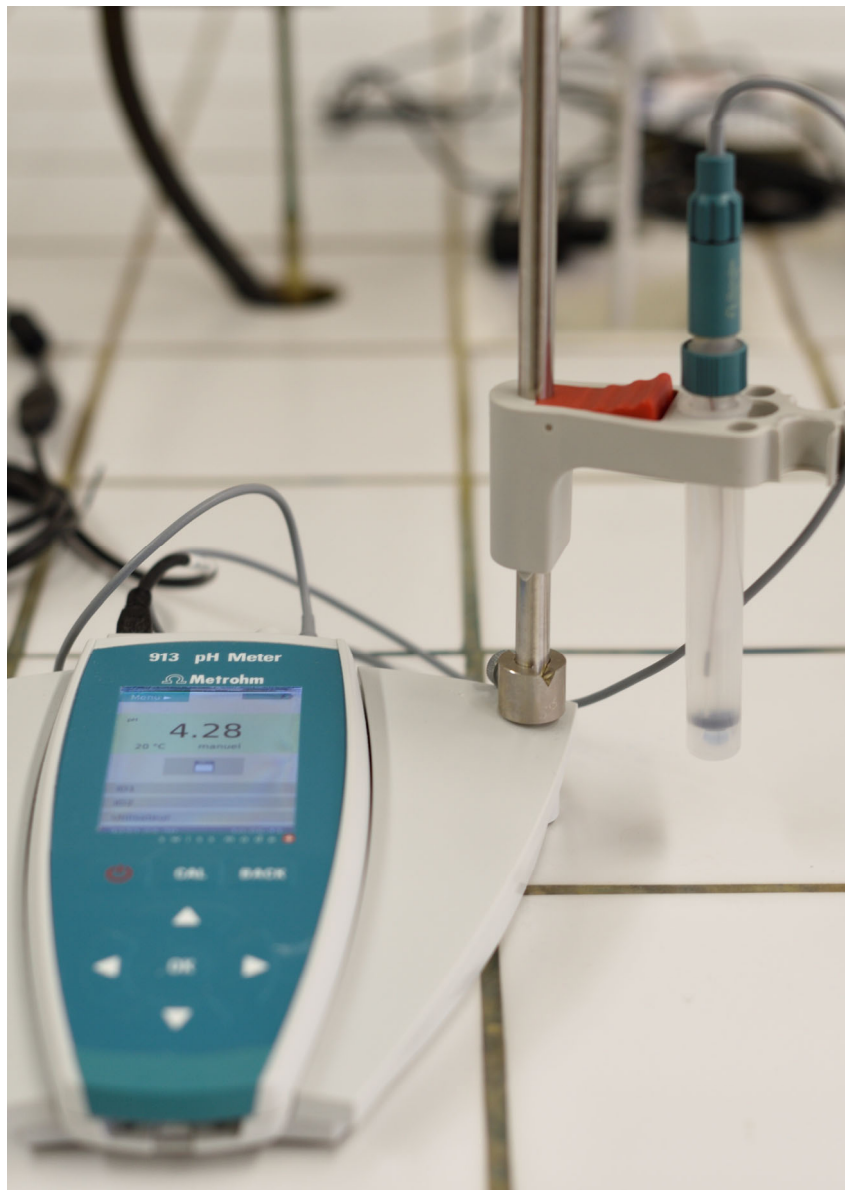




Acides et bases

Acides et bases conjugués

Autoprotolyse de l'eau

Echelle de pH

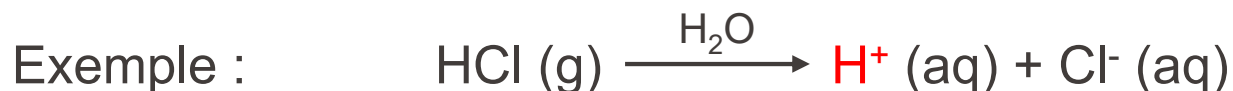
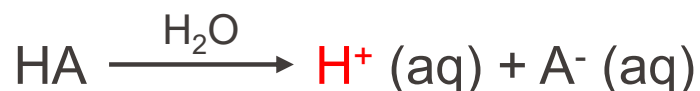
Acides forts et faibles

Solution tampon

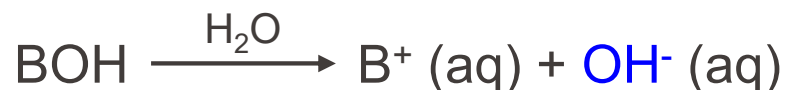
EPFL Définition des acides et des bases selon Arrhenius

2

Arrhenius définit les **acides** comme étant « des substances qui se dissocient en solution aqueuse pour produire des ions hydrogène, H^+ (aq) ».



Les **bases** sont des substances qui, en se dissolvant dans l'eau, s'ionisent pour produire des ions hydroxydes OH^- .



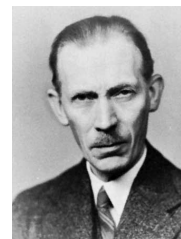
Réaction d'un **acide** avec une **base** selon Arrhenius : **acide + base $\rightarrow$ sel + H_2O**



Svante August Arrhenius
(1859-1927)

Définition plus générale des acides et des bases (Brønsted-Lowry, 1923)

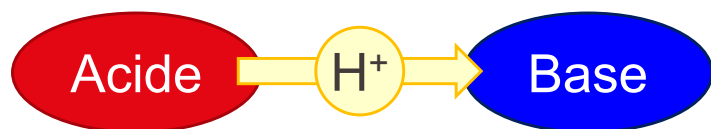
- Acide $\rightarrow$ donneur de proton(s) $HA \rightarrow A^- + H^+$
- Base $\rightarrow$ accepteur de protons(s) $B + H^+ \rightarrow BH^+$



Joannes Brønsted
(1879-1947)



Thomas Lowry
(1874-1936)



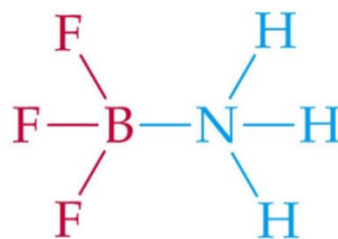
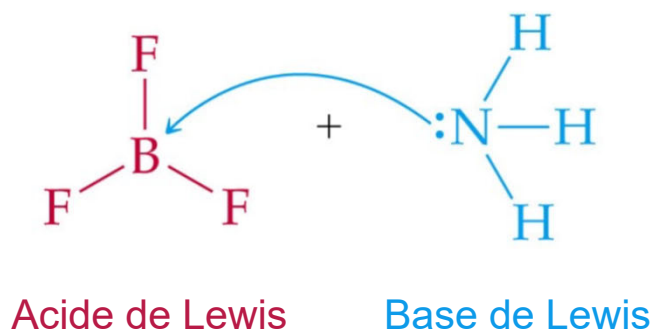
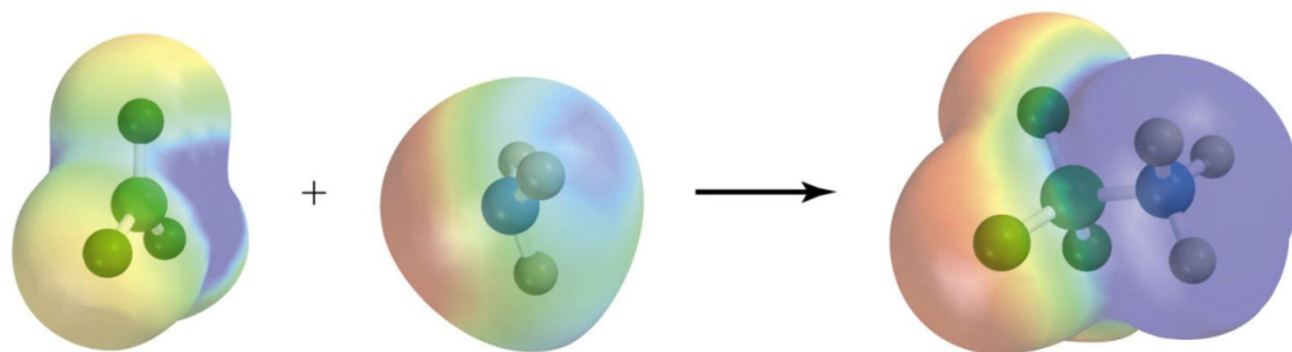
Il n'existe plus de référence à l'eau comme solvant. La définition de Brønsted-Lowry s'applique donc aussi dans les milieux non-aqueux.

Une réaction **acide-base** est une réaction d'**échange de proton(s)** entre deux couples **donneur-accepteur**.

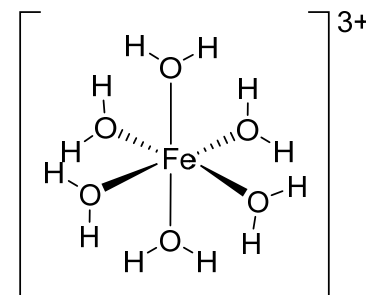


Acides et bases de Lewis

- Une **base de Lewis** est une substance qui peut donner un doublet d'électrons.
Un **acide de Lewis** est une substance qui peut recevoir un doublet d'électron.

