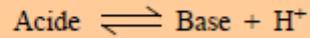


CHAPITRE I-1: EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

1. Définitions.

1.1. Monoacide et monobase.

J.N. Brønsted : un acide est une espèce pouvant libérer un proton H^+ pour le donner à une autre espèce; une base est une espèce susceptible de capter un proton en provenance d'une autre espèce.



L'acide et la base sont dits "conjugués"; ils forment un couple acido-basique noté : **acide / base**.

Exemple : $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$: couple CH_3COOH / CH_3COO^-

L'ion acétate CH_3COO^- est la base conjuguée de l'acide acétique CH_3COOH .

1.2. Polyacide et polybase.

Un polyacide est une espèce pouvant libérer 2 ou plusieurs protons; une polybase est une espèce pouvant fixer 2 ou plusieurs protons.

Exemple : $H_2S \rightleftharpoons 2 H^+ + S^{2-}$; H_2S est un diacide capable de libérer deux protons;
 S^{2-} est une dibase pouvant fixer deux ions H^+ .

2

1.3. Ampholyte.

Un ampholyte est un composé qui peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base. Les solutions correspondantes sont dites "amphotères".

Exemple :

Considérons les deux couples suivants :

- couple 1 : H_2S / HS^- : $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$

- couple 2 : HS^- / S^{2-} : $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$

L'ion HS^- est un ampholyte, car il joue le rôle d'un acide dans le couple HS^- / S^{2-} et se comporte comme une base dans le couple H_2S / HS^- .

2. Réaction acido-basique.

Une réaction acido-basique implique deux couples acide-base conjugués qui échangent des protons :

Couple 1 : Acide(1) / Base(1) : $\text{Acide(1)} \rightleftharpoons \text{Base(1)} + H^+$

Couple 2 : Acide(2) / Base(2) : $\text{Base(2)} + H^+ \rightleftharpoons \text{Acide(2)}$

Réaction acido-basique : $\text{Acide(1)} + \text{Base(2)} \rightleftharpoons \text{Base(1)} + \text{Acide(2)}$

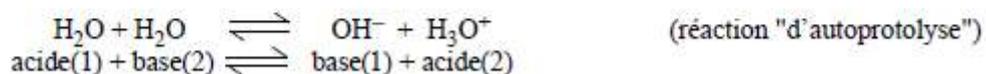
2.1. Réaction acido-basique en milieu aqueux.

• L'eau est un ampholyte appartenant aux 2 couples suivants :

- couple 1 : H_3O^+ / H_2O : $H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$ (l'eau fixe H^+ : c'est une base)

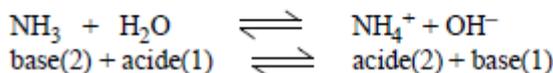
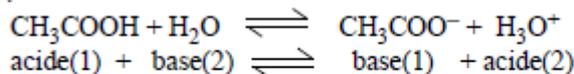
- couple 2 : H_2O / OH^- : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (l'eau cède H^+ : c'est un acide)

• Le caractère ampholyte de l'eau se traduit alors par la superposition des réactions :



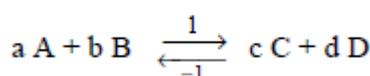
• Lorsqu'on introduit un acide (AH) ou une base (B) dans l'eau, il se produit alors une réaction entre la substance introduite et le solvant (eau) :

Exemples :



3. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques.

La constante d'équilibre K de toute réaction acido-basique est donnée par la loi d'action de masse :



$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}$$

où : a_A , a_B , a_C et a_D sont les activités des espèces A, B, C et D à l'équilibre et $[A]_{\text{éq}}$, $[B]_{\text{éq}}$, $[C]_{\text{éq}}$ et $[D]_{\text{éq}}$ les concentrations de ces mêmes espèces à l'équilibre.

3.1. Equilibre de dissociation de l'eau.

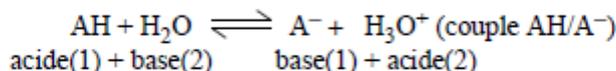
L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ est caractérisé par une constante d'équilibre K_e appelée "produit ionique" de l'eau.

$$K_e = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (a_{\text{H}_2\text{O}} = 1)$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : K_e = 10^{-14} \Rightarrow \text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

3.2. Constante d'acidité.

- Lorsqu'un acide faible AH est mis dans l'eau, il se produit une dissociation :



La constante d'équilibre de dissociation de l'acide HA, appelée « constante d'acidité » K_a , s'écrit :

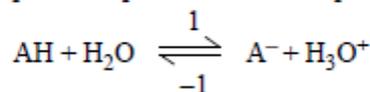
$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$)

On pose : $\text{p}K_a = -\log K_a$

4. Force des acides et des bases.

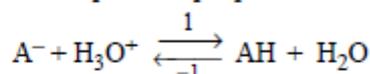
- Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+ .



Plus un acide est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus K_a est grand :

acidité croissante $\Leftrightarrow K_a \nearrow ; \text{p}K_a \searrow$

- Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+ (la base se protone).

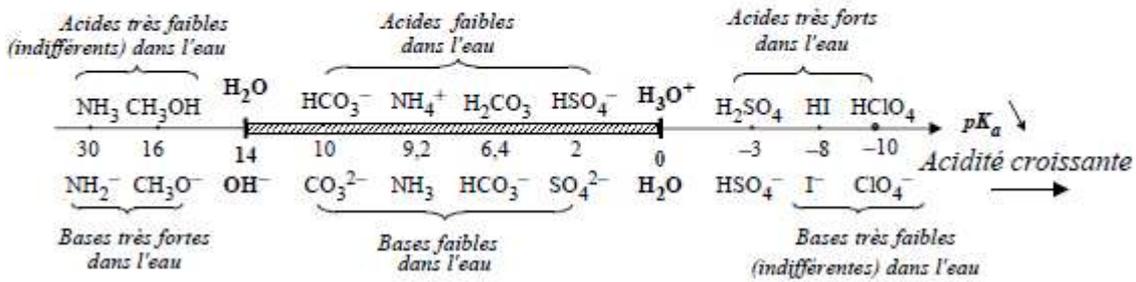


Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus la constante K_a du couple acido-basique AH/A⁻ est faible.

basicité croissante $\Leftrightarrow K_a \searrow ; \text{p}K_a \nearrow$

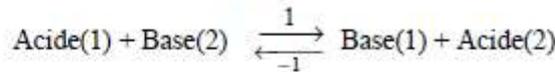
- L'eau est à la fois un acide et une base. Les pK_a des 2 couples H_3O^+/H_2O ($K_a = 1$) et H_2O/OH^- ($K_a = 10^{-14}$) sont respectivement 0 et 14 à 25°C.

