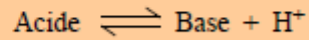


# CHAPITRE I-1: EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

## 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 :  $\text{Acide(1)} + \text{Base(2)} \rightleftharpoons \text{Base(1)} + \text{Acide(2)}$

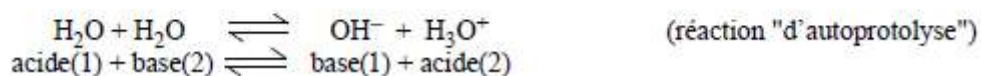
### 2.1. Réaction acido-basique en milieu aqueux.

• 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)

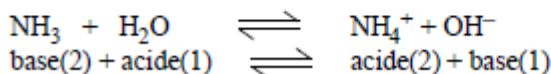
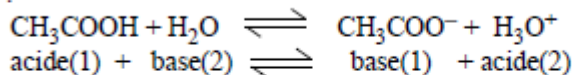
- couple 2 :  $H_2O / OH^-$  :  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  (l'eau cède  $H^+$  : c'est un acide)

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



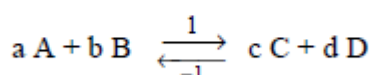
• Lorsqu'on introduit un acide (AH) ou une base (B) dans l'eau, il se produit alors une réaction entre la substance introduite et le solvant (eau) :

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 :



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

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

#### 3.1. Equilibre de dissociation de l'eau.

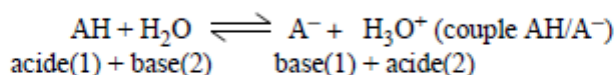
L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :  $2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_e$  appelée "produit ionique" de l'eau.

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

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

#### 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 :

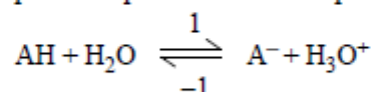
$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

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

### 4. Force des acides et des bases.

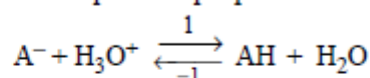
- Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton  $\text{H}^+$ .



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  $\text{H}^+$  (la base se protone).

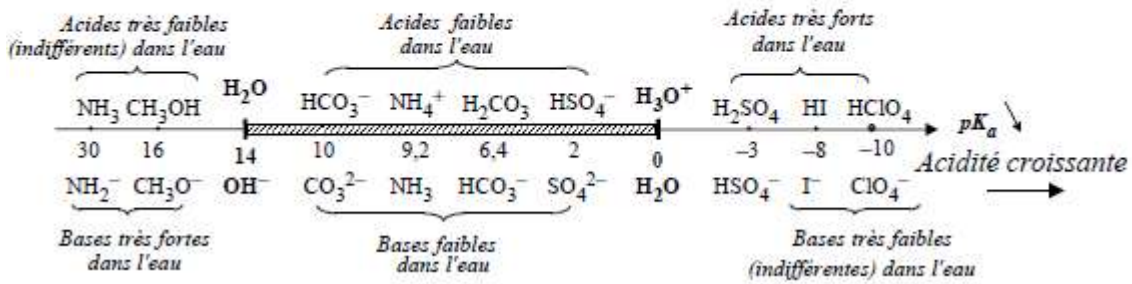


Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus la constante  $K_a$  du couple acido-basique AH/A<sup>-</sup> est faible.

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

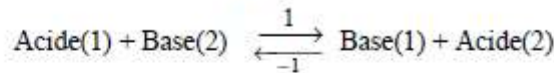
- L'eau est à la fois un acide et une base. Les  $pK_a$  des 2 couples  $H_3O^+/H_2O$  ( $K_a = 1$ ) et  $H_2O/OH^-$  ( $K_a = 10^{-14}$ ) sont respectivement 0 et 14 à 25°C.