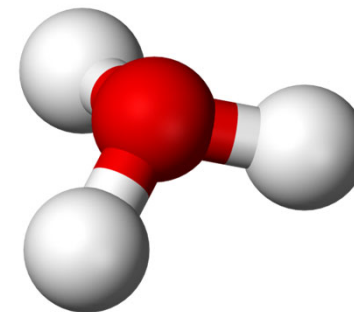
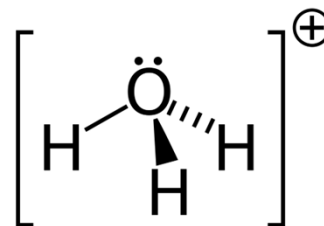
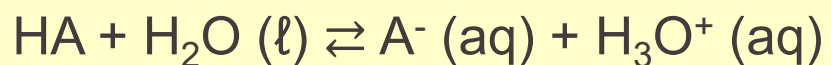


Adduit acide-base

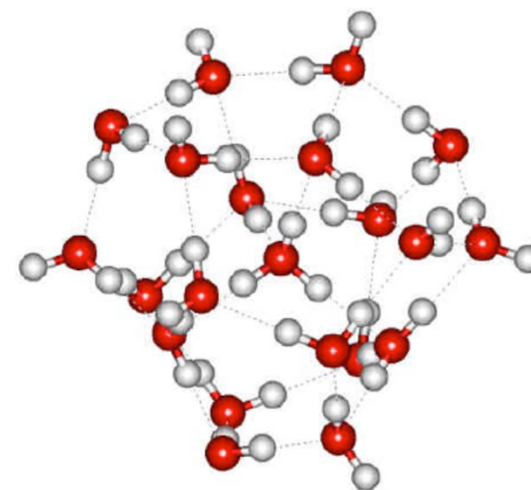
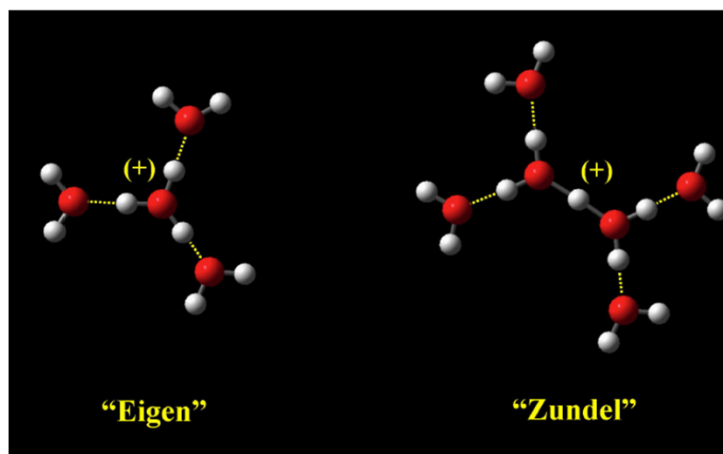
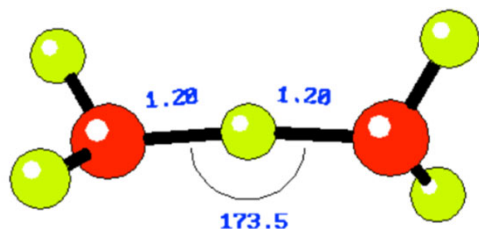


Dans le complexe ci-dessus
 Fe^{3+} = acide de Lewis
 H_2O (ligands) = bases de Lewis

Solution aqueuse de H^+



- Les chimistes utilisent $H^+ (aq)$ et $H_3O^+ (aq)$ d'une façon interchangeable. En réalité, le **proton hydraté** peut être lié à d'autres molécules H_2O par des ponts hydrogène, en forme d'agrégats $H_{2n+1}O_n^+$.



Constante d'acidité

- Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des **constantes d'équilibre** K_a (acidité) et K_b (basicité).

Pour un acide HA en solution aqueuse :



Constante d'acidité

$$K_a = \frac{[a_{\text{A}^-}]_{\text{éq}}^1 \cdot [a_{\text{H}_3\text{O}^+}]_{\text{éq}}^1}{[a_{\text{HA}}]_{\text{éq}}^1 \cdot [a_{\text{H}_2\text{O}}]_{\text{éq}}^1} \cong \frac{\frac{c[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \cdot \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{c[\text{HA}]_{\text{éq}}}{c^\circ}}$$

$a(\ell) = 1$

Solutions diluées
activités $\cong$ concentrations

Les concentrations à l'équilibre, $c(\text{X})_{\text{éq}}$, sont souvent notée $[\text{X}]$.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

Constante de basicité

- Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des **constantes d'équilibre** K_a (acidité) et K_b (basicité).

Pour une base B en solution aqueuse :



Constante de basicité

$$K_b = \frac{[a_{BH^+}]_{\text{éq}}^1 \cdot [a_{OH^-}]_{\text{éq}}^1}{[a_B]_{\text{éq}}^1 \cdot [a_{H_2O}]_{\text{éq}}^1} \cong \frac{\frac{c[BH^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \cdot \frac{c[OH^-]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{c[B]_{\text{éq}}}{c^\circ}}$$

$\swarrow$ $a(\ell) = 1$

Solutions diluées
activités $\cong$ concentrations

Les concentrations à l'équilibre, $c(X)_{\text{éq}}$, sont souvent notée $[X]$.

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad pK_b = -\log K_b$$

EPFL Exemples de constante d'acidité et de basicité

8

- Acide acétique CH_3COOH



$$K_a = \frac{\frac{c[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \cdot \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{c[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}{c^\circ}}$$

- Ammoniaque NH_3



$$K_b = \frac{\frac{c[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \cdot \frac{c[\text{OH}^-]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{c[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{c^\circ}}$$

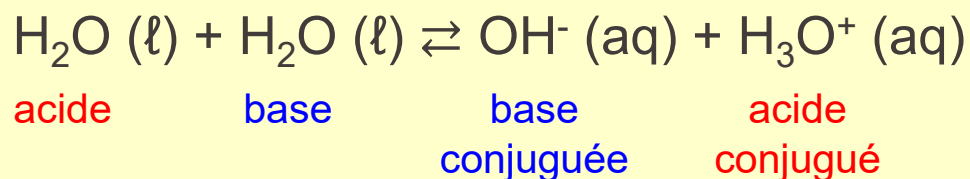
K_a et pK_a de quelques acides à 25 °C

Nom	Formule	K_a	pK_a
Acide chlorhydrique	HCl	10^8	-8
Acide nitrique	HNO ₃	100	-2
Acide acétique	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Acide hypochloreux	HCIO	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,40
Acide cyanhydrique	HCN	$6,9 \cdot 10^{-10}$	9,21
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	$6,9 \cdot 10^{-3}$	2,16
	H ₂ PO ₄ ⁻	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	HPO ₄ ²⁻	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,32
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	10^3	-3
	HSO ₄ ⁻	10^{-2}	2

Autoprotolyse de l'eau

- H_2O peut réagir comme un **acide** ou comme une **base** : L'eau est amphiprotique (espèce amphotère)

Réaction d'autoprotolyse de l'eau :



$$K_e = [a_{\text{OH}^-}]_{\text{éq}} \cdot [a_{\text{H}_3\text{O}^+}]_{\text{éq}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cong 10^{-14}$$

Activité de l'eau $\cong 1$
(liquide pur)

Produit ionique de l'eau $\text{p}K_e = -\log K_e = 14,0$ à 25°C

En anglais $K_e = K_w$

Dans l'eau pure à 25°C : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cong 10^{-7} \text{ M}$

La concentration en ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ est très basse dans l'eau pure

⇒ **Faible conductivité de l'eau distillée**

Couples acide-base conjugués

- Considérons les équilibres suivants :



acide

base conjuguée

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad [\text{X}] = \frac{c(\text{X})_{\text{éq}}}{c^\circ}$$



base

acide conjugué

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Pour un acide et sa base conjuguée, les constantes d'équilibre sont reliées au **produit ionique de l'eau** par l'expression :

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

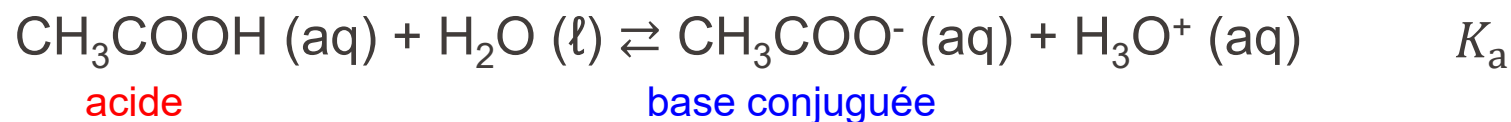
$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14}$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e = 14$$

Cette relation importante s'applique à tous les couples conjugués acide-base en solution aqueuse.

Couples acide-base conjugués

▪ Exemple :



$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14$$

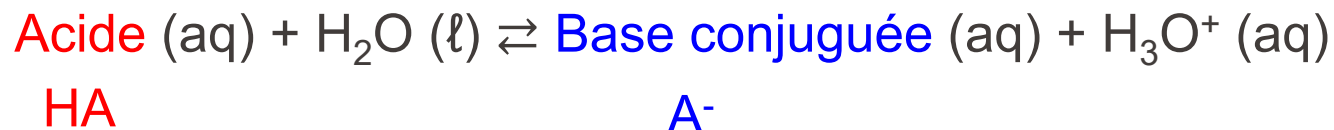
$$4,75 \quad + \quad 9,25 \quad = 14$$

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$$

On donne généralement les pK_a de l'acide.
Le pK_a d'une base correspond à celui de son acide conjugué.

EPFL Force relative des paires acide-base conjuguées

13



Acide **fort** → Base conjuguée très faible

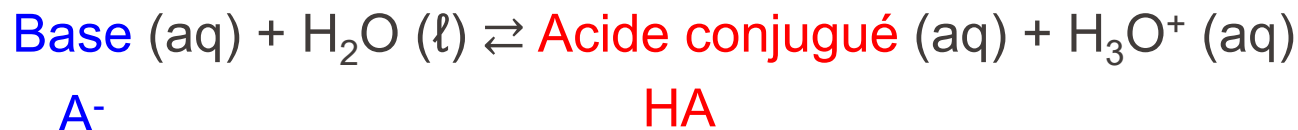
Acide faible ⇌ Base conjuguée faible

Acide très faible ← Base conjuguée **forte**

- K_a grand : équilibre déplacé dans la direction de la déprotonation de l'acide HA et la formation de sa base conjuguée A⁻.
- K_a petit : équilibre déplacé dans la direction de la protonation de la base conjuguée A⁻ et de la formation de l'acide HA.

EPFL Force relative des paires acide-base conjuguées

14



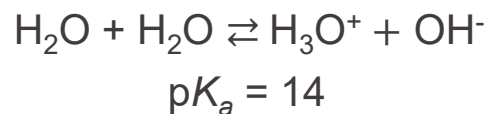
Base **forte** $\rightarrow$ Acide conjugué très faible

Base faible $\rightleftharpoons$ Acide conjugué faible

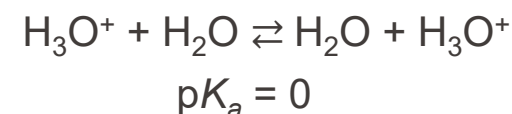
Base très faible $\leftarrow$ Acide conjugué **fort**

- K_b grand : équilibre déplacé dans la direction de la protonation de la base conjuguée A^- et de la formation de l'acide HA .
- K_b petit : équilibre déplacé dans la direction de la déprotonation de l'acide HA et la formation de sa base conjuguée A^- .

