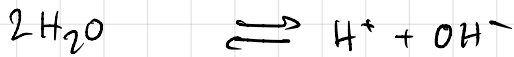


pH de solution d'acide fort



acide fort:

→ entièrement dissocié



autoprotolyse de l'eau

Espèces : $[A^-], [H^+], [OH^-]$ → 3 inconnues, 3 équations

Equations :

1) autoprot. de l'eau

$$K_e = [H^+][OH^-] / (c^0)^2$$

2) bilan de charges

$$[A^-] + [OH^-] = [H^+]$$

3) bilan d'espèces

$$[HA]_a = C_a = [A^-]$$

subst 3) dans 2) $\Rightarrow [OH^-] = [H^+] - C_a$

subst dans 1) $\Rightarrow K_e = [H^+] \cdot \{[H^+] - C_a\} / (c^0)^2$

$$\Rightarrow K_e (c^0)^2 = [H^+]^2 - C_a [H^+] \quad \text{2ème degré} \quad \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$0 = [H^+]^2 - C_a [H^+] - K_e (c^0)^2$$

$$[H^+] = \frac{C_a}{2} + \sqrt{\frac{C_a^2}{4} + K_e (c^0)^2}$$

Approximation :

négliger autoprot. de l'eau

$$C_a \geq 10^{-6} M$$

$$[H^+] = [H^+]_{H_2O} + [H^+]_{HA}$$

$$[H^+]_{H_2O} = [OH^-]$$

$$[H^+]_{HA} = [A^-]$$

Approx

$$\rightarrow [H^+]_{HA} \gg [H^+]_{H_2O}$$

$$\Rightarrow [A^-] \gg [OH^-]$$

→ bilan des charges : $[A^-] \simeq [H^+]$

$$\text{et : } C_a = [A^-] \simeq [H^+]$$

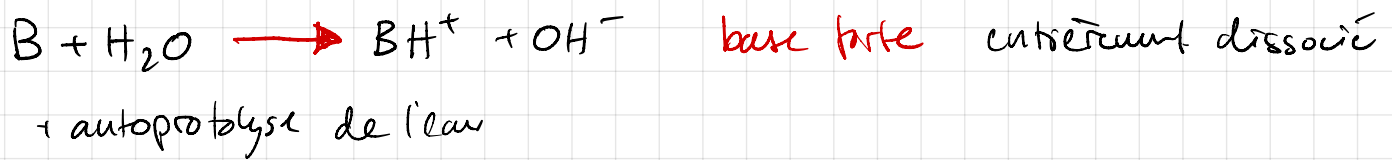
$$pH = -\log(H^+/c^0) \simeq -\log(C_a/c^0) \simeq pC_a$$

vérifier!

$$[H^+]_{HA} > 10 \cdot [H^+]_{H_2O}$$

vérification : $pOH = pK_e - pH \Rightarrow pC_a$

pH d'une solution d'une base forte



Especies : BH^+ , OH^- , H^+

Equations :

- 1) $K_e = [H_3O^+][OH^-]/(c^0)^2$
- 2) $[OH^-] = [H^+] + [BH^+]$
- 3) $c_a = [BH^+]$

$$\hookrightarrow [H^+] = -\frac{1}{2}c_a + \sqrt{\frac{1}{4}c_a^2 + K_e(c^0)^2}$$

Simplification (base forte)

$$\rightarrow [OH^-]_{H_2O} \text{ est négligeable} \quad \begin{cases} \text{si } c_b \geq 10^{-6} \text{ M} \\ pC_b \leq 6 \end{cases}$$

$$[OH^-] = [OH^-]_B + [OH^-]_{H_2O}$$

$$[OH^-]_B = [BH^+]$$

$$[OH^-]_{H_2O} = [H^+]$$

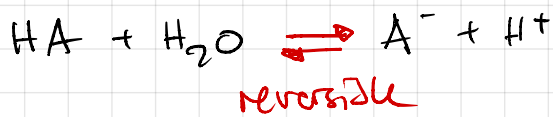
Approximation : $[OH^-]_B \gg [OH^-]_{H_2O}$
 $\Rightarrow [BH^+] \gg [H^+]$

bilan des charges : $[OH^-] \simeq [BH^+]$

$$\hookrightarrow [BH^+] = c_b \Rightarrow [OH^-] = c_b$$

$$\Rightarrow pOH \simeq pC_b \quad \text{et} \quad pH = pK_e - pOH \simeq pK_e - pC_b$$

pH d'une solution d'un acide faible



acide faible, partiellement dissocié

+ autoprot. de l'eau

Espèces : $\text{HA}, \text{H}^+, \text{A}^-, \text{OH}^-$ 4 inconnues
→ 4 équations