Exemples de couples acido-basiques :



4.1. Sens d'évolution spontanée des réactions acido-basiques.

Considérons la réaction entre deux couples acido-basiques :

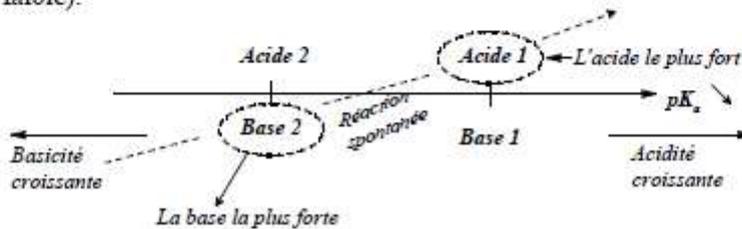


$$K = \frac{[\text{Base}(1)][\text{Acide}(2)]}{[\text{Acide}(1)][\text{Base}(2)]} = \frac{[\text{Base}(1)][H_3O^+]}{[\text{Acide}(1)]} \times \frac{[\text{Acide}(2)]}{[H_3O^+][\text{Base}(2)]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

$$K = 10^{\Delta(pK_a)} ; \text{ avec } \Delta(pK_a) = pK_{a2} - pK_{a1}$$

Premier cas : $K_{a1} > K_{a2}$ ou $pK_{a2} > pK_{a1}$: la constante de l'équilibre K est supérieure à 1. L'équilibre précédent est déplacé dans le sens 1.

La réaction se fait donc entre la base la plus forte (pK_a le plus grand) ET l'acide le plus fort (pK_a la plus faible).

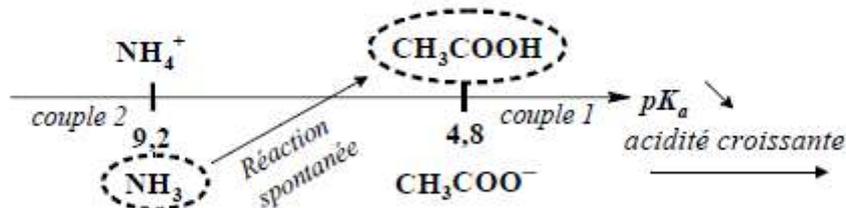


La réaction spontanée est dite quantitative ou totale lorsqu'elle consomme au moins 99 % du réactif limitant. C'est le cas pour $K > 10^4$ ou $\Delta(pK_a) > 4$.

Deuxième cas : $K_{a1} < K_{a2}$ ou $pK_{a2} < pK_{a1}$: la constante d'équilibre K est inférieure à 1. L'équilibre est déplacé dans le sens -1.

Exemple d'application : On considère les deux couples NH_4^+/NH_3 et CH_3COOH/CH_3COO^- .

La réaction acido-basique s'écrit : $NH_3 + CH_3COOH \xrightleftharpoons[-1]{1} NH_4^+ + CH_3COO^-$



$$K_{\text{éq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{(\Delta pK_a)} = 10^{(9,2-4,8)} = 10^{4,4} > 10^4$$

La réaction est quantitative (totale) dans le sens 1.

5. Le pH (potentiel d'hydrogène).

5.1. Définition du pH.

L'acidité d'une solution aqueuse dépend de la concentration en ions H_3O^+ .

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ est exprimé en mol.L}^{-1}.$$

5.2. Domaine ou « diagramme de prédominance ».

Tout couple acide/base faible est caractérisé par sa constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \quad (1)$$

Sachant que : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\text{p}K_a = -\log K_a$

La relation (1) s'écrit : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$: Relation d'Henderson

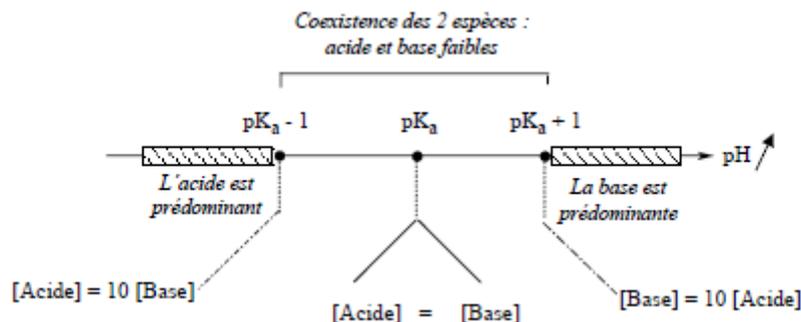
si $\text{pH} = \text{p}K_a$, $[\text{Acide}] = [\text{Base}]$

si $\text{pH} > \text{p}K_a$, $[\text{Acide}] < [\text{Base}]$: la base est l'espèce prédominante.

si $\text{pH} < \text{p}K_a$, $[\text{Acide}] > [\text{Base}]$: l'acide est l'espèce prédominante.

On appelle "diagramme de prédominance" une représentation graphique délimitant les domaines de concentration.

Le diagramme de prédominance correspondant à l'exemple précédent est le suivant :



6. Détermination du pH.

6.1. pH de l'eau.