Force relative des paires acide-base conjuguées



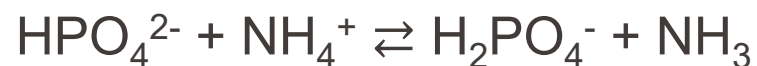
	ACIDE	BASE	
	Fort		Négligeable
100% dissocié dans H ₂ O	HCl	Cl ⁻	
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺ (aq)	H ₂ O	
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HF	F ⁻	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
	H ₂ O	OH ⁻	
	OH ⁻	O ²⁻	
	H ₂	H ⁻	
	CH ₄	CH ₃ ⁻	
	Négligeable	Forte	
Force de l'acide augmente			Force de la base augmente



100%
protoné
dans
H₂O

En solution aqueuse, la force des acides et des bases est nivelée par celle de H₃O⁺ et OH⁻.

- Dans la réaction suivante, quelles espèces jouent le rôle de l'acide ?



- 1) HPO_4^{2-} et NH_3
- 2) HPO_4^{2-} et H_2PO_4^-
- 3) NH_4^+ et H_2PO_4^-
- 4) NH_4^+ et NH_3

- Définition du pH :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

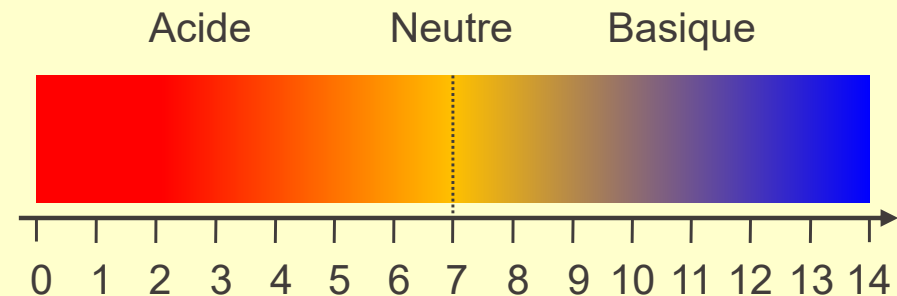
En solution aqueuse diluée :

(solutions idéales, $\gamma = 1$)

$$\text{pH} = -\log \frac{c_{\text{H}^+}}{c^\circ} \quad \text{pOH} = -\log \frac{c_{\text{OH}^-}}{c^\circ} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Plus la solution est acide, plus la concentration en H^+ est grande et donc plus la valeur du pH est basse.

- Echelle logarithmique ($\log_{10}$)
- $\text{pH} = 7$: solution neutre (pH de l'eau pure)
- $\text{pH} < 7$: solution acide
- $\text{pH} > 7$: solution basique (alcaline)



Traitement quantitatif des équilibres acide-base dans l'eau



- Concentration initiale de l'acide c_{ac} donnée

- On cherche $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$ et $[\text{OH}^-]$
$$[\text{X}] = \frac{c(\text{X})_{\text{éq}}}{c^{\circ}} \quad (4 \text{ inconnues})$$

- On a les équations :

1) Equilibre de dissociation : $K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$

2) Autoprotolyse de l'eau : $K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$

3) Bilan de masse : $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{\text{ac}}$

4) Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{A}^-] - [\text{OH}^-] = 0$

(4 équations)

Traitement quantitatif des équilibres acide-base dans l'eau : **Acide fort**



Solution diluée : Dissociation complète de l'acide fort dans l'eau
 $K_a \gg 1$

1) Equilibre de dissociation : $K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$

2) Autoprotolyse de l'eau : $K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$

3) Bilan de masse : $[\text{A}^-] = c_{\text{ac}}$ $[\text{HA}]$ négligeable pour un acide fort

4) Neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{A}^-] - [\text{OH}^-] = 0$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Eq. 3) et 4) : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = c_{\text{ac}} + [\text{OH}^-] \\ \text{Eq. 2) : } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{array} \right\} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{ac}} + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c_{\text{ac}}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_e = 0 \quad \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_{\text{ac}} + \sqrt{c_{\text{ac}}^2 + 4 K_e}}{2}$$



Hypothèses :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c_{\text{ac}}$ Complètement dissocié, autoprotolyse négligeable pour $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{c_{\text{ac}}}{c^\circ}\right)$$

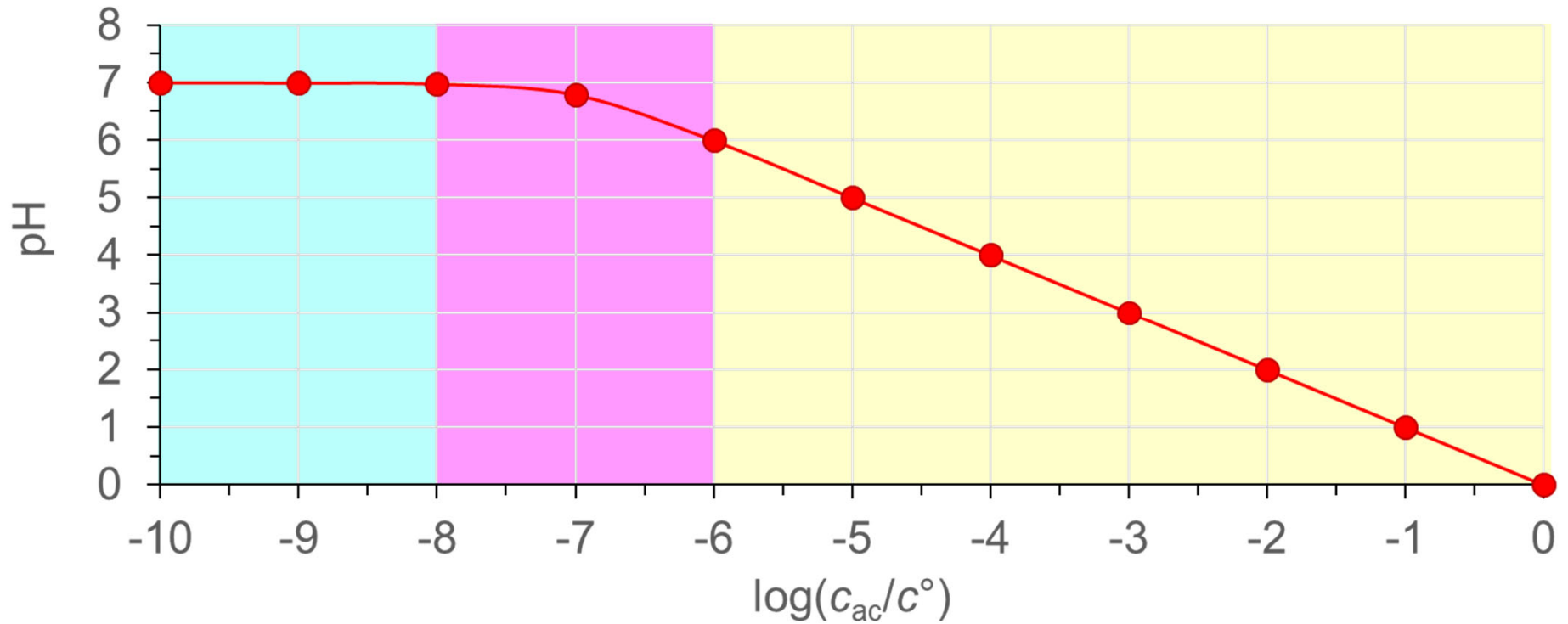
Exemples : HCl 0,1 M : $\text{pH} = -\log(0,1) = 1,00$

HCl 10^{-3} M : $\text{pH} = -\log(10^{-3}) = 3,00$

pH d'une solution d'un **acide fort**

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$c_{\text{ac}} < 10^{-8} \text{ M} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \cong 10^{-7} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_{\text{ac}} + \sqrt{c_{\text{ac}}^2 + 4 K_e}}{2} \quad c_{\text{ac}} > 10^{-6} \text{ M} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{ac}}$$