Exemples de couples acido-basiques :



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

Considérons la réaction entre deux couples acido-basiques :

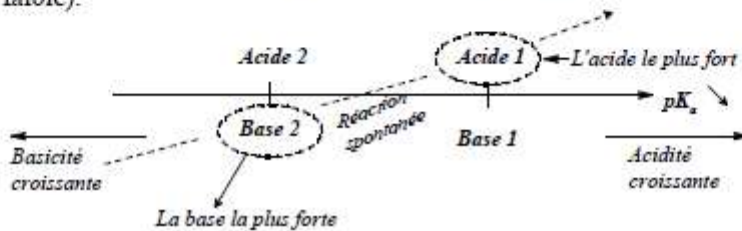


$$K = \frac{[\text{Base}(1)][\text{Acide}(2)]}{[\text{Acide}(1)][\text{Base}(2)]} = \frac{[\text{Base}(1)][H_3O^+]}{[\text{Acide}(1)]} \times \frac{[\text{Acide}(2)]}{[H_3O^+][\text{Base}(2)]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

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

**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).

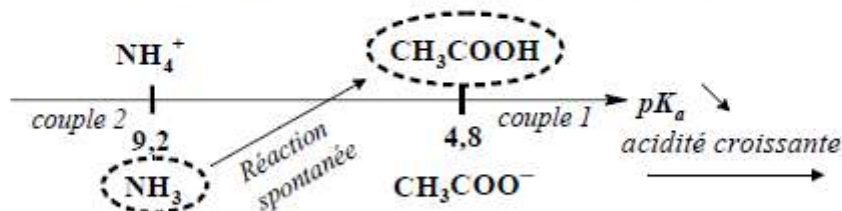


La réaction spontanée est dite quantitative ou totale lorsqu'elle consomme au moins 99 % du réactif limitant. C'est le cas pour  $K > 10^4$  ou  $\Delta(pK_a) > 4$ .

**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  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

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

### 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

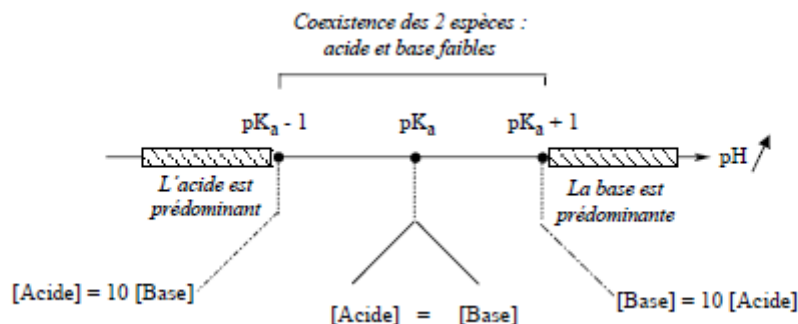
si  $\text{pH} = \text{p}K_a$ ,  $[\text{Acide}] = [\text{Base}]$

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$  :

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

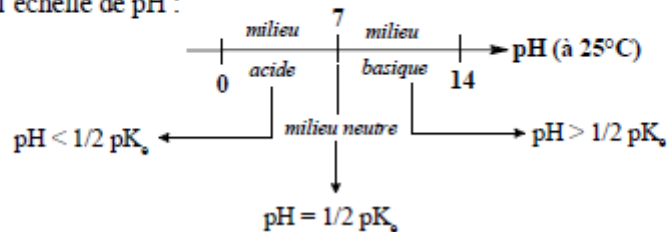
- Les solutions acides contiennent plus d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$  :

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

- Les solutions basiques contiennent moins d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$  :

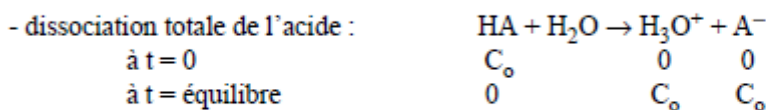
$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_e \quad ; \text{ soit } \text{pH} > 7 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

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

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

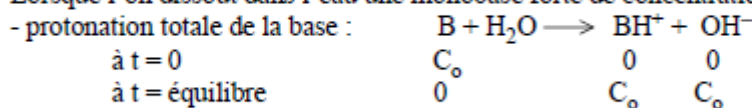
*Exemple :* Acide chlorhydrique HCl de concentration initiale :  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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