• Soit l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ avec $K_e = 10^{-14}$

On remarque que les quantités d'ions H_3O^+ et OH^- sont égales. D'où, dans l'eau pure, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad (K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14})$$

Le pH de l'eau pure sera : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = 7 = \frac{1}{2} \text{p}K_e$

$$\text{pH}_{(\text{eau})} = 7$$

• Les solutions neutres contiennent autant d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e = 7 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

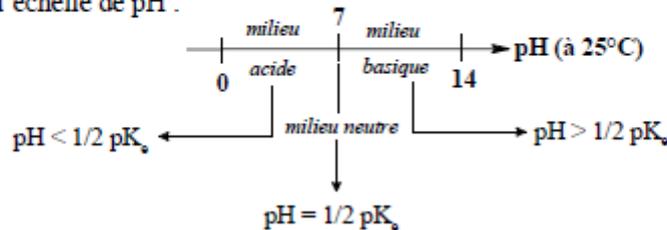
- Les solutions acides contiennent plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e \quad ; \text{ soit } \text{pH} < 7 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

- Les solutions basiques contiennent moins d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- :

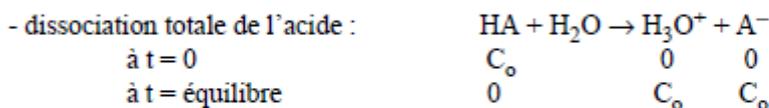
$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_e \quad ; \text{ soit } \text{pH} > 7 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

- D'où l'échelle de pH :



6.2. pH d'un monoacide fort.

Lorsque l'on dissout dans l'eau un acide fort HA de concentration initiale C_0 , on a :



Dans le cas de solutions peu diluées ($C_0 > 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) le milieu est suffisamment acide pour que $[\text{OH}^-]$ issu de l'autoprotolyse de l'eau soit négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

On a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0$ soit : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_0$

Validité de l'approximation :

Une espèce telle que OH^- , par exemple, est considérée comme minoritaire et par conséquent sa concentration est négligeable devant celle de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si :

$$[\text{OH}^-] \leq \frac{1}{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

En multipliant les deux membres par $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e \leq \frac{1}{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

à 25°C : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 K_e = 10 \cdot 10^{-14} = 10^{-13}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10^{-6,5}$; soit $\text{pH} \leq 6,5$

Donc la formule : $\text{pH} = -\log C_0$ est valable jusqu'à un pH égal à 6,5

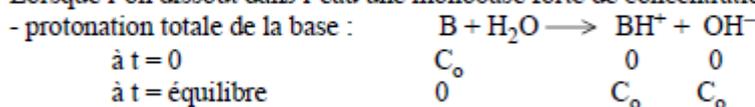
Exemple : Acide chlorhydrique HCl de concentration initiale : $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log C_0 = -\log 10^{-3} = 3 < 6,5. \quad \text{La formule est donc validée.}$$

En effet, on vérifie que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \gg [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$

6.3. pH d'une monobase forte.

Lorsque l'on dissout dans l'eau une monobase forte de concentration initiale C_0 , on a :



Dans le cas de solutions peu diluées ($C_o > 3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) le milieu est suffisamment basique pour que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ issu de l'autoprotolyse de l'eau soit négligeable devant $[\text{OH}^-]$.

$$\text{On a : } [\text{OH}^-] = C_o \Rightarrow C_o = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{C_o} = \frac{10^{-14}}{C_o}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C_o = 14 + \log C_o \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Cette formule est valable pour un pH calculé supérieur à 7,5 : $\text{pH} > 7,5$

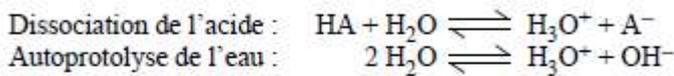
Exemple : solution de soude NaOH de concentration initiale : $C_o = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = 14 + \log C_o = 14 + \log 10^{-3} = 11$$

6.4. pH d'un monoacide faible.

6.4.1. Calcul du pH.

Soit une solution d'un monoacide faible HA de concentration initiale C_o . Deux équilibres se produisent simultanément :



Quatre espèces sont présentes à l'équilibre, en concentration : $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$

On peut écrire quatre relations entre ces quatre inconnues :

$$\text{- produit ionique de l'eau : } \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$\text{- constante d'acidité du couple HA/A}^- : \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

- conservation des éléments constitutifs du couple acido-basique :

$$C_o = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

$$\text{- électroneutralité de la solution : } \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Le calcul conduit à une équation du 3^{ème} degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_e + K_a C_o) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$$

d'où la nécessité de simplifier en faisant **simultanément** les deux approximations suivantes :

1^{ère} approximation : « le milieu est acide » : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

Pour un pH inférieur à 6,5 ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 3.10^{-7}$), $[\text{OH}^-]$ devient négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Cette approximation dite "du milieu acide" est applicable sauf au voisinage immédiat de $\text{pH} = 7$.

L'équation (4) devient alors : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

2^{ème} approximation : « l'acide est faible »

La dissociation de l'acide est faible; la concentration de la monobase conjuguée A^- est négligeable devant celle de l'acide HA : $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$.

Cette approximation sera vérifiée *a posteriori* (après le calcul du pH).

L'équation (3) devient alors : $C_o = [HA]$

L'expression de K_a devient : $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_o} \implies [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_o}$

$$\text{D'où : } \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_o)}$$

6.4.2. Domaine de validité de l'approximation $[A^-] \ll [HA]$.

On considère qu'un acide est faiblement dissocié si : $\frac{[A^-]}{[HA]} < 10^{-1}$ ou $\log \frac{[A^-]}{[HA]} < -1$;

En portant dans : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ issu de (2) : $\boxed{\text{pH} < \text{p}K_a - 1}$

• Utilisation du coefficient de dissociation.