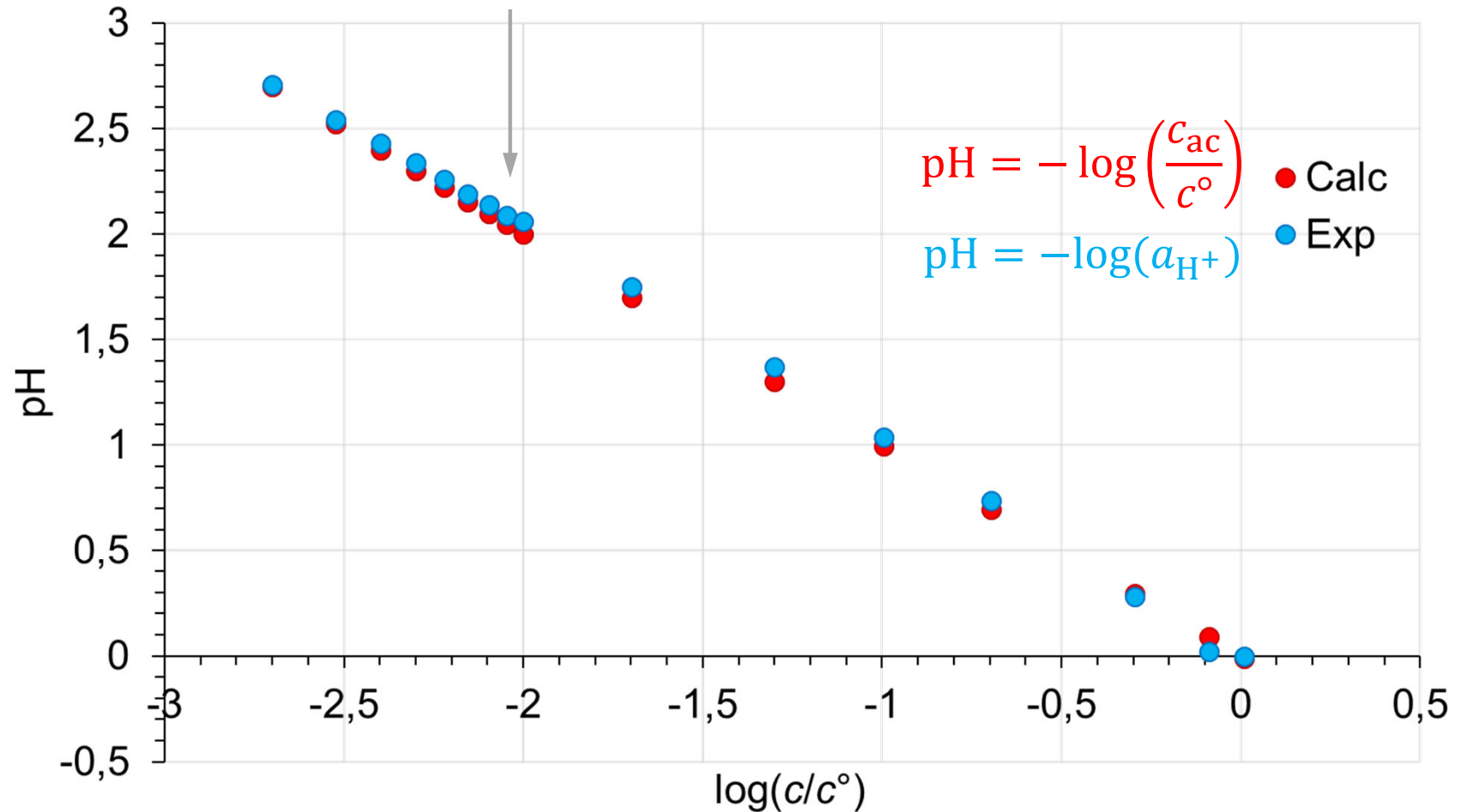


Activité vs concentration

Exemple de HCl

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{c^\circ}$$

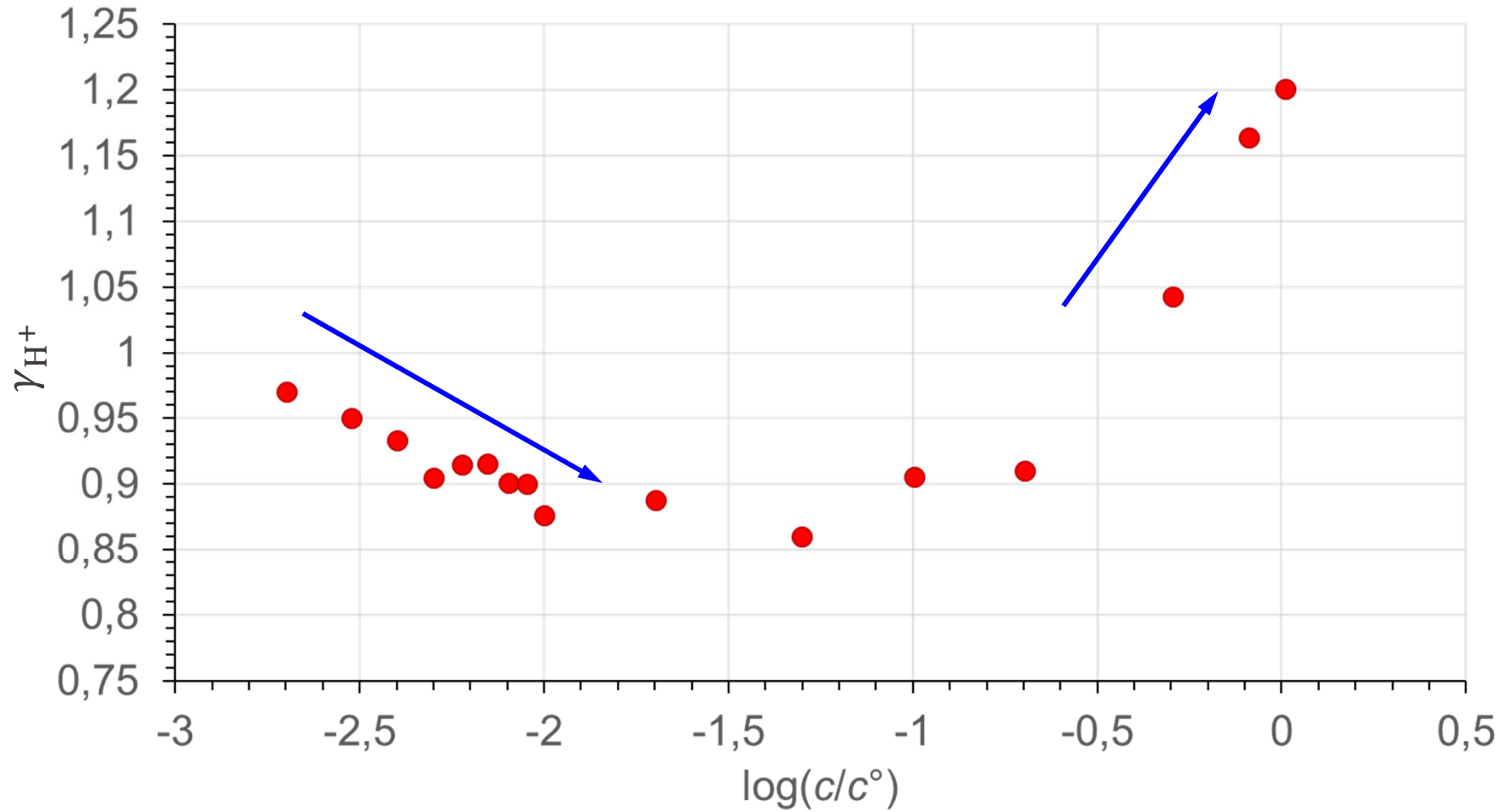
Petites erreurs sur le pH (dans ce cas)



Activité vs concentration

Exemple de HCl

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{c^\circ}$$



pH, activité et concentration

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{c^\circ}$$

L'échelle des pH fonctionne bien entre 0 et 14 pour des solutions diluées dont l'activité des H^+ reste en dessous de 1.

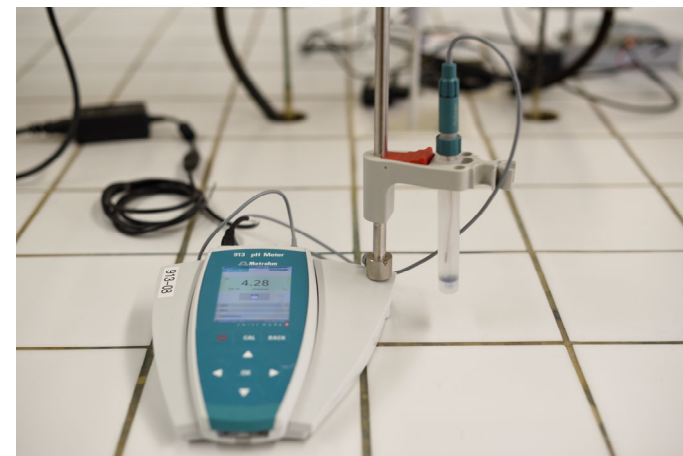
Pour les solutions concentrées ($c > 1 \text{ M}$), le pH peut être < 0 ou > 14 , mais les concentrations doivent être corrigées par le coefficients d'activité des H^+ et OH^- dans cette solution.

Exemples de problèmes aux fortes concentrations :

Equilibre de dissociation des acides/bases forts à prendre en compte

Solubilité des différentes espèces à prendre en compte

Le pH se défini aussi de manière électrochimique car la méthode principale de mesure du pH se fait par potentiométrie (voir §7).



Autres paramètres affectant le pH

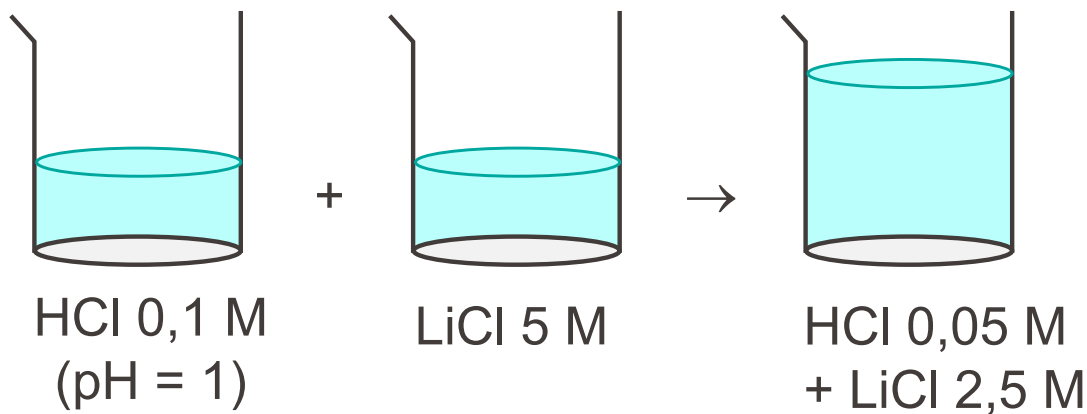
Température :

$T / ^\circ\text{C}$	K_e	pH eau pure
0	$0,114 \cdot 10^{-14}$	7,47
20	$0,681 \cdot 10^{-14}$	7,08
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	7,00
30	$1,469 \cdot 10^{-14}$	6,92
100	$54 \cdot 10^{-14}$	6,13

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{R T}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{Equation de Van't Hoff}$$

Force ionique :



Calcul : $\text{pH} = -\log(0,05) = 1,3$

Mesure : $\text{pH} = 0,6$

$\Rightarrow$ Diminution lors d'une dilution !

$\Leftrightarrow \gamma_{\text{H}^+}$ dépend de la force ionique

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{c^\circ}$$

Question

- Quelle concentration d'acide nitrique HNO_3 ($\text{p}K_a = -2$) doit être ajoutée à de l'eau à 25°C pour obtenir $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$?
(Négliger la variation de volume)

- 1) 10^{-9} M
- 2) 10^{-5} M
- 3) 10^{-1} M

pH d'une solution d'un **acide faible**



Dissociation partielle de l'acide faible dans l'eau. $K_a < 1$, $\text{p}K_a > 0$

- A traiter comme un équilibre avec avancement de la réaction ξ

	HA	H ₃ O ⁺	A ⁻
Concentration initiale	c_{ac}	0	0
Variation de concentration	$-\xi$	$+\xi$	$+\xi$
Concentration finale	$c_{\text{ac}} - \xi$	ξ	ξ

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{\xi^2}{c_{\text{ac}} - \xi} \quad \Rightarrow \quad \xi^2 + K_a \xi - K_a c_{\text{ac}} = 0$$

Pour $c_{\text{ac}} \gg \xi$, $\xi = \sqrt{K_a c_{\text{ac}}}$ $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(\xi)$

si $\xi \ll 0,05 \cdot c_{\text{ac}}$ $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (-\log K_a - \log c_{\text{ac}}) = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c_{\text{ac}})$

Exemples : pH acide fort et faible

- Acide fort : acide chlorhydrique (HCl) $K_a = 10^8$



0,6 M HCl (aq) : pH = ?

Acide fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,6 \text{ M}$ $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right) = 0,22$

- Acide faible : acide acétique (CH_3COOH) $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$



0,6 M CH_3COOH (aq) : pH = ?