Equations:

1. $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]c^0}$ eq. de dissoc.
2. $K_e = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{(c^0)^2}$ autoprot.
3. $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ bilan d. charges
4. $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_a$ bilan d. espèces

→ eq. du 3e degré en $[\text{H}^+]$

Approximations

1) $c_a \geq 10^{-6} \text{ M}$ à priori → autoprotolyse de l'eau négligeable

↳ eq. 4 $[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-]$

eq. 4 $[\text{HA}] \approx c_a - [\text{H}^+]$

→ substit dans eq 1. $K_a \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{(c_a - [\text{H}^+]) \cdot c^0}$

$$[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} K_a c^0 + \sqrt{\frac{1}{4} (K_a c^0)^2 + c_a K_a c^0}$$

2) Approx supplémentaire: à priori $pC < pK_a - 1$

si $[HA]$ est suffisamment faible $[A^-] \ll [HA]$

$$\Rightarrow \text{eq. 4: } [HA] + [A^-] = C_a$$

$$\text{devient: } [HA] \approx C_a$$

$$\text{avec 1. approx: } [H^+] \approx [A^-]$$

$$\hookrightarrow \text{dans eq. 1 } K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C_a - C^0} \Rightarrow [H^+]^2 \approx K_a C^0 C_a$$

$$\Rightarrow \underline{[H^+] \approx \sqrt{K_a C_a C^0}}$$

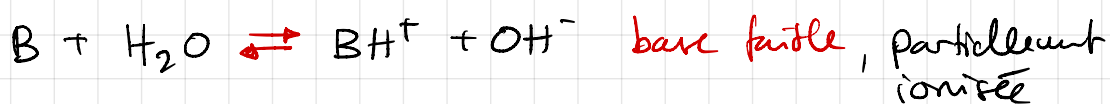
$$\Rightarrow \boxed{pH = \frac{1}{2} \{ pK_a - \log \frac{C_a}{C^0} \}}$$

vérifier

à post.: $[A^-] \ll [HA]$

$\Rightarrow$ vérification Excel a priori $\boxed{pC < pK_a - 1}$

pH d'une base faible



Espèces: B, BH^+, H^+, OH^-

Equations:

$$1. K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]C^0}$$

$$2. K_e = [H^+][OH^-]/(C^0)^2$$

$$3. [OH^-] = [BH^+] + [H^+]$$

$$4. [B] + [BH^+] = C_b$$

$\hookrightarrow$ solutions: eq. 3e degré en $[OH^-]$

Approximations

- 1) si c_b est grand,
autoprot. de l'eau négligeable

à priori
 $c_b \gg 10^{-6} M$

$$[OH^-] \approx [BH^+] = c_a - [B] \quad \rightarrow \text{insérer en 1}$$

- 2) la base est très faiblement protonée

à priori: (double approx)
 $pC_b < pK_b - 1$

$$[BH^+] \ll [B]$$

$$[B] \approx c_b$$

$$\Rightarrow [OH^-] \approx [BH^+]$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_b c^0}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b c_b c^0}$$