L'approximation de l'acide faible repose sur l'hypothèse d'une faible dissociation.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées de HA}}{\text{nombre de moles initiales de HA}} \text{ ou } \frac{\text{concentration dissociée}}{\text{concentration initiale}} \quad \alpha = \frac{\xi}{\xi_\infty} = \frac{\xi}{C_o}$$

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_o} \text{ si l'autoprotolyse de l'eau est négligée}$$

Bilan de matière :

	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$		
Etat initial	C_o	0	0
Etat d'équilibre	$C_o - \xi$	ξ	ξ
	$C_o(1-\alpha)$	$C_o\alpha$	$C_o\alpha$

ξ : avancement de la réaction

$$[H_3O^+] = C_o \alpha \implies \text{pH} = -\log(C_o \alpha)$$

si $[OH^-]$ est négligeable (hypothèse du milieu acide)

$$\text{Comme : } K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} = \frac{C_o \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Si $\alpha \leq 0,1$ (dissociation faible, inférieure à 10 %) on peut négliger α devant 1 :

$$\implies K_a = C_o \alpha^2 \implies \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_o}} \leq 10^{-1} ; \text{ soit la condition : } \boxed{\frac{K_a}{C_o} \leq 10^{-2}}$$

Récapitulation : la formule qui donne le pH d'un monoacide faible :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_o)} \text{ est valable si } [A^-] \ll [HA]$$

$$\implies \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

$$\implies \alpha \leq 0,1 \text{ c'est à dire : } \frac{K_a}{C_o} \leq 10^{-2}$$

Exemple : Calculer le pH d'une solution d'acide acétique CH_3COOH ($\text{p}K_a = 4,8$) de concentration $C_o = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$:

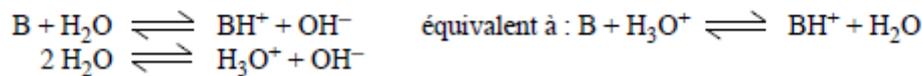
$$\boxed{\text{pH} = 1/2 (4,8 + 1) = 2,9}$$

La formule qui donne le pH est valide, puisque $\text{pH}=2,9 < 4,8-1=3,8$ et que : $\frac{K_a}{C_o} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-1}} = 10^{-3,8} < 10^{-2}$

6.5. pH d'une monobase faible.

6.5.1. Calcul du pH.

Soit une solution d'une monobase faible B telle que l'ammoniaque $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ de concentration initiale C_o . Deux équilibres se produisent simultanément :



Quatre espèces présentes sont à l'équilibre, en concentration : $[\text{BH}^+]$, $[\text{B}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$.

On peut écrire les quatre relations :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$ (1)

- K_a du couple BH^+/B : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$ (2)

- Conservation de la matière : $C_o = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$ (3)

- Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ d'où $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$ (4)

Le calcul conduit à une équation du 3^e degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + (C_o + K_a) [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$$

d'où la nécessité de simplifier en faisant **simultanément** les deux approximations suivantes :

1^{ère} approximation : « le milieu est basique » : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$

Pour un pH supérieur à 7,5, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devient négligeable devant $[\text{OH}^-]$. Cette approximation dite "du milieu basique" est applicable sauf au voisinage immédiat de $\text{pH} = 7$.

L'équation (4) devient alors : $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$

2^{ème} approximation : « la base est peu protonée »

La protonation de la base est faible; elle fixe peu les protons de l'eau; la concentration de l'acide conjugué BH^+ est négligeable devant celle de la base B : $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$.

Cette approximation sera vérifiée *a posteriori* (après le calcul du pH).

L'équation (3) devient alors : $C_o = [\text{B}]$

En remplaçant $[\text{B}]$ et $[\text{BH}^+]$ dans K_a , on a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_o}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C_o}{K_e}, \text{ d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a K_e)^{1/2} \cdot C_o^{-1/2}$$

$$\text{D'où : } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_e + \frac{1}{2} \log C_o$$

$$\text{soit : } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_o)$$

$$\text{ou bien : } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_o$$

6.5.2. Domaine de validité de l'approximation de la base faible $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$.

• On estime qu'une base est faible, peu protonée, quand : $\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} < 10^{-1}$

$$\text{Comme : } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$$

Utilisation du coefficient de dissociation.

• Considérons le bilan de matière de l'équilibre de protonation de la base B :

	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$			
Etat initial	C_0	0	0	
Etat d'équilibre	$C_0 - \xi$ $C_0(1 - \alpha_B)$	ξ $C_0 \cdot \alpha_B$	ξ $C_0 \cdot \alpha_B$	ξ : avancement de la réaction

α_B étant le coefficient de dissociation de la base : $\alpha_B = \frac{\xi}{C_0}$ 22

La relation (2) donne : $K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} = \frac{(K_e/[OH^-]) \cdot [B]}{[BH^+]} = \frac{K_e \cdot C_0(1 - \alpha_B)}{(C_0 \cdot \alpha_B)^2} = \frac{K_e(1 - \alpha_B)}{C_0 \cdot \alpha_B^2}$

Si la base est faiblement protonée : $\alpha_B \leq 0,1$ (protonation $\leq 10\%$) on peut négliger α_B devant 1 :

On peut alors écrire : $K_a = \frac{K_e}{C_0 \cdot \alpha_B^2} = \frac{10^{-14}}{C_0 \cdot \alpha_B^2} \Rightarrow \alpha_B = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_a C_0}} \leq 10^{-1}$

soit la condition : $\frac{10^{-14}}{K_a C_0} \leq 10^{-2}$ à 25°C

Récapitulation : la formule qui donne le pH d'une monobase faible :

$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C_0)$ est valable si $[BH^+] \ll [B]$

$\Rightarrow pH \geq pK_a + 1$

$\Rightarrow \alpha_B \leq 0,1$ c'est à dire : $\frac{10^{-14}}{K_a C_0} \leq 10^{-2}$

Exemple : Calculer le pH d'une solution d'ammoniaque NH_3 ($pK_a = 9,2$) de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

