Chapitre III

Equilibres acido-basiques

- La solution est un mélange homogène liquide.
- Le solvant est une substance (liquide) dans laquelle se dissout le soluté.
- Le soluté est une substance (liquide, solide, gaz)qui est dissoute dans le solvant.
- La solubilité d’un cristal ionique dans l’eau est le nombre de moles du composé ionique capable de se dissoudre dans un litre de solution.

- La quantité de soluté que nous pouvons dissoudre est limitée par le phénomène de saturation. La saturation est atteinte lors de l'apparition d'un soluté **A** dans un solvant donné **S**.
- A température donnée, cette solubilité notée «**s** » est la quantité maximum de **A** que nous pouvons dissoudre dans un volume donné de solvant **S.**
- **Exemple: s glucose (eau)= 200 g/l**

  s NaCl (eau) = 360 g/l

- **Concentration massique** ou **titre pondéral**: c’est la quantité (en gramme) de soluté contenue dans un litre de solution.
- **Molarité M** ou **concentration molaire C**: c’est le nombre de moles de soluté présent dans un litre de solution. Unité: mol/l
- **Normalité N**: c’est le nombre d’équivalent grammes de soluté contenus dans un litre de solution c’est aussi le nombre de moles d’espèces réagissantes par litre de solution.

- **Fraction molaire**: Si dans une solution, nous avons n_1 moles de soluté et n_2 moles de solvant, les fractions molaires X_1 et X_2 sont définies par $X_1 = n_1 / n_1 + n_2$

  $X_2 = n_2 / n_1 + n_2$

- **Molalité m**: c'est le nombre de moles de soluté par kg de solvant.

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.

$$\boxed{\text{Acide} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+}$$

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^+.

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 : $H_3O^+/\mathbf{H_2O}$: $H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$ (l'eau fixe H^+ : c'est une base)

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

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

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$ (réaction "d'autoprotolyse")

$$\text{acide(1)} + \text{base(2)} \rightleftharpoons \text{base(1)} + \text{acide(2)}$$

• 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 :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$\text{acide(1)} + \text{base(2)} \rightleftharpoons \text{base(1)} + \text{acide(2)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$\text{base(2)} + \text{acide(1)} \rightleftharpoons \text{acide(2)} + \text{base(1)}$$

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 :

$$a\,A + b\,B \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D \qquad \boxed{K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]_{éq}^c \cdot [D]_{éq}^d}{[A]_{éq}^a \cdot [B]_{éq}^b}}$$

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

3.1. Equilibre de dissociation de l'eau.

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ est caractérisé par une constante d'équilibre K_e appelée "produit ionique" de l'eau.

$$K_e = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} = [H_3O^+]\,[OH^-] \quad (a_{H_2O} = 1)$$

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

3.2. Constante d'acidité.

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

$$\underset{\text{acide(1)} + \text{base(2)}}{AH + H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base(1)} + \text{acide(2)}}{A^- + H_3O^+} \text{ (couple } AH/A^-\text{)}$$

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

$$\boxed{K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AH} \cdot a_{H_2O}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}} \quad (a_{H_2O} = 1)$$

On pose : $pK_a = -\log K_a$

4. Force des acides et des bases.

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

$$AH + H_2O \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} A^- + H_3O^+$$