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 ( $C_o > 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ) 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 :  $\text{pH} > 7,5$

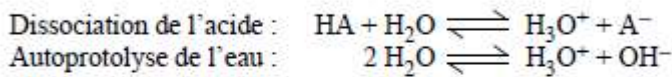
Exemple : solution de soude NaOH de concentration initiale :  $C_o = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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

#### 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 :

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

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

Le calcul conduit à une équation du 3<sup>ème</sup> 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<sup>ère</sup> approximation : « le milieu est acide » :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$**

Pour un pH inférieur à 6,5 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] > 3 \cdot 10^{-7}$ ),  $[\text{OH}^-]$  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<sup>ème</sup> approximation : « l'acide est faible »**

La dissociation de l'acide est faible; la concentration de la monobase conjuguée  $\text{A}^-$  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	$C_o - \xi$	$\xi$	$\xi$
	$C_o(1-\alpha)$	$C_o\alpha$	$C_o\alpha$

$\xi$  : 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  $\alpha$  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  $C_o = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  :

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

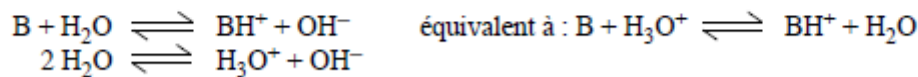
La formule qui donne le pH est valide, puisque  $\text{pH}=2,9 < 4,8-1=3,8$  et que :  $\frac{K_a}{C_o} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-1}} = 10^{-3,8} < 10^{-2}$



## 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  $\text{BH}^+/\text{B}$  :  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$  (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<sup>e</sup> 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<sup>ère</sup> 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<sup>ème</sup> 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  $\text{BH}^+$  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	$C_o$	0	0	
Etat d'équilibre	$C_o - \xi$ $C_o(1 - \alpha_B)$	$\xi$ $C_o \cdot \alpha_B$	$\xi$ $C_o \cdot \alpha_B$	$\xi$ : avancement de la réaction

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

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

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

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

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

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

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

$\Rightarrow pH \geq pK_a + 1$

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

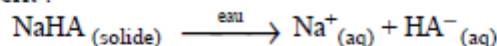
Exemple : Calculer le pH d'une solution d'ammoniaque  $NH_3$  ( $pK_a = 9,2$ ) de concentration  $C_o = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :

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

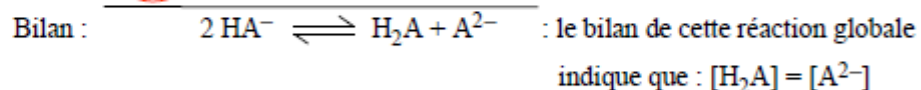
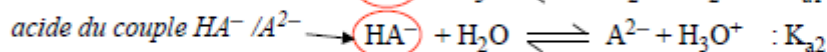
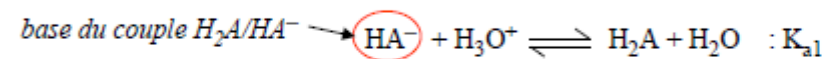
La formule qui donne le pH est valide, puisque  $pH=10,6 > 9,2+1=10,2$  et que :  $\frac{10^{-14}}{K_a C_o} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2} \cdot 10^{-2}} = 10^{-2,8} < 10^{-2}$

### 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 :

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

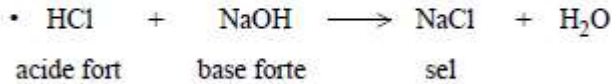
D'où :  $K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2$

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

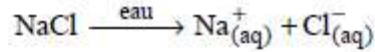
## 6.7. pH des solutions salines.

### 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 :



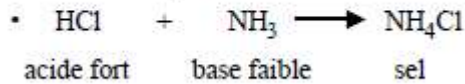
$\text{Cl}^-$  : base conjuguée (très faible) d'un acide fort (HCl).  $\text{Cl}^-$  est un ion indifférent ou spectateur; il ne participe à aucun équilibre acido-basique.