$pH = 1/2 (14 + 9,2 - 2) = 10,6$

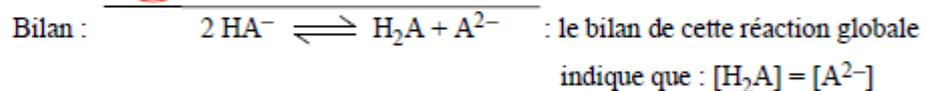
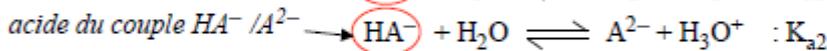
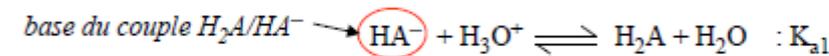
La formule qui donne le pH est valide, puisque $pH=10,6 > 9,2+1=10,2$ et que : $\frac{10^{-14}}{K_a C_0} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2} \cdot 10^{-2}} = 10^{-2,8} < 10^{-2}$

6.6. pH d'une solution d'ampholyte.

Considérons une solution d'un sel NaHA (par exemple $NaHCO_3$) de concentration C. La dissociation totale du sel dans l'eau s'écrit :



HA^- est un ampholyte puisqu'il est l'acide du couple HA^-/A^{2-} et la base du couple H_2A/HA^- . Deux réactions faisant intervenir HA^- se produisent :



Le produit $K_{a1} \cdot K_{a2}$ s'écrit :

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \cdot \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = [H_3O^+]^2 \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]}$$

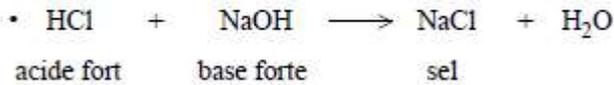
D'où : $K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2$

soit : $pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \Rightarrow$ le pH est indépendant de C

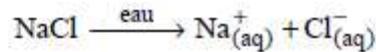
6.7. pH des solutions salines.

6.7.1. pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base forte.

Exemple : NaCl (chlorure de sodium)



- En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



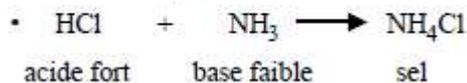
Cl^- : base conjuguée (très faible) d'un acide fort (HCl). Cl^- est un ion indifférent ou spectateur; il ne participe à aucun équilibre acido-basique.

Na^+ : ion spectateur, acide conjugué (très faible) d'une base forte (NaOH); il ne participe à aucun équilibre acido-basique.

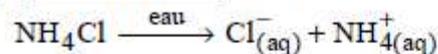
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{NaCl}) = \text{pH}(\text{eau pure}) = \frac{1}{2} \text{pK}_e = 7 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

6.7.2. pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base faible.

Exemple : NH_4Cl (chlorure d'ammonium)



- En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



Cl^- : ion spectateur, base conjuguée très faible d'un acide fort (HCl)

NH_4^+ : acide conjugué (faible) de la base faible NH_3 ($\text{pK}_a = 9,2$)

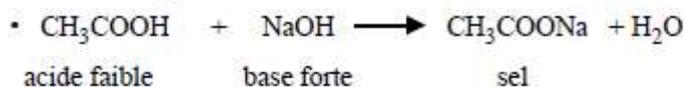
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \text{pH}(\text{NH}_4^+) \Rightarrow \text{pH d'un acide faible}$$

$$\text{si } \begin{cases} [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{NH}_3] \ll [\text{NH}_4^+] \text{ (acide faiblement dissocié)} \end{cases}$$

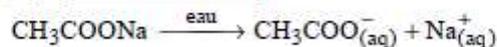
$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log[\text{NH}_4^+])$$

6.7.3. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base forte.

Exemple : CH_3COONa (acétate de sodium)



- En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



Na^+ : ion spectateur, acide conjugué très faible d'une base forte (NaOH)

CH_3COO^- : base conjuguée (faible) de l'acide faible CH_3COOH ($\text{pK}_a = 4,8$)

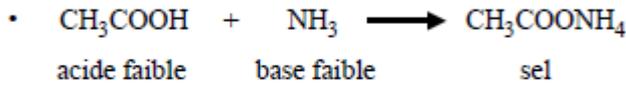
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{CH}_3\text{COONa}) = \text{pH}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \Rightarrow \text{pH d'une base faible}$$

$$\text{si } \begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ (base faiblement protonée)} \end{cases}$$

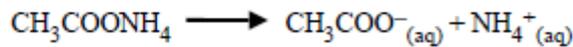
$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log[\text{CH}_3\text{COO}^-])$$

6.7.4. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base faible.

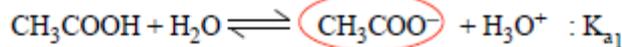
Exemple : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (acétate d'ammonium) de concentration C ($C = [\text{CH}_3\text{COONH}_4]$)



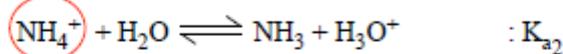
• En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



• CH_3COO^- est la base conjuguée faible de CH_3COOH , acide faible.



• NH_4^+ est l'acide conjugué faible de NH_3 , base faible.



Or, le mélange d'un acide faible et d'une base faible donne une solution faiblement acide ou faiblement basique \Rightarrow pH est voisin de 7.

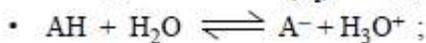
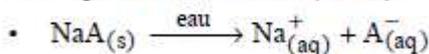
On montre que si : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C$ et $[\text{OH}^-] \ll C$, en faisant le produit $\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2}$:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) : \text{le pH est indépendant de } C. \text{ Ici : } \text{pH} = 1/2(4,8 + 9,2) = 7$$

7. Solution tampon.

• Solution tampon = mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A^- dans des proportions égales ou voisines (couple AH/A^-).

• Exemple : $\text{HA} + \text{sel NaA}$ (solide)



$$\text{K}_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{K}_a \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

ou bien : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$: relation d'Henderson

• Si $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$

$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$: efficacité maximale de la solution tampon.