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

acidité croissante ⇔ K_a ↗ ; pK_a ↘

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

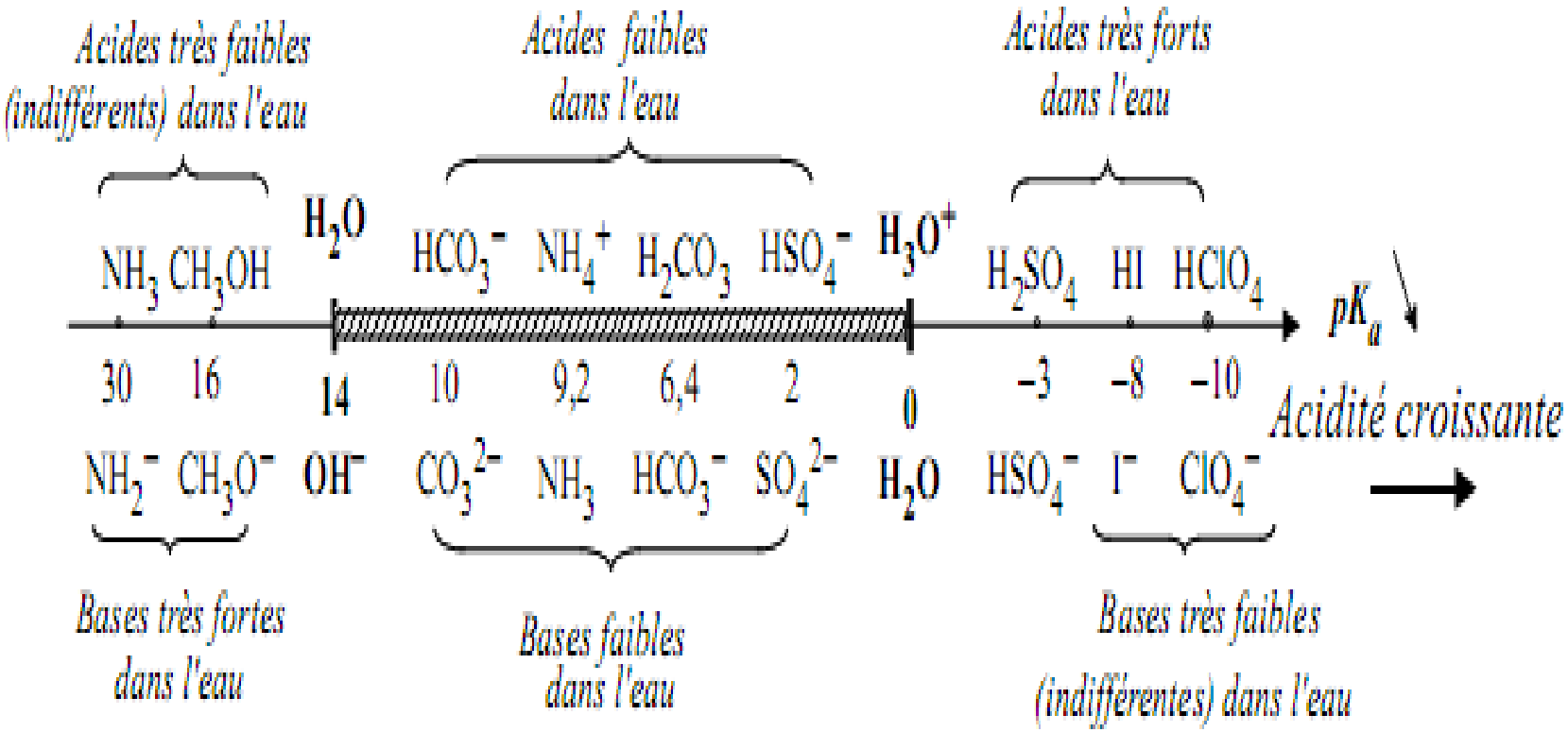
$$A^- + H_3O^+ \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} AH + H_2O$$

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 ⇔ K_a ↘ ; pK_a ↗

- 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 :



6. Détermination du pH.

6.1. pH de l'eau.

• Soit l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ 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 :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}\ mol.L^{-1} \qquad (K_e = [H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14})$$

Le pH de l'eau pure sera : $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7 = \frac{1}{2}\,pK_e$

$$\boxed{pH_{(eau)} = 7}$$

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

$$[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = \frac{1}{2}\, pK_e = 7 \quad \text{à } 25°C$$

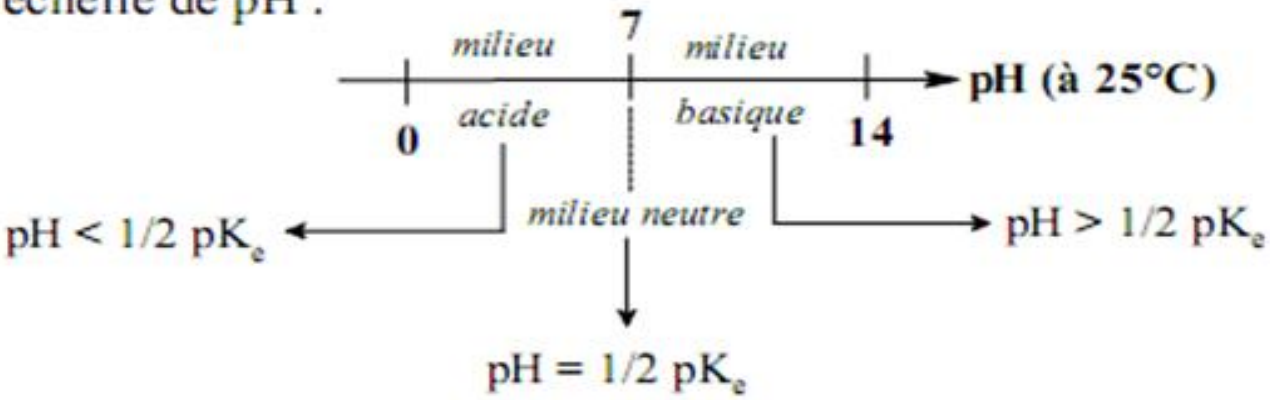
• Les solutions acides contiennent plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- :

$$[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < \frac{1}{2}\, pK_e \quad ; \text{ soit } pH < 7 \quad \text{à } 25°C$$

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

$$[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > \frac{1}{2}\, pK_e \quad ; \text{ soit } pH > 7 \quad \text{à } 25°C$$

• 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 :

- dissociation totale de l'acide : $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$

à t = 0	C_0	0	0
à t = équilibre	0	C_0	C_0

On a : $[H_3O^+] = C_0$ soit : $\boxed{pH = -\log [H_3O^+] = -\log C_0}$

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

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

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

En effet, on vérifie que $[H_3O]^+ = 10^{-3} >> [OH^-] = \dfrac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$

6.3. pH d'une monobase forte.