	$\text{CH}_3\text{COOH (aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O (l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$	
Initial :	0,6 M				0		0	$K_a = \frac{\xi^2}{0,6 - \xi} = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Eq :	$(0,6 - \xi)$				ξ		ξ	pour $c_{ac} \gg \xi$ $\xi \cong \sqrt{K_a c_{ac}}$

$$\xi = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right) = 2,48$$

pH solution de base forte

- Soit une solution aqueuse d'une base forte B avec $c_b = [B]_0$ concentration initiale de B



$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \gg 1 \quad pOH = -\log a_{OH^-} \cong -\log \left(\frac{[OH^-]}{c^\circ} \right) = -\log \left(\frac{c_b}{c^\circ} \right)$$

$$pH = 14 - pOH$$

Exemple :

$$0,1 \text{ M NaOH} : pOH = -\log(0,1) = 1,00$$

$$pH = 14 - pOH = 13$$

$$10^{-3} \text{ M NaOH}, pOH = -\log(10^{-3}) = 3,00$$

$$pH = 14 - pOH = 11$$

~~$10^{-8} \text{ M NaOH}, pOH = -\log(10^{-8}) = 8,00$~~ **FAUX !** Exception: $c_b < 10^{-6}$ l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable !

~~$pH = 14 - pOH = 6 ?$~~

pH d'une solution d'une base forte

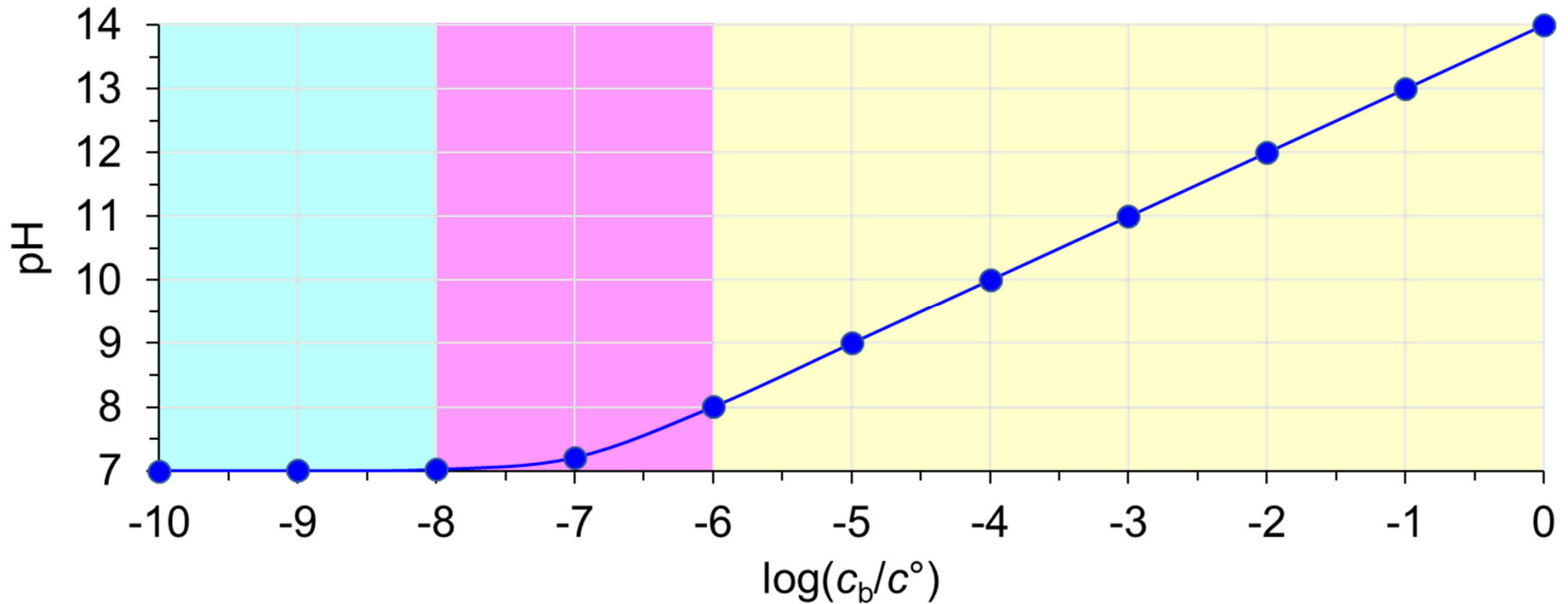
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

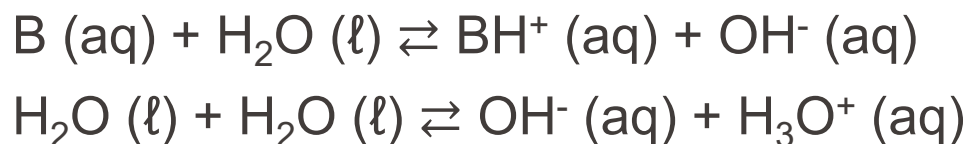
$$c_b < 10^{-8} \text{ M} \rightarrow [\text{OH}^-] \cong 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4 K_e}}{2}$$

$$c_b > 10^{-6} \text{ M} \rightarrow [\text{OH}^-] = c_b$$



pH d'une solution d'une base faible



Dissociation partielle de la base faible dans l'eau. $K_b < 1$, $\text{p}K_b > 0$

- A traiter comme un équilibre avec avancement de la réaction ξ

	B	OH ⁻	BH ⁺
Concentration initiale	c_b	0	0
Variation de concentration	$-\xi$	$+\xi$	$+\xi$
Concentration finale	$c_b - \xi$	ξ	ξ

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{\xi^2}{c_b - \xi} \quad \Rightarrow \quad \xi^2 + K_b \xi - K_b c_b = 0$$

Pour $c_b \gg \xi$, $\xi = \sqrt{K_b c_b}$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(\xi) = \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \log c_b)$$

si $\xi \ll 0,05 \cdot c_b$ $\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \frac{1}{2}(14 + \text{p}K_a + \log c_b)$

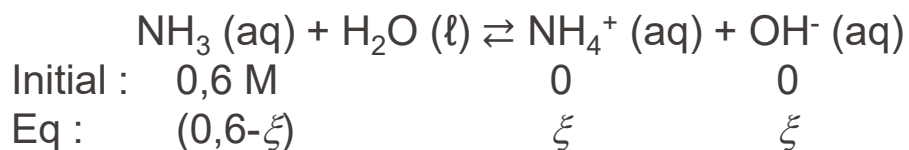
Exemples : pH base faible

- Base faible : ammoniacque (NH_3)

$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$$



0,6 M NH_3 (aq) : pH = ?



$$K_b = \frac{\xi^2}{0,6 - \xi} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

pour $c_b \gg \xi$ $\xi \cong \sqrt{K_b c_b}$

Test de notre hypothèse

$$\xi = 3,25 \cdot 10^{-3} < 0,05 c_b (0,6 \text{ M})$$

La simplification est acceptée

$$\xi = [\text{OH}^-] = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pOH} = -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{c^\circ}\right) = 2,49$$

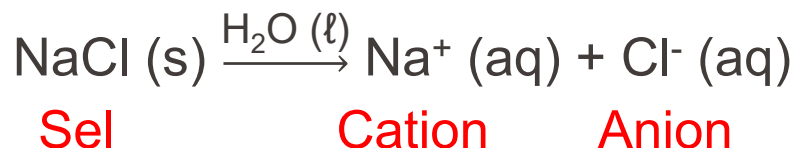
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,49 = 11,51$$

- La dissolution de certains sels peut changer le pH d'une solution aqueuse.
- Le pH d'une solution de sels dépend de l'acidité et de la basicité des ions (cations et anions) et de celle de leur acide/base conjugué.

Cation	Acide faible	→	Solution acide
	Acide négligeable	→	Solution neutre

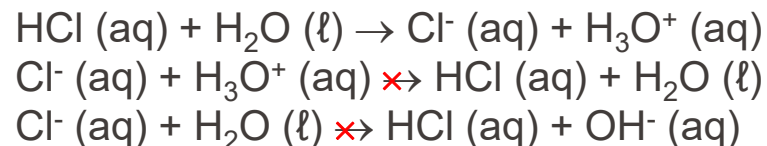
Anion	Base faible	→	Solution basique
	Base négligeable	→	Solution neutre

Neutre + Neutre	→	Neutre
Neutre + Acide	→	Acide
Neutre + Basique	→	Basique
Acide + Basique	→	Acide ou basique (calcul nécessaire)

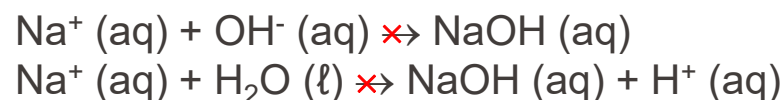


Hypothèse : Les sels solubles sont totalement dissociés dans l'eau.

Cl^- : base conjuguée d'un acide fort
 $\Rightarrow$ Aucune influence sur les calculs de pH



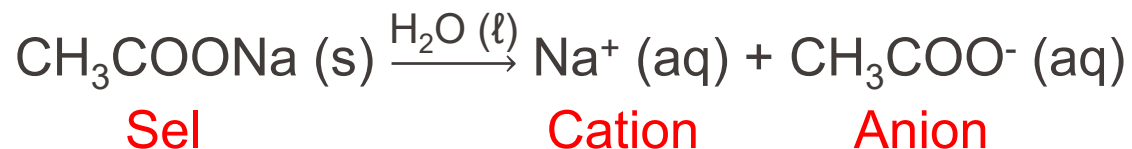
Na^+ : acide conjugué d'une base forte
 $\Rightarrow$ Aucune influence sur les calculs de pH



De même, les cations des groupes 1 et 2 :

Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ... ne sont pas impliqués dans les calculs de pH

Et les anions Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ne sont pas impliqués dans les calculs de pH



CH_3COO^- : base conjuguée d'un acide faible
⇒ Influence sur les calculs de pH



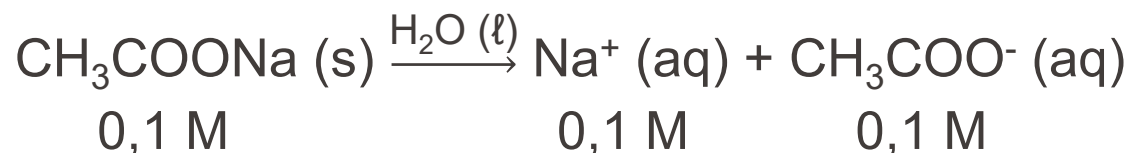
$$\text{p}K_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$$

$$\text{p}K_b (\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - 4,75 = 9,25 = -\log K_b$$

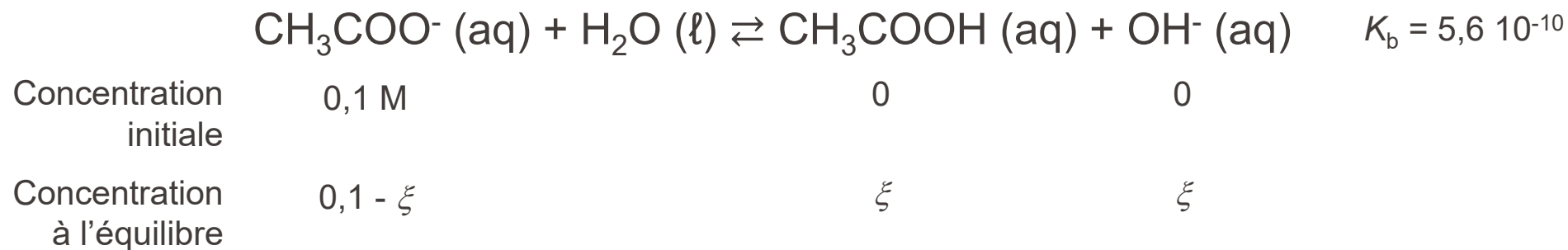
$$K_b = 10^{-9,25} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Quelle est le pH d'une solution 0,1 M en CH_3COONa ?