• En général le pH d'une solution tampon est compris entre $4 \leq \text{pH} \text{ (solution tampon)} \leq 10$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{OH}^-] < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

• Pour des raisons d'efficacité tampon : les concentrations C_1 de l'acide faible AH et C_2 du sel NaA sont relativement élevées $\Rightarrow > 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $>$ à $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$.

Etant donné que $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables devant $[AH]$ et $[NaA]$, on peut écrire :

$$C_1 = [AH] \quad AH : \text{acide faible, peu dissocié dans l'eau}$$

$$C_2 = [A^-] \quad NaA : \text{sel entièrement dissous dans l'eau}$$

Le pH devient alors :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_2}{C_1}$$

• Propriétés des solutions tampons.

• Les solutions tampons ont la propriété de minimiser les variations de pH provoquées par :

→ une addition (modérée) d'acide ou de base.

→ une addition (modérée) de solvant (eau) : dilution.

• Réalisation d'une solution tampon :

→ acide faible HA + sel NaA (base faible A^-)

→ acide faible HA + base forte (OH^-), car OH^- «consomme» HA → A^-

→ base faible A^- (sel NaA) + acide fort (H_3O^+), car H_3O^+ «consomme» A^- → HA

Exemple : Mélange de CH_3COOH (C_1) et de CH_3COONa (C_2), avec : $C_1 = C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

$$pH \text{ du mélange tampon : } pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pK_a + \log \frac{C_2}{C_1} = pK_a = 4,8$$

On rajoute dans 1 L de ce tampon, n_1 moles de HCl (acide fort) (avec : $n_1 = 10^{-2}$ mol).

Quel est le nouveau pH ? (on suppose que le volume reste égal à 1 L après ajout de HCl).

L'ajout de HCl provoque la réaction : $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$

n_1 moles de CH_3COO^- sont «consommées» et n_1 moles de CH_3COOH sont formées :

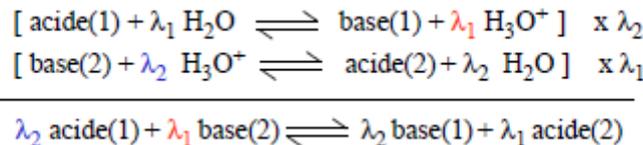
$$pH = pK_a + \log \frac{10^{-1} - 10^{-2}}{10^{-1} + 10^{-2}} = pK_a + \log \frac{0,09}{0,11} = 4,7$$

31

8. Dosages acido-basiques.

8.1. Equivalence acido-basique.

• Dans le cas où chaque molécule d'acide (ou de base) libère (ou capte) un ou plusieurs protons, l'équation-bilan du dosage s'écrit :



On définit ainsi des « équivalences successives » et une « équivalence globale » :

1^{ère} équivalence, 2^{ème} équivalence, etc...

• A l'équivalence, le nombre de protons libérés par l'acide(1), est égal au nombre de protons fixés par la base(2) :

$$\lambda_1 \cdot n_{\text{acide}(1)} = \lambda_2 \cdot n_{\text{base}(2)} \quad (n = \text{nb de moles})$$

$$\text{soit à l'équivalence : } \lambda_1 C_1 V_1 = \lambda_2 C_2 V_2 \quad \text{ou} \quad \lambda_a C_a V_a = \lambda_b C_b V_b$$

avec : λ_a = nombre de protons libérés par une mole d'acide et

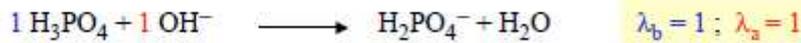
λ_b = nombre de protons fixés par une mole de base.

A l'équivalence, l'acide et la base ont échangé le même nombre de protons :

$$\lambda_a n_{\text{acide}(1)} (\text{initial}) = \lambda_b n_{\text{base}(2)} (\text{versé à l'équivalence})$$

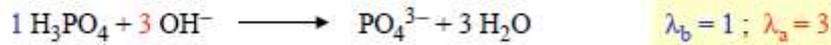
Exemple 1 : Dosage de la 1^{ère} acidité de H_3PO_4 par la base forte OH^- .

Volume de base forte à verser pour atteindre la 1^{ère} équivalence (H_3PO_4 met en jeu 1 proton) :



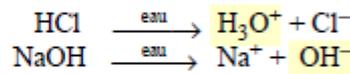
A la première équivalence : $\lambda_a C_{\text{H}_3\text{PO}_4} V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \lambda_b C_{\text{OH}^-} V_{\text{OH}^-} \Rightarrow 1 n_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{initial})} = 1 n_{\text{OH}^-}(\text{équivalence})$

Exemple 2 : Volume de base forte versé à l'équivalence globale (3^e acidité de H_3PO_4 : 3 protons mis en jeu par mole d'acide) :

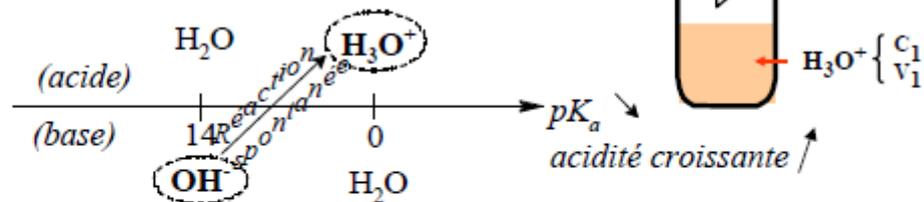
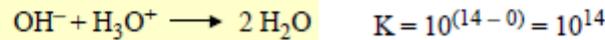


A l'équivalence globale : $\lambda_a [\text{H}_3\text{PO}_4] V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \lambda_b [\text{OH}^-] V_{\text{OH}^-} \Rightarrow 3 n_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{initial})} = 1 n_{\text{OH}^-}(\text{équivalence})$