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

- protonation totale de la base : $B + H_2O \longrightarrow BH^+ + OH^-$

à t = 0	C_0	0	0
à t = équilibre	0	C_0	C_0

On a : $[OH^-] = C_0 \Rightarrow C_0 = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \dfrac{K_e}{C_0} = \dfrac{10^{-14}}{C_0}$

$$\boxed{pH = pK_e + \log C_0 = 14 + \log C_0} \quad \text{à } 25°C$$

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

Exemple : solution de soude NaOH de concentration initiale : $C_0 = 10^{-3}$ mol.L^{-1}

$$pH = 14 + \log C_0 = 14 + \log 10^{-3} = 11$$

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_0. Deux équilibres se produisent simultanément :

Dissociation de l'acide : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Autoprotolyse de l'eau : $2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Quatre espèces sont présentes à l'équilibre, en concentration : $[HA]$, $[A^-]$, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$

On peut écrire quatre relations entre ces quatre inconnues :

- produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$ (1)

- constante d'acidité du couple HA/A^- : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ (2)

- conservation des éléments constitutifs du couple acido-basique :

$$C_0 = [HA] + [A^-] \quad (3)$$

- électroneutralité de la solution : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ (4)

Le calcul conduit à une une équation du 3ème degré en $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_e + K_a C_o)[H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

d'où la nécessité de simplifier en faisant des approximations

L'équation (3) devient : $C_o = [HA]$

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

D'où : $$\boxed{pH = \frac{1}{2}\,(pK_a - \log C_o)}$$

• **Utilisation du coefficient de dissociation.**

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

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées de HA}}{\text{nombre de moles initiales de HA}} \text{ ou } \frac{\text{concentration dissociée}}{\text{concentration initiale}} \qquad \alpha = \frac{\xi}{\xi_\infty} = \frac{\xi}{C_0}$$

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_0}$$ si l'autoprotolyse de l'eau est négligée

Bilan de matière :

	$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$
Etat initial	C_0	0	0
Etat d'équilibre	$C_0 - \xi$	ξ	ξ
	$C_0(1-\alpha)$	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$

ξ : avancement de la réaction

$[H_3O^+] = C_0.\alpha \Rightarrow pH = -\log(C_0.\alpha)$

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

$$\text{Comme : } K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} = \frac{C_0\,\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

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

$$\Rightarrow K_a = C_0\,\alpha^2 \Rightarrow \boxed{\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} \leq 10^{-1}} \text{; soit la condition : } \boxed{\frac{K_a}{C_0} \leq 10^{-2}}$$

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

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)} \text{ est valable si } [A^-] << [HA]$$

Exemple : Calculer le pH d'une solution d'acide acétique CH_3COOH ($pK_a = 4{,}8$) de concentration $C_0 = 10^{-1}$ mol.L^{-1} :

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

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 $NH_{3(aq)}$ de concentration initiale C_o.
Deux équilibres se produisent simultanément :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad \text{équivalent à : } B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Quatre espèces présentes sont à l'équilibre, en concentration : $[BH^+]$, $[B]$, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$.

On peut écrire les quatre relations :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+]\,[OH^-]$ (1)

- K_a du couple BH^+/B : $K_a = \dfrac{[H_3O^+]\,[B]}{[BH^+]}$ (2)

- Conservation de la matière : $C_0 = [B] + [BH^+]$ (3)

- Electroneutralité : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$ d'où $[BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$ (4)

Le calcul conduit à une équation du 3e degré en $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+]^3 + (C_o + K_a)\,[H_3O^+]^2 - K_e\,[H_3O^+] - K_e\,K_a = 0$$

d'où la nécessité de simplifier en faisant des approximations :

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

L'équation (3) devient : $C_o = [B]$

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

$$K_a = \frac{[H_3O^+].C_o}{[OH^-]} = \frac{[H_3O^+]^2.C_o}{K_e}$$, d'où : $[H_3O^+] = (K_aK_e)^{1/2}.C_o^{-1/2}$

D'où : $pH = -\log[H_3O^+] = -\frac{1}{2}\log K_a - \frac{1}{2}\log K_e + \frac{1}{2}\log C_o$

soit : $$pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C_o)$$

ou bien : $$\boxed{pH = 7 + \frac{1}{2}\,pKa + \frac{1}{2}\log C_o}$$

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	$C_o - \xi$	ξ	ξ
	$C_o(1-\alpha_B)$	$C_o.\alpha_B$	$C_o.\alpha_B$

