donner la teinte prise par cet indicateur à l'équivalence.

3/ On refait l'expérience précédente mais en diluant  $n$  fois la solution basique et  $(n+1)$  fois la solution acide. Pour un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$ , on trouve  $V_{B,E} = 13,3 \text{ mL}$ . Déterminer la valeur de  $n$ .

### Exercice n°10

On dose  $20 \text{ mL}$  d'une solution de diéthylamine de formule  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  par une solution de chlorure d'hydrogène  $0,1 \text{ M}$ . Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant:

|                                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| $V_{\text{Acide}}/(\text{mL})$ | 0    | 1    | 3    | 5    | 7    | 9    | 11   | 13   | 15   | 16  | 16,5 |
| pH                             | 11,9 | 11,6 | 11,1 | 10,9 | 10,7 | 10,6 | 10,5 | 10,4 | 10,1 | 9,7 | 9,4  |
| $V_{\text{Acide}}/(\text{mL})$ | 16,8 | 17   | 17,1 | 17,2 | 17,5 | 17,7 | 18   | 18,5 | 19   | 20  | 22   |
| pH                             | 9,1  | 8,8  | 8,3  | 7,5  | 3,6  | 3,2  | 2,8  | 2,6  | 2,4  | 2,2 | 2    |

1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage et préciser la formule de l'acide conjugué de la diéthylamine.

2/ Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_A)$  et en déduire le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence.

3/ Calculer la concentration molaire de la solution de base.

4/ Montrer que la base est faible.

5/ Déterminer la constante d'acidité du couple acide/base  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . En déduire sa constante de basicité.

6/ Peut-on réaliser ce dosage en présence de phénophtaléine dont la zone de virage correspond à des pH compris entre 8,2 et 10 ?

7/ D'après la courbe tracée, le pH à l'équivalence est situé entre 3 et 6 environ. Donner une justification qualitative de ce résultat.

## Exercice n°11

On dispose de trois bases ( $B_1$ ), ( $B_2$ ) et ( $B_3$ ). En dissolvant chacune de trois bases ( $B_1$ ), ( $B_2$ ) et ( $B_3$ ) dans l'eau pure, on prépare respectivement trois solutions basiques ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) de concentrations initiales  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  respectivement. Pour déterminer ces concentrations initiales, on réalise les expériences suivantes:

On mesure le pH des trois solutions ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) et on porte les résultats obtenus dans le tableau ci-contre:

| Solution | ( $S_1$ ) | ( $S_2$ ) | ( $S_3$ ) |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| pH       | 12,3      | 11,3      | 11,3      |

On dose  $V_B = 20$  mL de chaque solution basique par la même solution de chlorure d'hydrogène de concentration molaire  $C_A$ . A l'équivalence les volumes versés d'acide sont donnés dans le tableau ci-contre:

| Solution     | ( $S_1$ ) | ( $S_2$ ) | ( $S_3$ ) |
|--------------|-----------|-----------|-----------|
| $V_{AE}(mL)$ | 4         | 4         | 20        |

On dilue dix fois chacune des trois solutions ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ), on obtient des solutions ( $S_1'$ ), ( $S_2'$ ) et ( $S_3'$ ). On mesure le pH de ces dernières et on porte les résultats obtenus dans le tableau ci-contre:

| Solution | ( $S_1'$ ) | ( $S_2'$ ) | ( $S_3'$ ) |
|----------|------------|------------|------------|
| pH       | 11,30      | 10,8       | 10,8       |

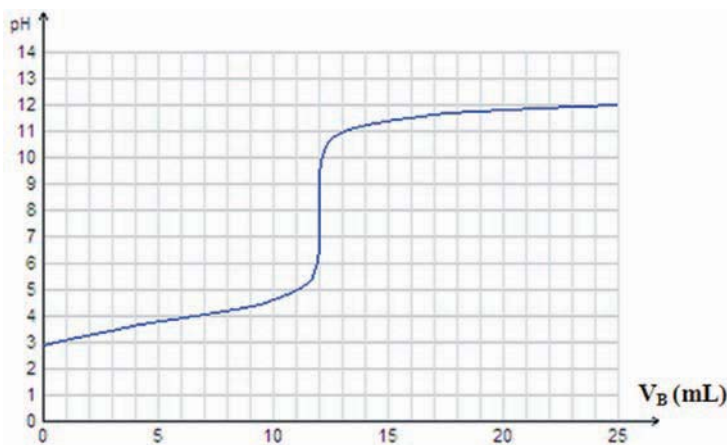
- 1/ Déterminer les concentrations des trois solutions ( $S_1$ ), ( $S_2$ ) et ( $S_3$ ) en fonction de  $C_A$ .
- 2/ a) Comparer la force des bases ( $B_1$ ) et ( $B_2$ ); puis celle de ( $B_2$ ) et ( $B_3$ ).  
b) Montrer que ( $B_1$ ) est une base forte.
- 3/ Déterminer les valeurs de  $C_1$ ,  $C_A$ ,  $C_2$  et  $C_3$

## Exercice n°12

Sous l'action des ferments lactiques, le lactose contenu dans le lait se transforme en acide lactique. L'acide lactique, noté AH et de masse molaire  $M = 90 \text{ g.mol}^{-1}$ .

A  $20^\circ\text{C}$ , si la teneur en acide lactique dépasse  $5 \text{ g.L}^{-1}$ , le lait caille (la caséine coagule, le lait se sépare en caillé et sérum) et l'acide lactique se trouve dans le sérum. La détermination de l'acidité du lait permet d'apprécier son état de conservation.

On dose l'acide lactique présent dans un volume  $V_A = 30 \text{ mL}$  de lait naturel à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ . La courbe de dosage a l'allure suivante:



Soient  $C_A$  la concentration du lait en acide lactique,  $V_A$  le volume de lait utilisé et  $V_B$  le volume de la solution basique ajouté à l'équivalence.

1/ Déduire de la courbe:

- a) les coordonnées du point d'équivalence ;
- b) le  $pK_a$  du couple acide lactique/ion lactate ;
- c) la concentration en acide lactique du lait dosé.

2/ a) Déduire la masse de l'acide lactique contenue dans 1 L de lait.

- b) Ce lait est-il frais ?