8.2. Dosage d'un monoacide fort par une monobase forte.



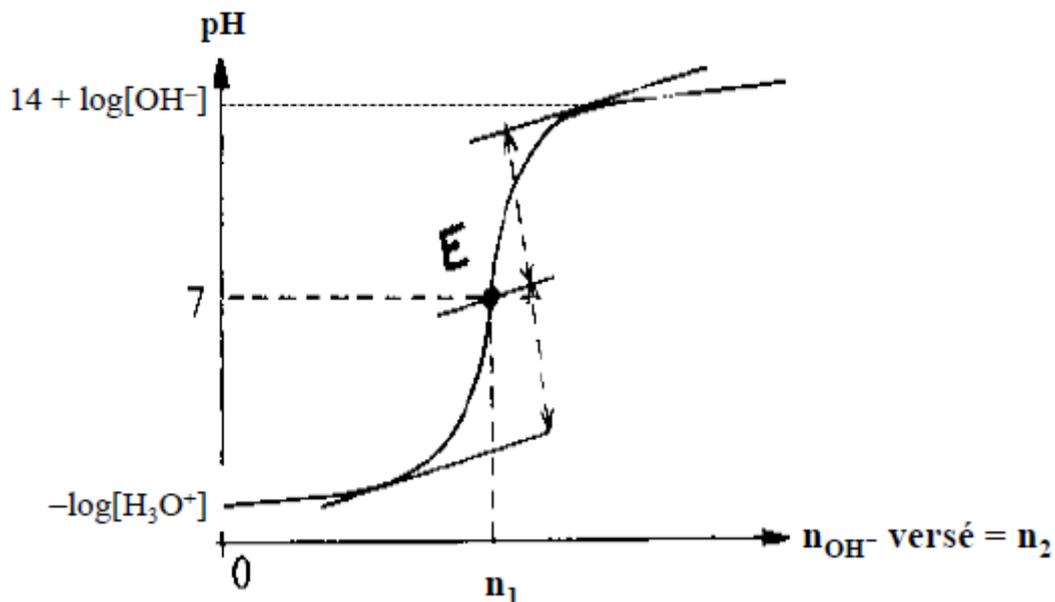
Les ions Cl^- et Na^+ étant indifférents, la réaction globale qui se produit est donc :



$K > 10^4$, on peut donc considérer que la réaction est totale (quantitative) : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

L'étude d'une réaction de dosage acide-base consiste en général à suivre l'évolution du pH de la solution en fonction du volume V_2 de réactif ajouté (ou du nombre de moles $n_2 = C_2 V_2$).

Allure du graphe $\text{pH} = f(n_{\text{OH}^-} \text{ versé})$

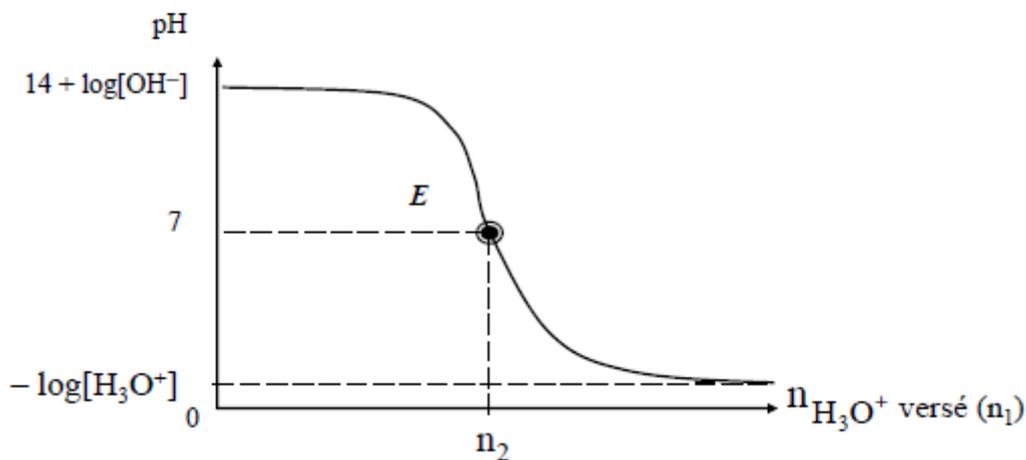


La réaction est totale

	Avant l'équivalence : $n_1 > n_2$			Equivalence $n_1 = n_2$			Après l'équivalence : $n_1 < n_2$		
Nbre de moles	$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2 H_2O$			$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2 H_2O$			$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2 H_2O$		
Etat initial	C_1V_1	C_2V_2	—	C_1V_1	C_2V_2	—	C_1V_1	C_2V_2	
Etat final	$C_1V_1 - C_2V_2$	~ 0	—	~ 0	~ 0	eau	~ 0	$C_2V_2 - C_1V_1$	
Etat final : H_3O^+	$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{nH_3O^+}{V_{tot}}$ $pH = -\log \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_{tot}}$			$pH = 7$			Etat final : OH^- $pH = 14 + \log [OH^-]$ $= 14 + \log \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_{tot}}$		

8.3. Dosage d'une monobase forte par un monoacide fort.

Des calculs tout à fait similaires permettent de déterminer le pH au cours du dosage. On obtient le graphe :

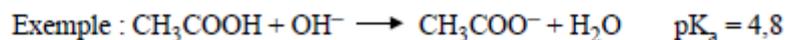


8.4. Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte.