$$\text{avec } K_e = [H^+][OH^-]/(c^0)^2$$

$$[H^+]^2 \approx \frac{K_e^2 (c^0)^4}{K_b c_b c^0}$$

$$K_e = K_a \cdot K_b \quad \rightarrow$$

$$[H^+] \approx K_e K_a \frac{(c^0)^3}{c_b}$$

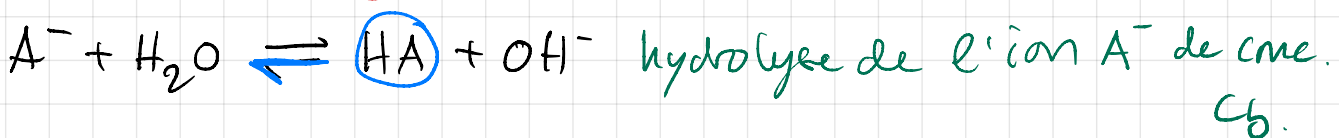
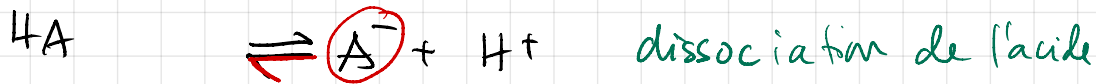
$$pH \approx \frac{1}{2} \left\{ pK_e + pK_a + \log \frac{c_b}{c^0} \right\}$$

solution tampon

→ un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

Solution d'acide faible HA et d'un sel de sa base conjuguée

↳ p.ex. ajouter de A^- comme $Na^+ A^-$



$$1) K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]_0}$$

$$2) K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

} 4 inconnues, 4 équations

Approximations:

HA est faiblement dissocié :

$$[HA] \approx c_a \quad \underline{\text{et}} \quad [A^-] \approx c_b$$

avec eq. 1

$$[H^+] = K_a c_0 \frac{[HA]}{[A^-]} \approx K_a c_0 \frac{c_a}{c_b} \quad | -\log$$

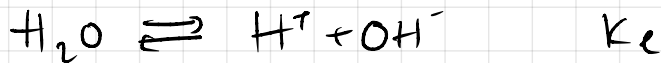
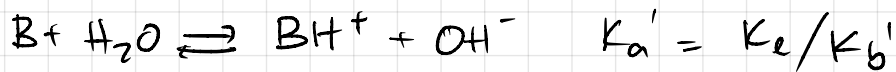
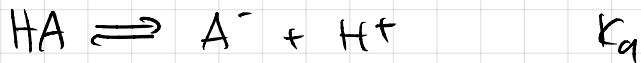
$$pH \approx pK_a - \log \frac{c_a}{c_b}$$

$$pH \approx pK_a - \log \left(\frac{c_a}{c_b} \right)$$

équation de
Henderson - Hasselbalch

identique pour base faible, avec $K_a = K_e / K_b$

pH avec deux couples acide-base



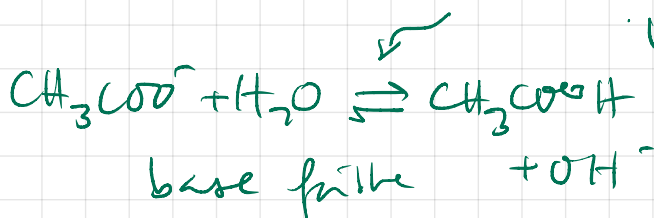
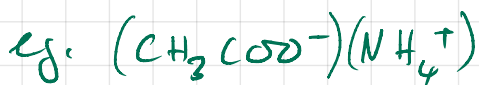
6 inconnues : $HA, A^-, H^+, B, BH^+, OH^-$

6 équations, 5ème degré

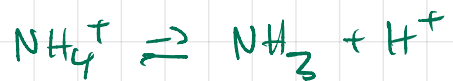
→ cas particulier d'un mélange équimolaire
 $c_a = c_{b'}$
et HA faiblement dissocié
 B faiblement protoné

$$\Rightarrow \underline{pH \simeq \frac{1}{2} (pK_a + pK_a')}$$

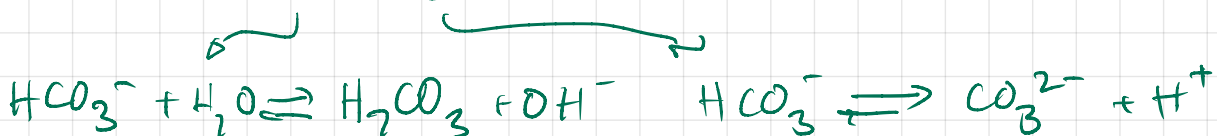
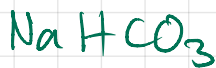
sel avec acide/base conjugué



acide faible



ou amphotère



solution tampon :

- pH est relativement insensible à petites variations de conc. acide/bases
- très important pour maintenir le pH à une valeur constante
→ biochimie
ou. p.ex sang
- fonctionne mieux pour $\text{pH} = \text{pK}_a$