ξ : avancement de la réactior

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

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

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 : $K_a = \dfrac{K_e}{C_o.\alpha_B^2} = \dfrac{10^{-14}}{C_o.\alpha_B^2} \Rightarrow \alpha_B = \sqrt{\dfrac{10^{-14}}{K_a C_o}} \leq 10^{-1}$

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

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

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

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

$$\boxed{pH = 1/2\,(14 + 9,2 - 2) = 10,6}$$

6.6. pH d'une solution d'ampholyte.

base du couple H_2A/HA^- → $HA^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2A + H_2O$: K_{a1}

acide du couple HA^-/A^{2-} → $HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$: K_{a2}

Bilan : $2\,HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$: le bilan de cette réaction globale indique que : $[H_2A] = [A^{2-}]$

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

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

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

soit : $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})}$ => 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)

- $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$

acide fort base forte sel

- En solution aqueuse, il y a <u>dissolution totale</u> du sel :

$$NaCl \xrightarrow{eau} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$\boxed{pH(NaCl) = pH(\text{eau pure}) = \frac{1}{2}\, pK_e = 7}$$ à 25°C

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

Exemple : NH_4Cl (chlorure d'ammonium)

- $HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl$

acide fort base faible sel

- En solution aqueuse, il y a <u>dissolution totale</u> du sel :

$$NH_4Cl \xrightarrow{\text{eau}} Cl^-_{(aq)} + NH^+_{4(aq)}$$

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

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

$$\Rightarrow pH(NH_4Cl) = pH(NH_4^+) \Rightarrow \boxed{\text{pH d'un acide faible}}$$

$$\text{si} \begin{cases} [OH^-] << [H_3O^+] \\ [NH_3] << [NH_4^+] \text{ (acide faiblement dissocié)} \end{cases}$$

$$\boxed{\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[NH_4^+])}$$

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

Exemple : CH_3COONa (acétate de sodium)

- $CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$

acide faible base forte sel

- En solution aqueuse, il y a <u>dissolution totale</u> du sel :

$$CH_3COONa \xrightarrow{eau} CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

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

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

$$\Rightarrow pH(CH_3COONa) = pH(CH_3COO^-) \Rightarrow \boxed{\text{pH d' une base faible}}$$

$$\text{si} \begin{cases} [H_3O^+] << [OH^-] \\ [CH_3COOH] << [CH_3COO^-] \text{ (base faiblement protonée)} \end{cases}$$

$$\boxed{\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log[CH_3COO^-])}$$

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

Exemple : CH_3COONH_4 (acétate d'ammonium) de concentration C ($C = [CH_3COONH_4]$)

- $CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4$

  acide faible base faible sel

- En solution aqueuse, il y a <u>dissolution totale</u> du sel :

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)}$$

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

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \quad : K_{a_1}$$

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

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad : K_{a_2}$$

Or, le mélange d'un acide faible et d'une base faible donne une <u>solution faiblement acide ou faiblement basique</u> ⇒ pH est voisin de 7.

On montre que si : $[H_3O^+] << C$ et $[OH^-] << C$, en faisant le produit $K_{a_1}.K_{a_2}$:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})}$$

: le pH est indépendant de C. Ici : pH = 1/2 (4,8 + 9,2) = 7

On dispose d'un litre de solution (A) d'ethylamine $C_2H_5NH_2$ 10^{-1} M de constante de basicité $K_b = 6 10^{-4}$

1 - Calculer le coefficient de dissociation α de l'ethylamine dans la solution A.

2 - On prend un échantillon de 100 ml de la solution (A).

a - Calculer la masse d'ethylamine contenue dans cet échantillon, C=12 ; N=14 et H=1.

b - Déterminer le pH de cet échantillon.

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* : HA + sel NaA (solide)

• $NaA_{(s)} \xrightarrow{eau} Na^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$

• $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

soit : $[H_3O^+] = K_a \dfrac{[AH]}{[A^-]}$

ou bien : $pH = pK_a + \log\dfrac{[A^-]}{[AH]}$: relation d'Henderson

• Si $[A^-] = [AH]$

$\Rightarrow$ $pH = pK_a$: efficacité maximale de la solution tampon.

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

$[H_3O^+]$ et $[OH^-] < 10^{-4}$ 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 $\Rightarrow$ $> 10^{-2}$ mol.L^{-1} donc > à $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$.

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

$C_1 = [AH]$ AH : acide faible, peu dissocié dans l'eau

$C_2 = [A^-]$ NaA : sel entièrement dissous dans l'eau

Le pH devient alors :

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

• <u>Propriétés des solutions tampons.</u>

• 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.