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

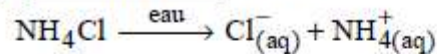
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{NaCl}) = \text{pH}(\text{eau pure}) = \frac{1}{2} \text{pK}_e = 7 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

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

Exemple :  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (chlorure d'ammonium)



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



$\text{Cl}^-$  : ion spectateur, base conjuguée très faible d'un acide fort (HCl)

$\text{NH}_4^+$  : acide conjugué (faible) de la base faible  $\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_a = 9,2$ )

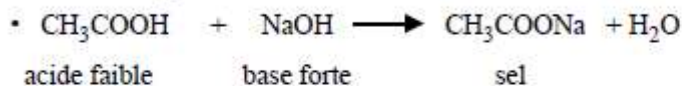
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \text{pH}(\text{NH}_4^+) \Rightarrow \text{pH d'un acide faible}$$

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

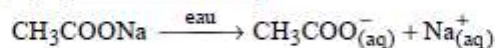
$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log[\text{NH}_4^+])$$

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

Exemple :  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acétate de sodium)



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



$\text{Na}^+$  : ion spectateur, acide conjugué très faible d'une base forte (NaOH)

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  : base conjuguée (faible) de l'acide faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4,8$ )

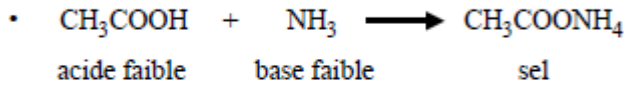
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{CH}_3\text{COONa}) = \text{pH}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \Rightarrow \text{pH d'une base faible}$$

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

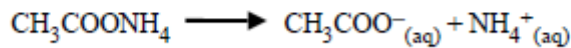
$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log[\text{CH}_3\text{COO}^-])$$

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

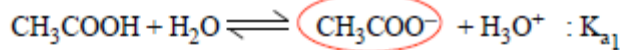
Exemple :  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (acétate d'ammonium) de concentration  $C$  ( $C = [\text{CH}_3\text{COONH}_4]$ )



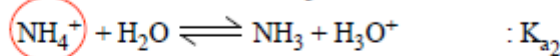
• En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



•  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est la base conjuguée faible de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , acide faible.



•  $\text{NH}_4^+$  est l'acide conjugué faible de  $\text{NH}_3$ , 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.

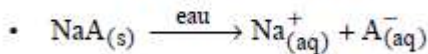
On montre que si :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C$  et  $[\text{OH}^-] \ll C$ , en faisant le produit  $\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2}$  :

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

### 7. Solution tampon.

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

• *Exemple* : HA + 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»  $HA \rightarrow A^-$

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

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 :  $n_1 = 10^{-2} \text{ mol}$ ).

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 :

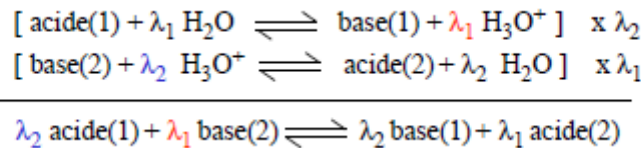
$$pH = pK_a + \log \frac{10^{-1} - 10^{-2}}{10^{-1} + 10^{-2}} = pK_a + \log \frac{0,09}{0,11} = 4,7$$

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<sup>ère</sup> équivalence, 2<sup>ème</sup> 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) :

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

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

avec :  $\lambda_a$  = nombre de protons libérés par une mole d'acide et

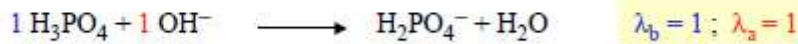
$\lambda_b$  = nombre de protons fixés par une mole de base.

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

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

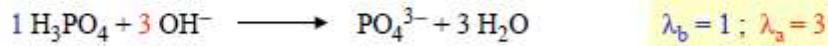
Exemple 1 : Dosage de la 1<sup>ère</sup> acidité de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par la base forte OH<sup>-</sup>.