L'équation-bilan de la réaction de dosage entre l'acide faible HA et la base forte OH^- s'écrit :

$$HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O \quad K = 10^{(pK_e - pK_a)}$$

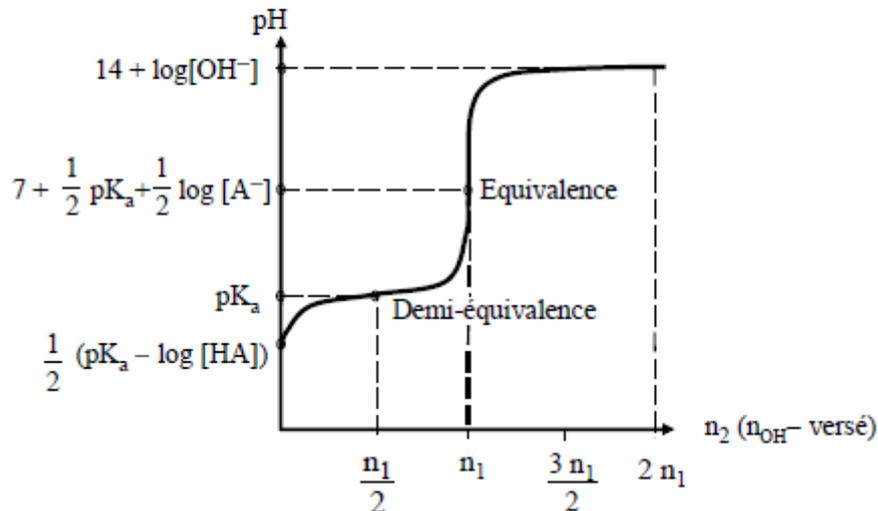
Si K est supérieur à 10^4 , on considère que la réaction est quantitative (totale).



$$K = 10^{(14 - 4,8)} = 10^{9,2} > 10^4 \Rightarrow \text{réaction totale}$$

Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte

Allure du graphe : $\text{pH} = f(n_{\text{OH}^-} \text{ versé})$



La réaction est quantitative (totale), le réactif minoritaire va totalement réagir.

		$n_2 < n_1$		$n_2 = n_1$		$n_2 > n_1$	
Nbre de moles		$\text{HA} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$		$\text{HA} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$		$\text{HA} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$	
Etat Initial		C_1V_1	C_2V_2	~ 0	~ 0	C_1V_1	C_2V_2
Etat final		$C_1V_1 - C_2V_2$	~ 0	C_2V_2	~ 0	C_1V_1	~ 0
Etat final : [HA] ; [A ⁻]		Le pH se calcule à l'aide du couple HA/A ⁻ ; soit : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$		Etat final : [A ⁻] et [HA] = [OH ⁻] = $\varepsilon \sim 0$ \Rightarrow la base A ⁻ impose le pH si [HA] \ll [A ⁻] et [H ₃ O ⁺] \ll [OH ⁻]		Etat final : [A ⁻] et [OH ⁻] Le pH est imposé par la base forte : OH ⁻	
pH = $\text{pK}_a + \log \frac{C_2V_2 / V_{\text{total}}}{(C_1V_1 - C_2V_2) / V_{\text{total}}}$		pH = $7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\log \frac{C_2V_2}{V_{\text{total}}}$		pH = $14 + \log \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_{\text{total}}}$			

- Avant l'équivalence : $n_2 < n_1$

Le milieu est acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$. A l'équilibre, on a :

$$n_{\text{HA}} = n_1 - n_2 : \quad [\text{HA}] = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

$$n_{\text{A}^-} = n_2 : \quad [\text{A}^-] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

Le pH du mélange est donné par :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- A la demi-équivalence : $n_2 = \frac{1}{2}n_1 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$ puisque : $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$

c'est un mélange tampon

• A l'équivalence : $n_1 = n_2$

D'après le bilan, on voit que le pH de la solution est alors imposé par la monobase faible A^- . En supposant $[HA] \ll [A^-]$ et $[OH^-] \gg [H_3O^+]$:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log [A^-]) = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log [A^-]$$

N.B. : A l'équivalence, la solution est basique.

• Après l'équivalence : $n_2 > n_1$: ($n_{OH^-} > n_{H_3O^+}$)

La solution à l'équilibre est constituée d'un mélange de 2 bases OH^- et A^- :

- une base forte OH^- de concentration : $[OH^-] = \frac{n_2 - n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

- une base faible A^- de concentration : $[A^-] = \frac{n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

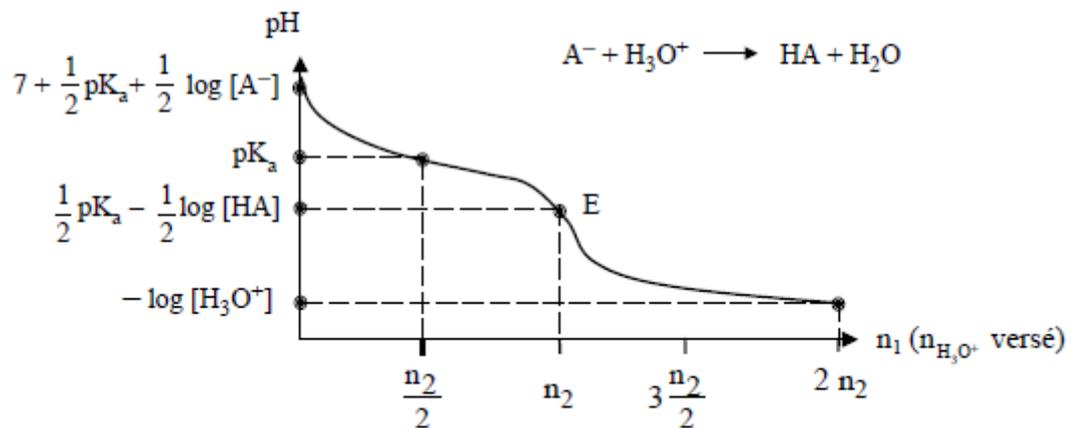
Le pH du mélange des deux bases est imposé par celui de la base forte :

d'où : $pH = 14 + \log [OH^-]$ soit : $pH = 14 + \log \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

8.5. Dosage d'une monobase faible par un monoacide fort.

Dosage d'une monobase faible par un monoacide fort

Allure du graphe $pH = f(n_{H_3O^+ \text{ versé}})$



A l'équivalence, le milieu est acide (le pH est imposé par l'acide faible HA).