Quelle est le pH d'une solution 0,1 M en CH_3COONa ?



Hypothèse : La quantité de sel est soluble et le sel est totalement dissocié dans l'eau.



$$K_b = \frac{\xi^2}{0,1 - \xi} = 5,6 \cdot 10^{-10} \quad 0,1 \gg \xi \Rightarrow \xi \cong \sqrt{K_b \cdot 0,1} \cong 7,48 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log \xi = 5,13 \Rightarrow \text{pH} = 8,87 \quad \text{Solution basique !}$$

Est-ce que la dissolution du sel NH_4Cl dans l'eau donne une solution

- 1) Acide
- 2) Basique
- 3) Neutre

$$\text{p}K_{\text{a}} (\text{NH}_4^+, \text{NH}_3) = 9,25$$

Sels dans l'eau

Acétate de sodium : $\text{CH}_3\text{COONa (s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O (l)}} \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)}$ $\text{pH} > 7$

Chlorure de sodium : $\text{NaCl (s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O (l)}} \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$ $\text{pH} = 7$

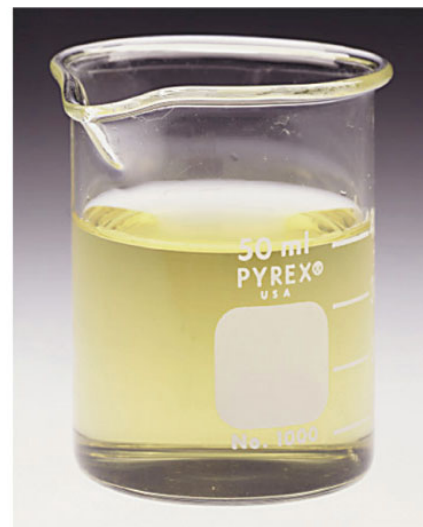
Chlorure d'ammonium : $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O (l)}} \text{NH}_4^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$ $\text{pH} < 7$



$\text{CH}_3\text{COONa (aq)}$



NaCl (aq)



$\text{NH}_4\text{Cl (aq)}$

- Définition : Une solution tampon est une **solution formée d'un acide faible et de sa base faible conjuguée** (ou d'une base faible et de son acide faible conjugué). Le pH d'une solution tampon résiste à l'addition de petites quantités d'ions OH^- ou H_3O^+ (effet tampon).
- Une solution tampon contient une source et un drain de protons (HA et A^-)
- Son pH est donné par l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{c_b}{c_{ac}}\right)$$

c_b et c_a sont les concentrations initiales (connues) de la solution. Elles sont pratiquement égales aux concentrations à l'équilibre $\xi \ll c_a, c_b$

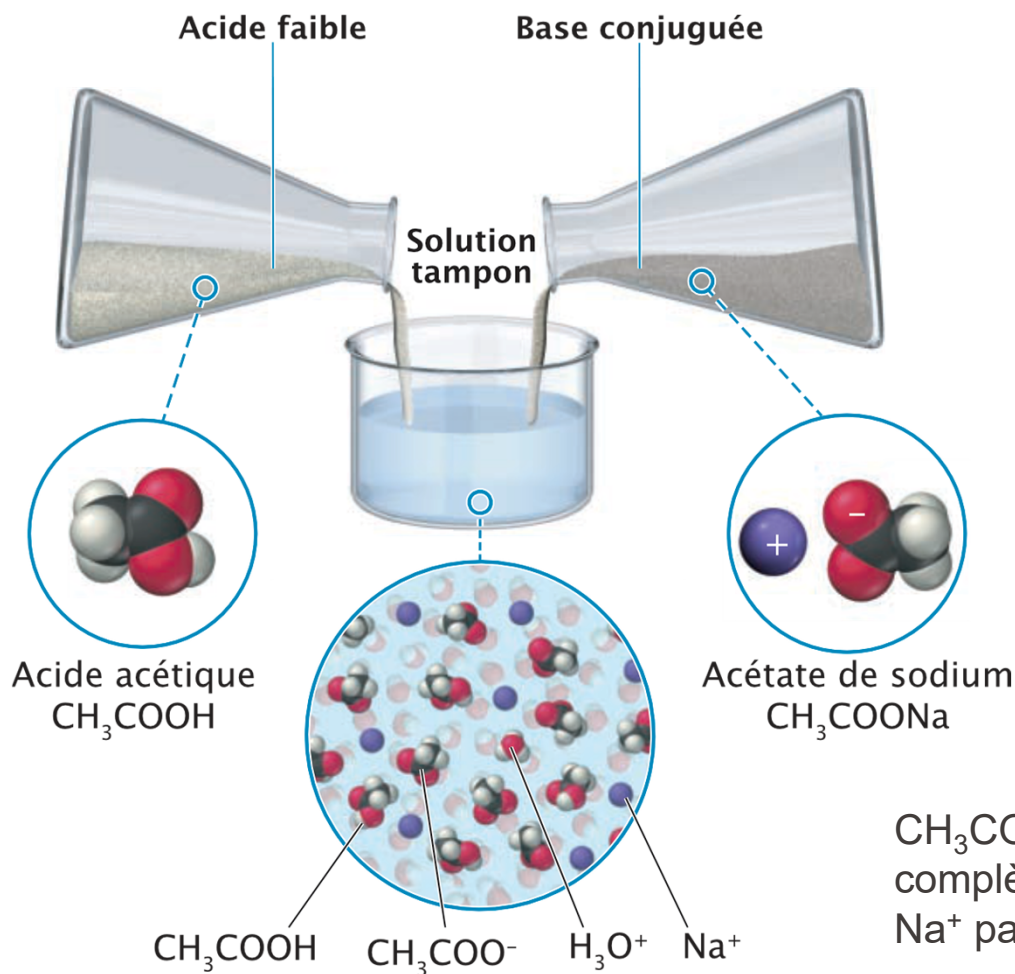
Pouvoir tampon (source et drain de H^+)

- Quand on ajoute H^+ (ou H_3O^+), les ions H^+ (ou H_3O^+) réagissent quasi-complètement avec la base.
- Quand on ajoute OH^- , ils réagissent quasi-complètement avec l'acide.

Exemple de solution tampon



Quantités importantes,
(typiquement 10 – 100 mM)
et similaires d'un acide faible
et de sa base conjuguée.



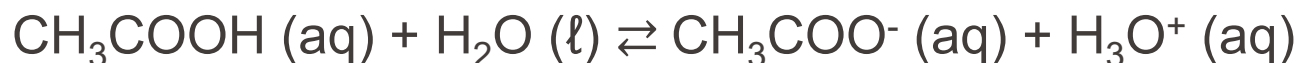
CH_3COONa : sel qui se dissout
complètement dans l'eau.
 Na^+ pas d'influence sur le pH

- Acide / Sel : CH_3COOH / CH_3COONa



Sel

Base conjuguée



Conc. initiale	c_{ac}	c_{b}	0
----------------	-----------------	----------------	---

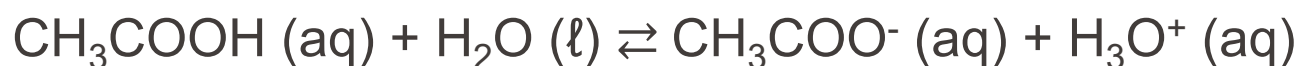
Conc. équilibre	$c_{\text{ac}} - \xi$	$c_{\text{b}} + \xi$	ξ
-----------------	-----------------------	----------------------	-------

$$K_a = \frac{(c_{\text{b}} + \xi) \cdot \xi}{(c_{\text{ac}} - \xi)} \quad \xi \ll c_{\text{ac}} \text{ et } \xi \ll c_{\text{b}} \quad \Rightarrow \xi = [\text{H}_3\text{O}^+] \cong K_a \frac{c_{\text{ac}}}{c_{\text{b}}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} \cong -\log K_a - \log \frac{c_{\text{ac}}}{c_{\text{b}}} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{c_{\text{b}}}{c_{\text{ac}}} \right)$$

(Eq. Henderson-Hasselbalch)

Calcul du pH d'une solution tampon (1)

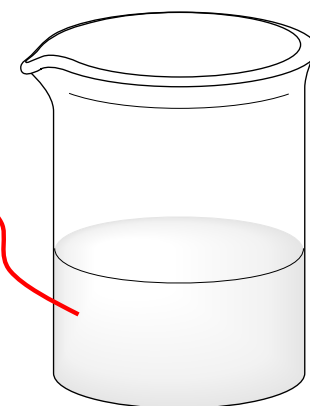


Ini. 0,1 0,1 0

Eq. 0,1 - ξ 0,1 + ξ ξ

dissolution complète
donne 0,1 M CH_3COO^-
dans V_{tot}

$V_{\text{tot}} = 0,5 \text{ L}$
0,1 M CH_3COOH
0,1 M CH_3COO^-



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{c_b}{c_{ac}}\right) = 4,75 + \log\left(\frac{0,1}{0,1}\right) = 4,75$$

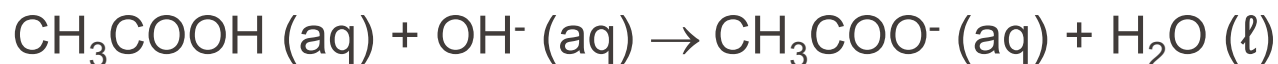
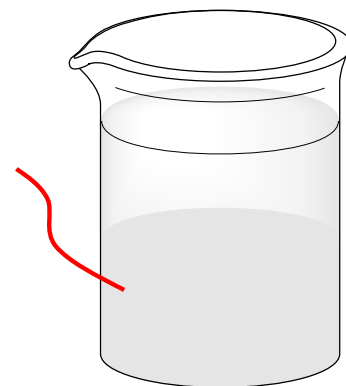
Une solution tampon équimolaire en acide et base conjuguée a un $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Comment le pH change-t-il si l'on ajoute 0,5 L de NaOH 0,01 M ?