• <u>Réalisation d'une solution tampon :</u>

→ 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

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

pH 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 :

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

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 :

$$[\ \text{acide}(1) + \lambda_1\ H_2O \rightleftharpoons \text{base}(1) + \lambda_1\ H_3O^+\ ] \quad \times \lambda_2$$
$$[\ \text{base}(2) + \lambda_2\ H_3O^+ \rightleftharpoons \text{acide}(2) + \lambda_2\ H_2O\ ] \quad \times \lambda_1$$

$$\lambda_2\ \text{acide}(1) + \lambda_1\ \text{base}(2) \rightleftharpoons \lambda_2\ \text{base}(1) + \lambda_1\ \text{acide}(2)$$

On définit ainsi des « équivalences successives » et une « équivalence globale » : 1ère équivalence, 2ème 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) :

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

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

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 :

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

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

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

$$1\ H_3PO_4 + 1\ OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O \qquad \lambda_b = 1\ ;\ \lambda_a = 1$$

A la première équivalence : $\lambda_a C_{H_3PO_4} V_{H_3PO_4} = \lambda_b C_{OH^-} V_{OH^-} \Rightarrow 1\ n_{H_3PO_4(initial)} = 1\ n_{OH^-(équivalence)}$

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

$$1\ H_3PO_4 + 3\ OH^- \longrightarrow PO_4^{3-} + 3\ H_2O \qquad \lambda_b = 1\ ;\ \lambda_a = 3$$

A l'équivalence globale : $\lambda_a [H_3PO_4] V_{H_3PO_4} = \lambda_b [OH^-] V_{OH^-} \Rightarrow 3\ n_{H_3PO_4(initial)} = 1\ n_{OH^-(équivalence)}$

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

$$HCl \xrightarrow{eau} H_3O^+ + Cl^-$$
$$NaOH \xrightarrow{eau} Na^+ + OH^-$$

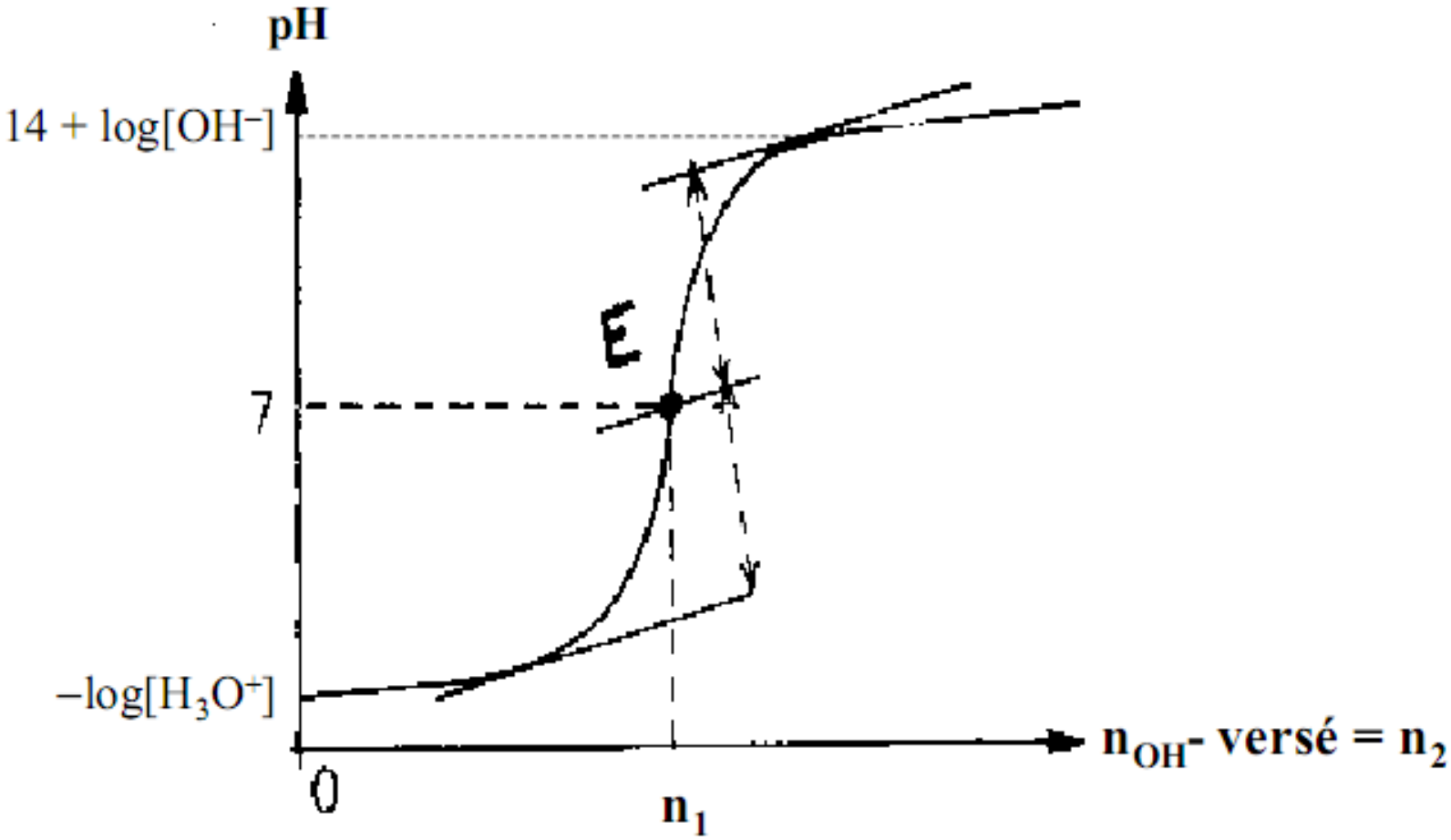
Les ions Cl^- et Na^+ étant indifférents, la réaction globale qui se produit est donc :

$$OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2\,H_2O \qquad K = 10^{(14-0)} = 10^{14}$$