Volume de base forte à verser pour atteindre la 1<sup>ère</sup> équivalence (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> met en jeu 1 proton) :



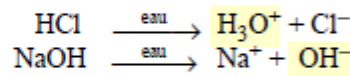
A la première équivalence :  $\lambda_a C_{\text{H}_3\text{PO}_4} V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \lambda_b C_{\text{OH}^-} V_{\text{OH}^-} \Rightarrow 1 n_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{initial})} = 1 n_{\text{OH}^-}(\text{équivalence})$

Exemple 2 : Volume de base forte versé à l'équivalence globale (3<sup>e</sup> acidité de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : 3 protons mis en jeu par mole d'acide) :

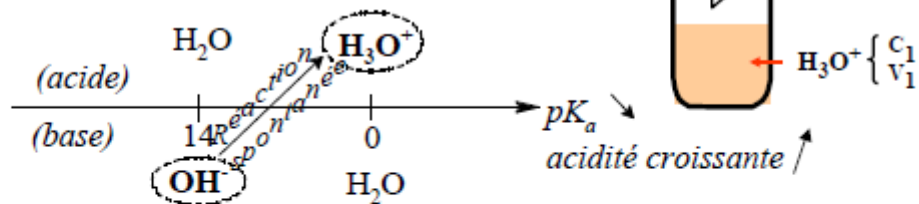
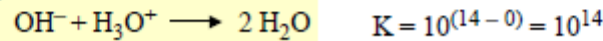


A l'équivalence globale :  $\lambda_a [\text{H}_3\text{PO}_4] V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \lambda_b [\text{OH}^-] V_{\text{OH}^-} \Rightarrow 3 n_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{initial})} = 1 n_{\text{OH}^-}(\text{équivalence})$

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



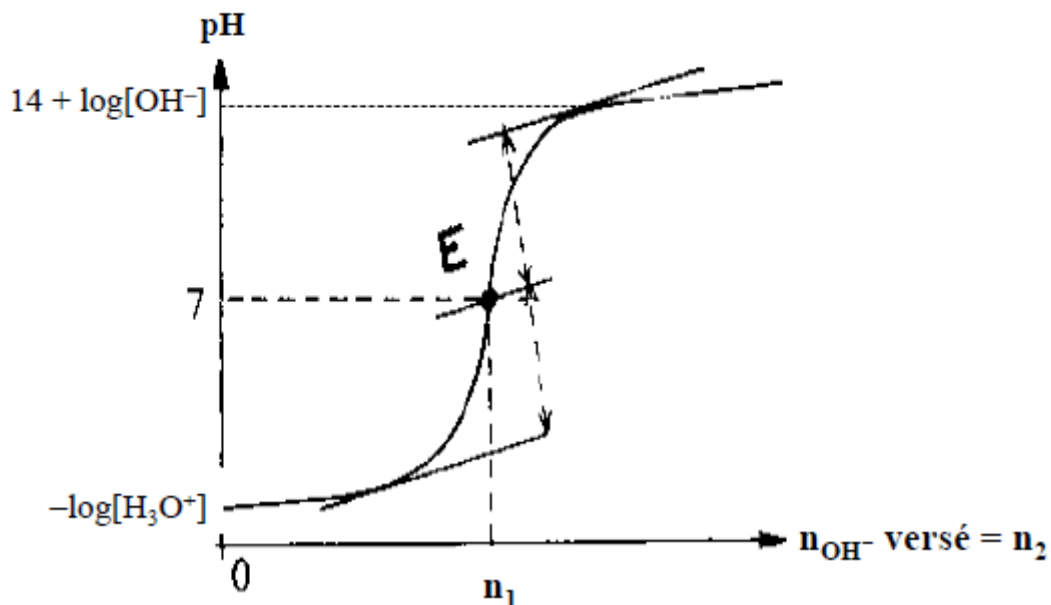
Les ions Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> étant indifférents, la réaction globale qui se produit est donc :



$K > 10^4$ , 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 $\text{pH} = f(n_{\text{OH}^-} \text{ versé})$