Calcul du pH d'une solution tampon (2)

Ajout de 0,5 L de NaOH 0,01 M à (1) :

Dilution à cause de l'ajout de $V_{\text{NaOH(aq)}}$: $V_{\text{tot}} = V_{\text{ini}} + V_{\text{NaOH(aq)}} = 0,5 + 0,5 = 1 \text{ L}$
 $V_{\text{ini}} c_{\text{ini}} / V_{\text{tot}} = 0,05 \text{ M CH}_3\text{COOH}$
 $0,05 \text{ M CH}_3\text{COO}^-$



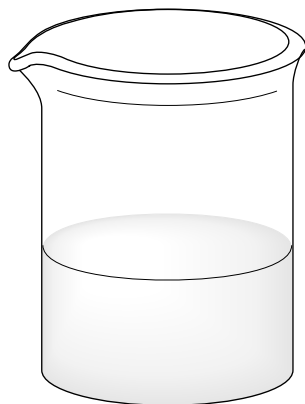
<i>Ini.</i>	0,05	0,005	0,05
<i>Eq.</i>	$0,05 - 0,005$	0	$0,05 + 0,005$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{c_b}{c_{ac}}\right) = 4,75 + \log\left(\frac{0,055}{0,045}\right) = 4,83$$

$$\Delta\text{pH} = 0,08$$

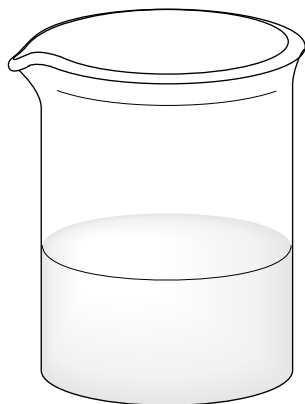
Calcul du pH d'une solution tampon

Expérience : À chaque bécher on ajoute 0,5 L de NaOH 0,01M



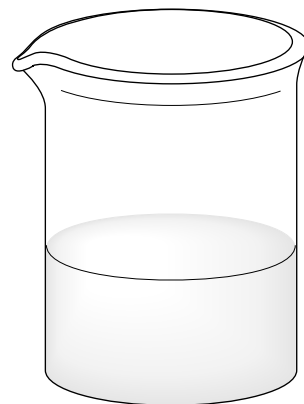
0,5 L de : H_2O

pH initial 7
pH final 11,7
 ΔpH +4,7



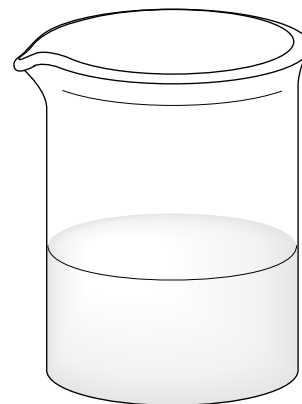
0,1 M CH_3COOH

2,9
3,8
+0,9



0,1 M CH_3COOH +
0,1 M CH_3COO^-

4,75
4,84
+0,09



0,05 M CH_3COOH +
0,05 M CH_3COO^-

4,75
4,93
+0,18

Solution tampon et effet tampon

- Un couple acide / base conjugué ne permet pas de préparer des solutions tampons de n'importe quel pH. **L'effet tampon est maximum pour $\text{pH} = \text{p}K_a$.**
- Une solution tampon devient inefficace au-delà de $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$.
- Pour préparer une solution tampon à un pH donné, il faut donc choisir le bon couple ($\text{p}K_a$) et calculer le rapport de concentration $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ nécessaire.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} \right)$$

Acide / base conjuguée	$\text{p}K_a$
$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	4,75
$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	7,21
$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$	12,32
$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	10,33



- Quelle quantité de CH_3COONa devez vous ajouter à une solution aqueuse de 10^{-2} M CH_3COOH pour obtenir une solution tampon à un pH de 3,75 (on néglige les effets de la dilution) ?

1) 10^{-2} M CH_3COONa

$$\text{p}K_a = 4,75$$

2) 10^{-1} M CH_3COONa

3) 10^{-3} M CH_3COONa

Titrages acide-base

Principe des titrages :

- Déterminer la **quantité d'acide** présent dans une solution en y ajoutant une quantité équivalente de base.
- Déterminer la **quantité de base** présente dans une solution en y ajoutant une quantité équivalente d'acide.

Volume V connu d'une solution acide de concentration inconnue

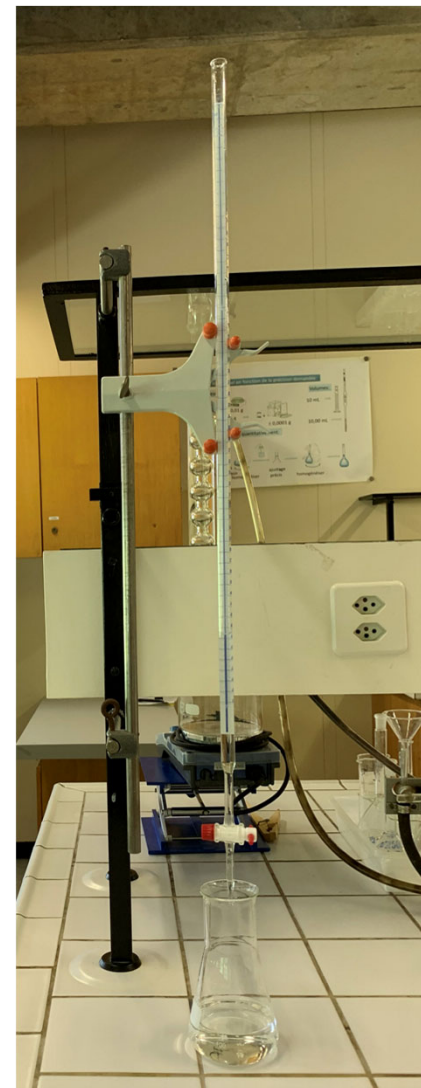
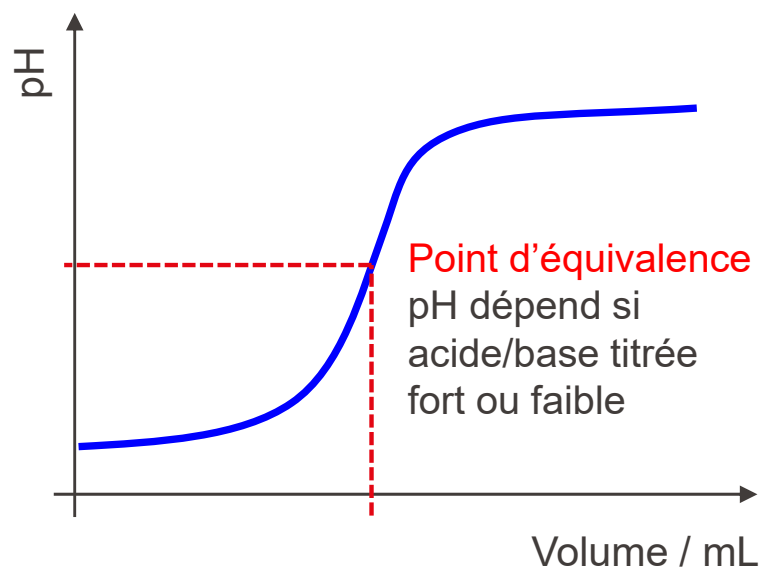
+

Ajout progressif d'une solution basique de concentration connue



point d'équivalence

Autant d'équivalents de base que d'acide présent au départ (selon stœchiométrie)



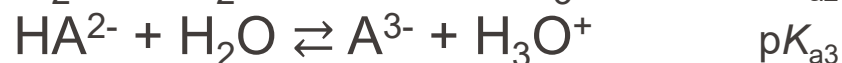
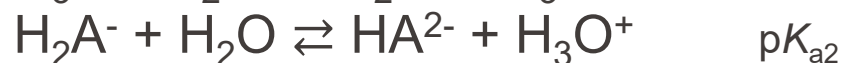
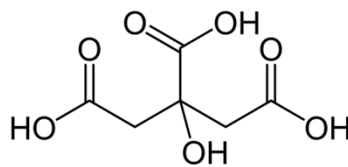
Equivalence, normalité et stœchiométrie

La normalité (N) d'une solution correspond au nombre d'équivalents-grammes de soluté présents dans 1L de solution.

HCl 1 M = 1 N

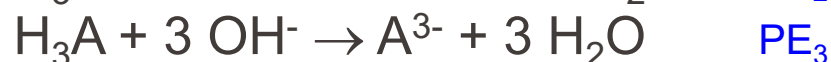
H₂SO₄ 1 M = 2 N

Acide citrique 1 M = 3 N



$$pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3}$$

Dans un titrage avec NaOH : Point d'équivalence



Les acides sont déprotonés
par ordre croissant de pK_a .
Les bases sont protonées par
ordre décroissant de pK_a .

Titrage d'un acide fort par une base forte

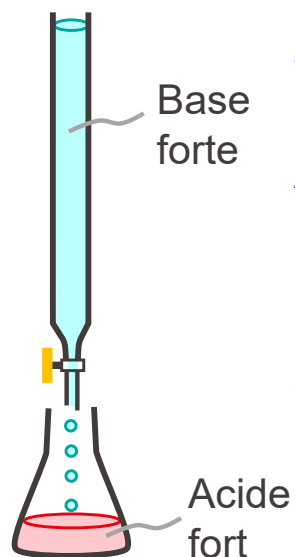
- Courbe de titrage : graphique de $\text{pH} = f(\xi)$. L'avancement de la réaction ξ peut être exprimé à partir de V ou n ajouté.