$K > 10^4$, on peut donc considérer que la réaction est totale (quantitative) : $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$

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 $n_2 = C_2V_2$).

Allure du graphe pH = *f* (n_{OH^-} versé)

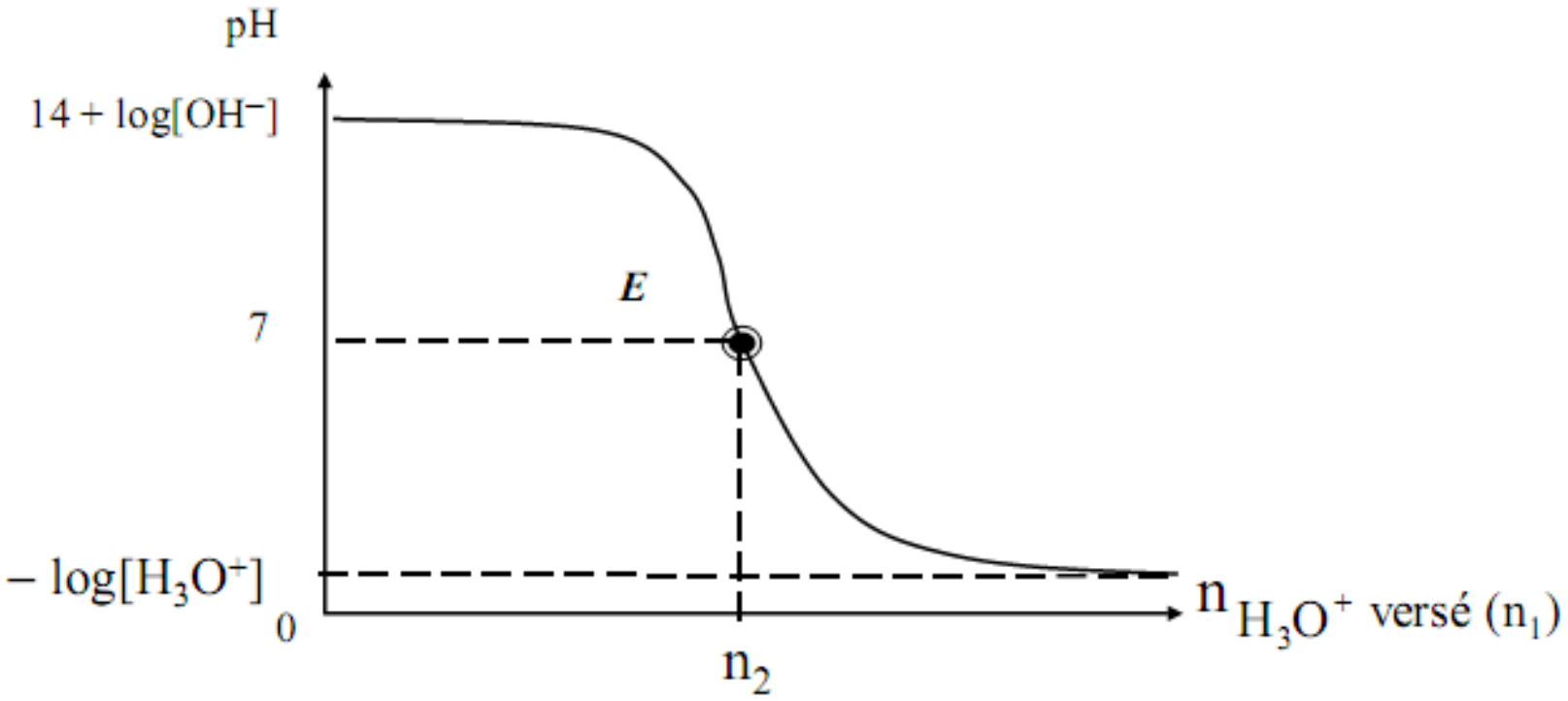


La réaction est totale

	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 :

$$HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O \qquad K = 10^{(pKe - pKa)}$$