Exemple

0.1 mol de HCl dans 1 L eau pure

$$\text{pH} \approx -\log [\text{HCl}] = 1 \quad \Delta \text{pH} = \underline{6}$$

Solution tampon avec 1 M CH_3COOH
et 1 M $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$

pH initial de la solution :

$$\text{pH} = \underbrace{\text{pK}_a}_{4.75} - \underbrace{\log \frac{C_a}{C_b}}_0 = 4.75$$

HCl : réagit avec CH_3COO^-

↳ reforme CH_3COOH (neutralisation)

$$[\text{base}] = 1 \text{ M} - 0.1 \text{ M} = 0.9 \text{ M}$$

$$[\text{acide}] = 1 \text{ M} + 0.1 \text{ M} = 1.1 \text{ M}$$

titrage!

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \underbrace{\log \frac{1.1}{0.9}}_{0.09} = 4.66$$

$$\Delta \text{pH} = \underline{0.09}$$

fraction acide non-dissocié $\alpha(\text{HA})$

$$\alpha(\text{HA}) = \frac{[\text{HA}]}{C_a + C_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a C^0 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

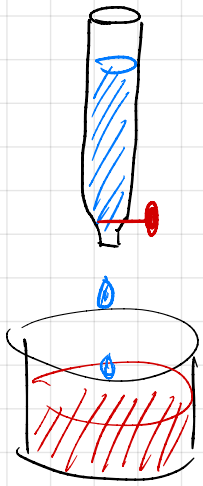
calculer avec $\bar{\text{eq.}}$ Henderson-Hasselbach

$\hookrightarrow$ grapher $\alpha(\text{HA}) = f(\text{pH})$

diagramme de distribution

Cont. Slide.

Titrage acidimétrique

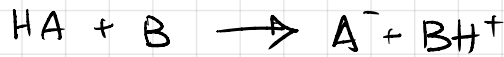


V_{titr}
 C_{titr}

V_0
solution acide
 C_a (inconnu)

p.ex.

acide faible + base fort $\Rightarrow$ neutralisation
réaction totale



$$n(A^-) = n(B) = n(BH^+)$$

$n_0(HA)$ initial

$$n_f(HA) = n_0(HA) - n(B)$$

rechercher
 $\rightarrow$ peut être calculé

Point d'équivalence

$$n_{\text{titr}} = C_{\text{titr}} \cdot V_{\text{titr}} = \underline{C_a} \cdot V_a = n_a$$

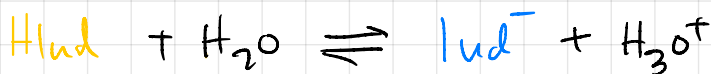
moles OH^- ajoutées

nombre H_3O^+ présents

Détection :

- mesures pH $\rightarrow$ pH-mètre
- indicateur coloré

Indicateurs acides faibles



$$K_a = \frac{[Ind^-][H_3O^+]}{[HInd]C^0}$$

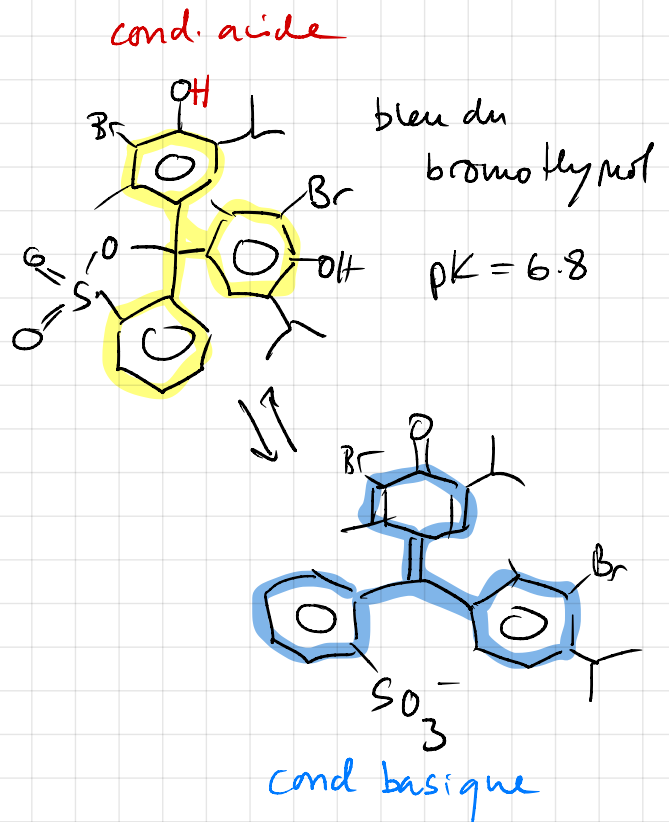
point de virage :