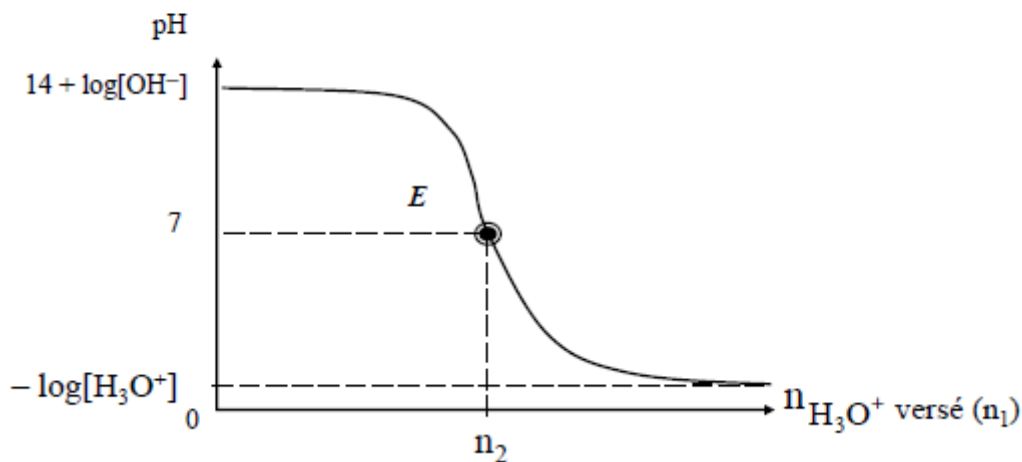


La réaction est totale

	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	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	—	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	—	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	
Etat final	$C_1 V_1 - C_2 V_2$	$\sim 0$	—	$\sim 0$	$\sim 0$	eau	$\sim 0$	$C_2 V_2 - C_1 V_1$	
Etat final : $H_3O^+$	$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{n_{H_3O^+}}{V_{tot}}$ $pH = -\log \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_{tot}}$			$pH = 7$			Etat final : $OH^-$ $pH = 14 + \log [OH^-]$ $= 14 + \log \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_{tot}}$		

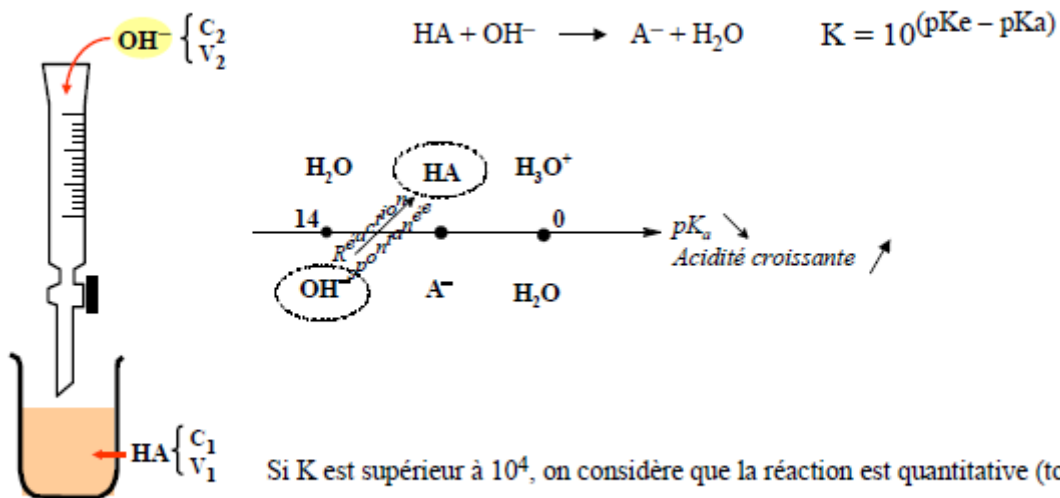
8.3. Dosage d'une monobase forte par un monoacide fort.

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

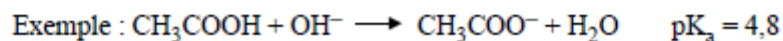


8.4. Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte.