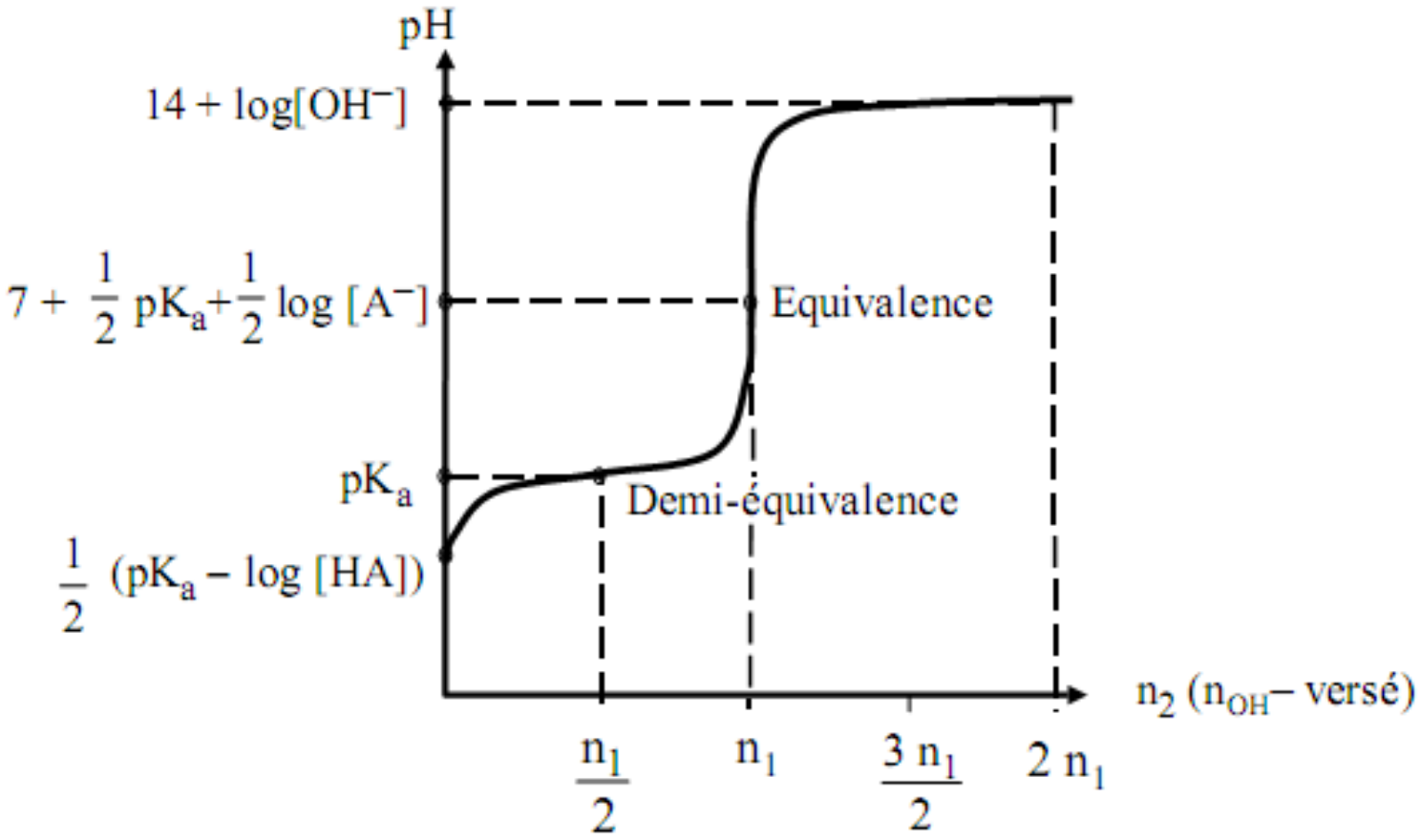
Si K est supérieur à 10^4, on considère que la réaction est quantitative (totale).

Exemple : $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O \qquad pK_a = 4{,}8$

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

Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte

Allure du graphe : pH = f (n_{OH^-} 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	$HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$				$HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$				$HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$			
Etat Initial	C_1V_1	C_2V_2	~ 0	~ 0	C_1V_1	C_2V_2	~ 0	~ 0	C_1V_1	C_2V_2	~ 0	~ 0
Etat final	$C_1V_1 - C_2V_2$	~ 0	C_2V_2	—	~ 0	~ 0	C_1V_1 ou C_2V_2	—	~ 0	$C_2V_2 - C_1V_1$	C_1V_1	—
	Etat final : [HA] ; $[A^-]$ Le pH se calcule à l'aide du couple HA/A^- ; soit : $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ $pH = pK_a + \log \frac{C_2V_2 / V_{total}}{(C_1V_1 - C_2V_2)/V_{total}}$				Etat final : $[A^-]$ et $[HA] = [OH^-] = \varepsilon \sim 0$ $\Rightarrow$ la base A^- impose le pH si $[HA] \ll [A^-]$ et $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ $pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log \frac{C_2V_2}{V_{total}}$				Etat final : $[A^-]$ et $[OH^-]$ Le pH est imposé par la base forte : OH^- $pH = 14 + \log \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_{total}}$			