$$[HInd] = [Ind^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]}{C^0}$$

$$\rightarrow pH = pK_a$$

$\rightarrow$ slide indicateurs

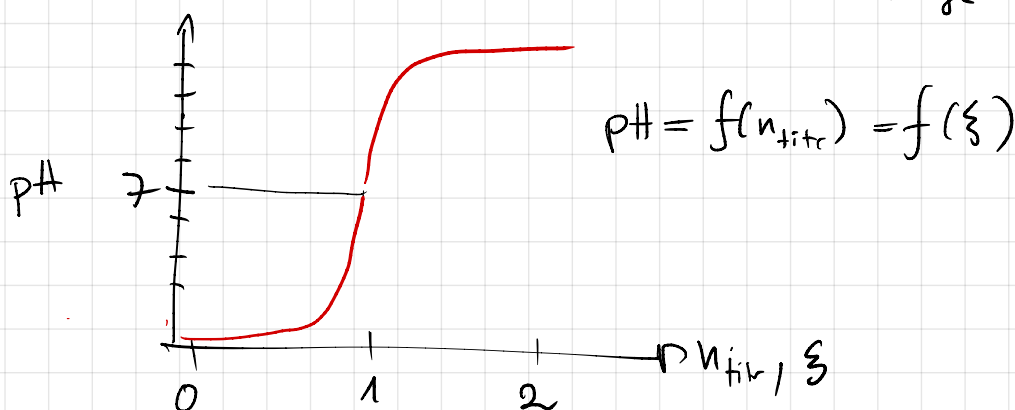


Titrage d'un acide fort

n_a : no. d'équivalents d'acide fort $n_a = C_a \cdot V_a$

n_{titr} : no. d'eq. de base forte $n_{\text{titr}} = C_{\text{titr}} \cdot V_{\text{titr}}$

neutralisation $\frac{n_{\text{titr}}}{n_a} = 1 = \xi$ ξ : degré d'avancement du titrage



$$\xi = \frac{n_{\text{titr}}}{n_a} = \frac{C_{\text{titr}} V_{\text{titr}}}{C_a V_a}$$

V_0, C_a conc. de l'acide restant

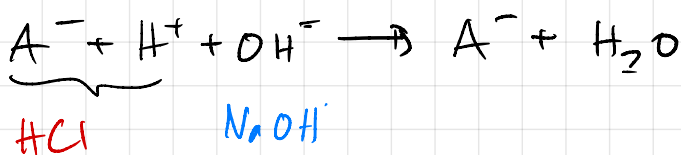
$$C = \frac{C_a V_0 - C_{\text{titr}} V_{\text{titr}}}{V_0 + V_{\text{titr}}} = \frac{C_a (1 - \xi) \cdot V_0}{V_0 + V_{\text{titr}}}$$

$V_{\text{titr}}, C_{\text{titr}}$

$$C = C_a (1 - \xi) S_a$$

$$S_a = \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{titr}}}$$

acide fort + base forte



$0 < \xi < 1$: excès d'acide $\Rightarrow$
 $pH = -\log\left(\frac{C}{C^0}\right)$

$$pH = -\log\left(\frac{C_a (1 - \xi) S_a}{C^0}\right)$$

$\xi = 1$ $[OH^-] = [H^+] \Rightarrow pH = 7$

$\xi > 1$ excès de base forte

$$pH = 14 + \log\left(\frac{C_b}{C^0}\right)$$

$$C_b = C_{\text{titr}} - S_{\text{titr}}$$

$$S_{\text{titr}} = \frac{V_{\text{titr}} - V_{\xi}}{V_0 + V_{\text{titr}}}$$

Vol. au point d'équivalence