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



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

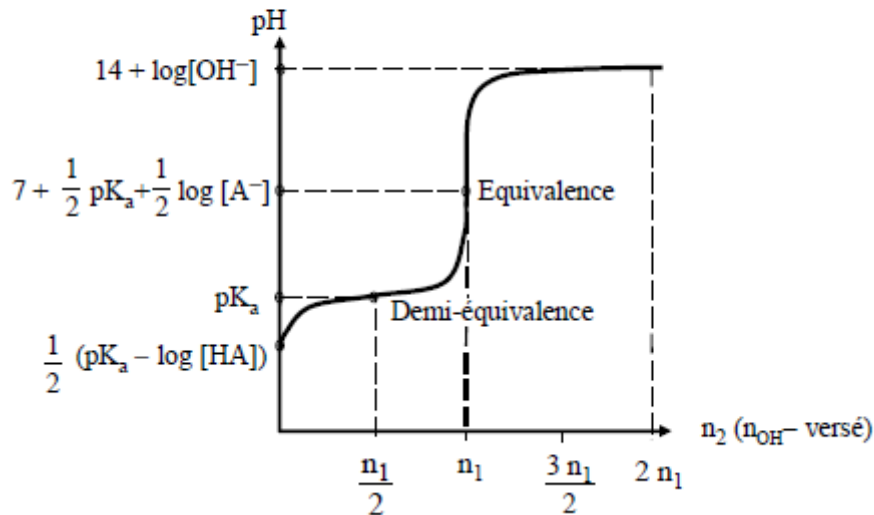


$$K = 10^{(14 - 4,8)} = 10^{9,2} > 10^4 \Rightarrow \text{réaction totale}$$



### 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		$C_1V_1$	$C_2V_2$	$\sim 0$	$\sim 0$	$C_1V_1$	$C_2V_2$
Etat final		$C_1V_1 - C_2V_2$	$\sim 0$	$C_2V_2$	$\sim 0$	$C_1V_1$	$\sim 0$
Etat final : [HA] ; [A <sup>-</sup> ]		Le pH se calcule à l'aide du couple HA/A <sup>-</sup> ; soit : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$		Etat final : [A <sup>-</sup> ] et [HA] = [OH <sup>-</sup> ] = $\varepsilon \sim 0$ ⇒ la base A <sup>-</sup> impose le pH si [HA] ≪ [A <sup>-</sup> ] et [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] ≪ [OH <sup>-</sup> ]		Etat final : [A <sup>-</sup> ] et [OH <sup>-</sup> ] Le pH est imposé par la base forte : OH <sup>-</sup>	
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 :  $[A^-] = \frac{n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

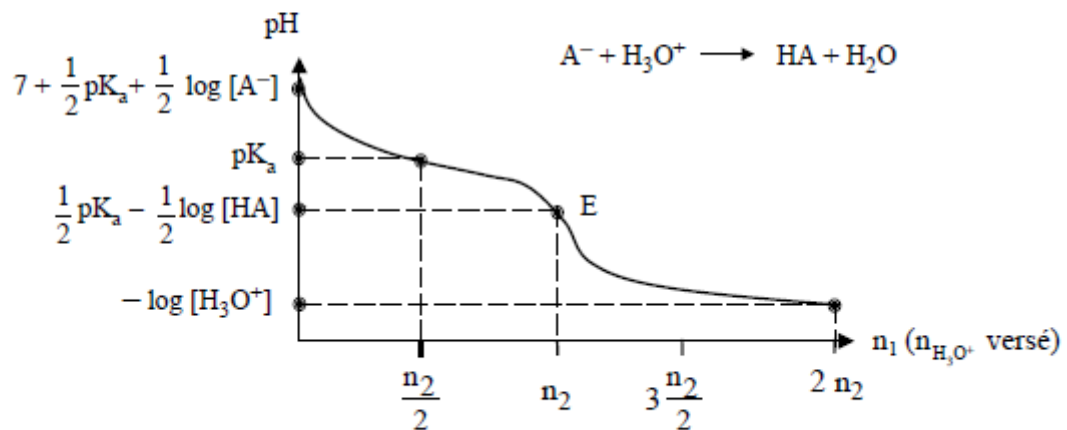
**Le pH du mélange des deux bases est imposé par celui de la base forte :**

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).