- Avant l'équivalence : $n_2 < n_1$

Le milieu est acide : $[H_3O^+] >> [OH^-]$. A l'équilibre, on a :

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

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

Le pH du mélange est donné par :

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

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

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 $[HA] << [A^-]$ et $[OH^-] >> [H_3O^+]$:

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

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 : $[OH^-] = \frac{n_2 - n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}$

- une base faible A^- de concentration : $[A^-] = \frac{n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_1V_1}{V_1 + V_2}$

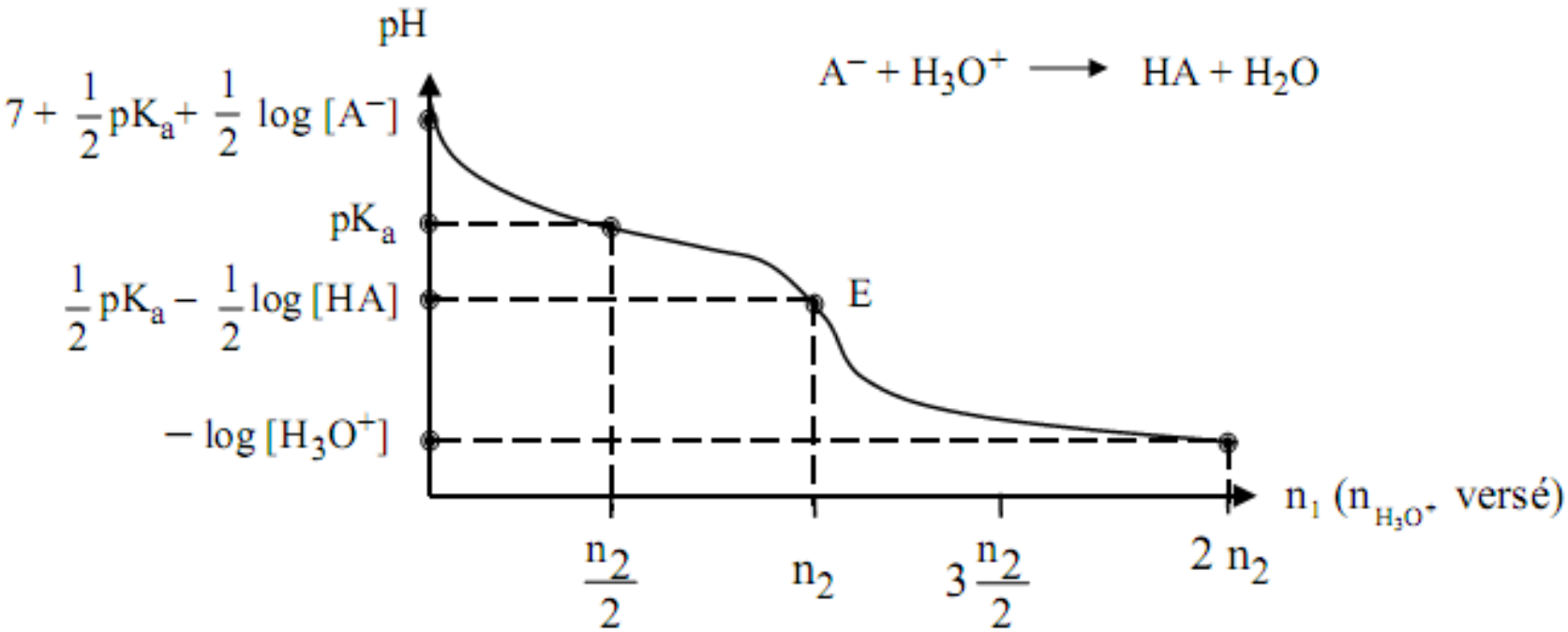
Le pH du mélange des deux bases est imposé par celui de la base forte :

d'où : $pH = 14 + \log[OH^-]$ soit : $pH = 14 + \log\frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_1 + V_2}$

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 ($n_{H_3O^+}$ versé)



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

Une réaction catalysée par les enzymes est effectuée dans un tampon phosphate de concentration 0,45 mol/l, pH=7,5, la réaction produit 0,05moles d'ions H_3O^+.

- Quel couple était choisi pour préparer le tampon ?

$H_3PO_4/H_2PO_4^-$, pKa_1= 2,1

$H_2PO_4^-/HPO_4^{-2}$, pKa_2=7,2

HPO_4^{-2}/PO_4^{-3}, pKa_3=12.

- Quel était le rapport (base conjuguée/acide conjugué) au début de la réaction ?
- Quelles sont les concentrations des deux espèces au début ?
- Montrer par quelle réaction le pH du milieu est maintenu à peu près constant.
- Quelles sont les concentrations des deux espèces à la fin de la réaction ?
- Quel est alors le pH ?
- Quel serait le pH s'il n'y avait pas eu de tampon ?