- Le point d'équivalence (PE) $\xi = 1$ correspond à un pH neutre ($\text{pH} = 7$) pour le titrage acide fort / base forte :

Au PE : $n_{\text{ajouté}}(\text{base}) = n_0(\text{acide})$

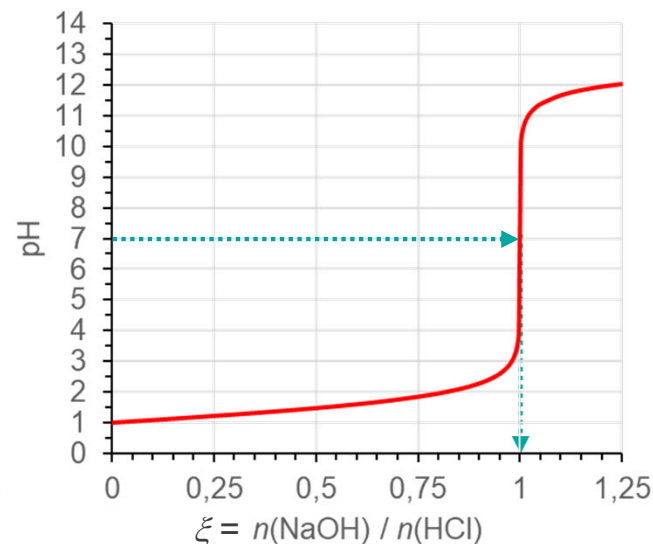
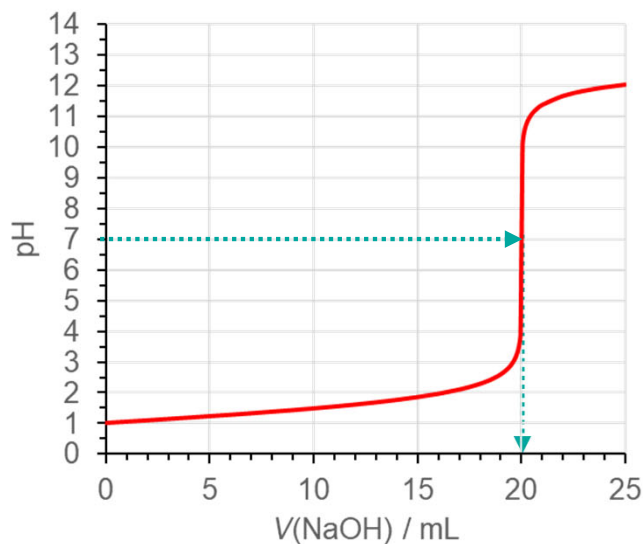
$$c_0(\text{base}) \cdot V_{\text{ajouté}}(\text{base}) = c_0(\text{acide}) \cdot V_0(\text{acide})$$

- **Exemple :** $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$



Titration par NaOH
 $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ M}$
 Ajout d'un volume croissant de NaOH connu précisément.

20,00 mL HCl
 $c(\text{HCl})$ inconnue



Titration d'un acide fort par une base forte

- Calcul de la courbe de titrage :
- **Exemple** : $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$

Quantité initiale de HCl :

$$V_0(\text{HCl}) c_0(\text{HCl}) = n_0(\text{HCl})$$

Ajout croissant de NaOH :

Avant PE : Solution d'acide fort

$$n(\text{HCl}) = n_0(\text{HCl}) - n_{\text{ajouté}}(\text{NaOH})$$

$$V_{\text{tot}} = V_0 + V_{\text{ajouté}}(\text{NaOH})$$

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / V_{\text{tot}}$$

$$\text{pH} = -\log[c(\text{HCl})/c^\circ]$$

Au PE : Solution neutre

$$n(\text{HCl}) = 0 \Rightarrow n_{\text{ajouté}}(\text{NaOH}) = n_0(\text{HCl})$$

$$n(\text{NaOH}) = 0$$

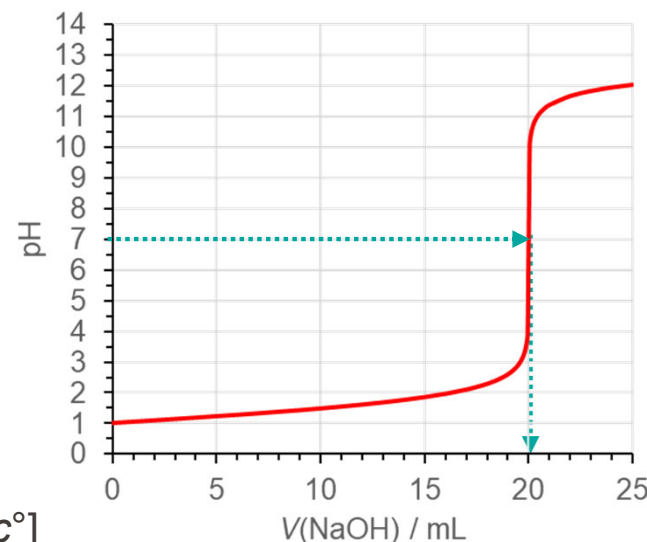
$$\text{pH} = 7$$

Après PE : Solution de base forte

$$n_{\text{excès}}(\text{NaOH}) = n_{\text{ajouté}}(\text{NaOH}) - n_0(\text{HCl})$$

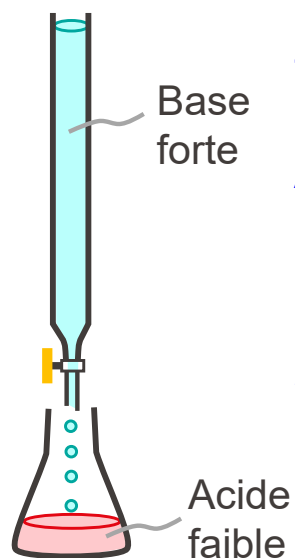
$$c(\text{NaOH}) = n_{\text{excès}}(\text{NaOH}) / V_{\text{tot}}$$

$$\text{pH} = 14 + \log[c(\text{NaOH})/c^\circ]$$



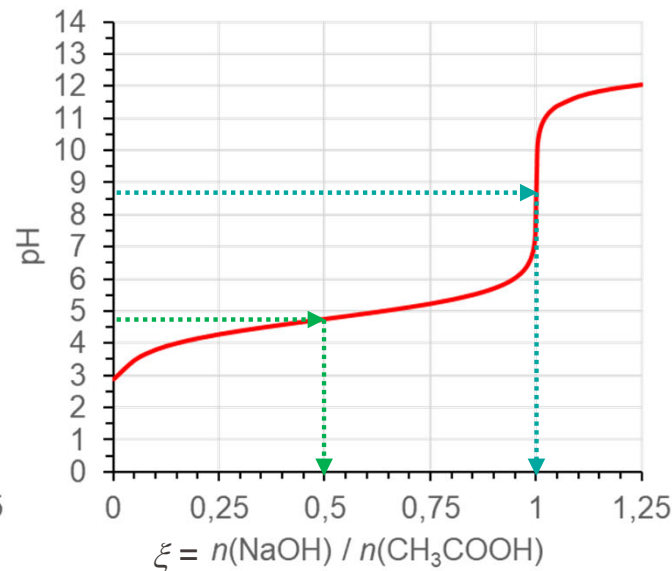
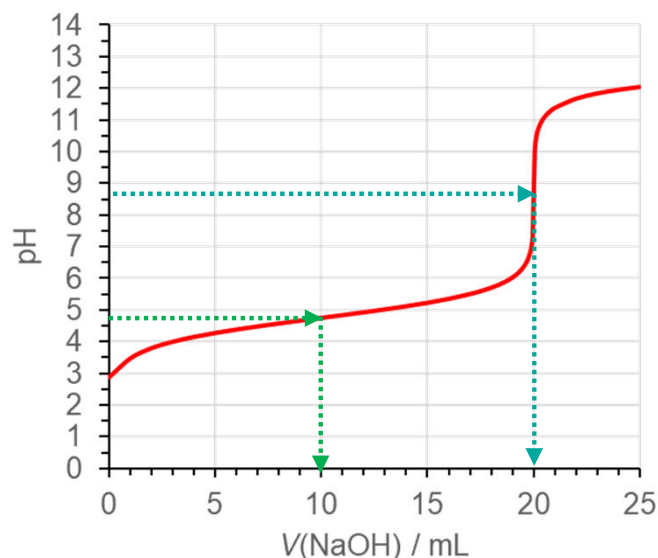
Titration d'un acide faible par une base forte

- Le PE $\xi = 1$ correspond à un pH basique ($\text{pH} > 7$) pour le titrage acide faible / base forte car on forme une solution de base conjuguée qui est une base faible :
 Au PE : $n_{\text{ajouté}}(\text{base}) = n_0(\text{acide})$ $c_0(\text{base}) \cdot V_{\text{ajouté}}(\text{base}) = c_0(\text{acide}) \cdot V_0(\text{acide})$
- Au point de **demi-équivalence** ($\xi = 0,5$), il y a autant d'acide que de base conjuguée, donc **$\text{pH} = \text{p}K_a$** .
- Exemple :** $\text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) + \text{NaOH} (\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$



Titration par NaOH
 $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ M}$
 Ajout d'un volume croissant de NaOH connu précisément.

20,00 mL CH_3COOH
 $c(\text{ac})$ inconnue



EPFL Titrage d'un acide faible par une base forte

52

- Calcul de la courbe de titrage :
- **Exemple** : $\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)} + \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$

Quantité initiale de CH_3COOH : $V_0(\text{CH}_3\text{COOH}) c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{COOH})$

Solution d'acide faible $\Rightarrow \text{pH}_0 = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \left[\frac{c_0(\text{CH}_3\text{COOH})}{c^\circ} \right] \right)$

Avant PE : Solution tampon (mélange acide faible + sa base conjuguée)

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) - n_{\text{ajouté}}(\text{NaOH})$$

$$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n_{\text{ajouté}}(\text{NaOH})$$

$$V_{\text{tot}} = V_0 + V_{\text{ajouté}}(\text{NaOH})$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) / V_{\text{tot}}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{CH}_3\text{COO}^-) / V_{\text{tot}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left[\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \right]$$

Au PE : Solution base faible

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0 \Rightarrow n_{\text{ajouté}}(\text{NaOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$n(\text{NaOH}) = 0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(14 + \text{p}K_a + \log \left[\frac{c_0(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c^\circ} \right] \right)$$

Après PE : Solution de base forte

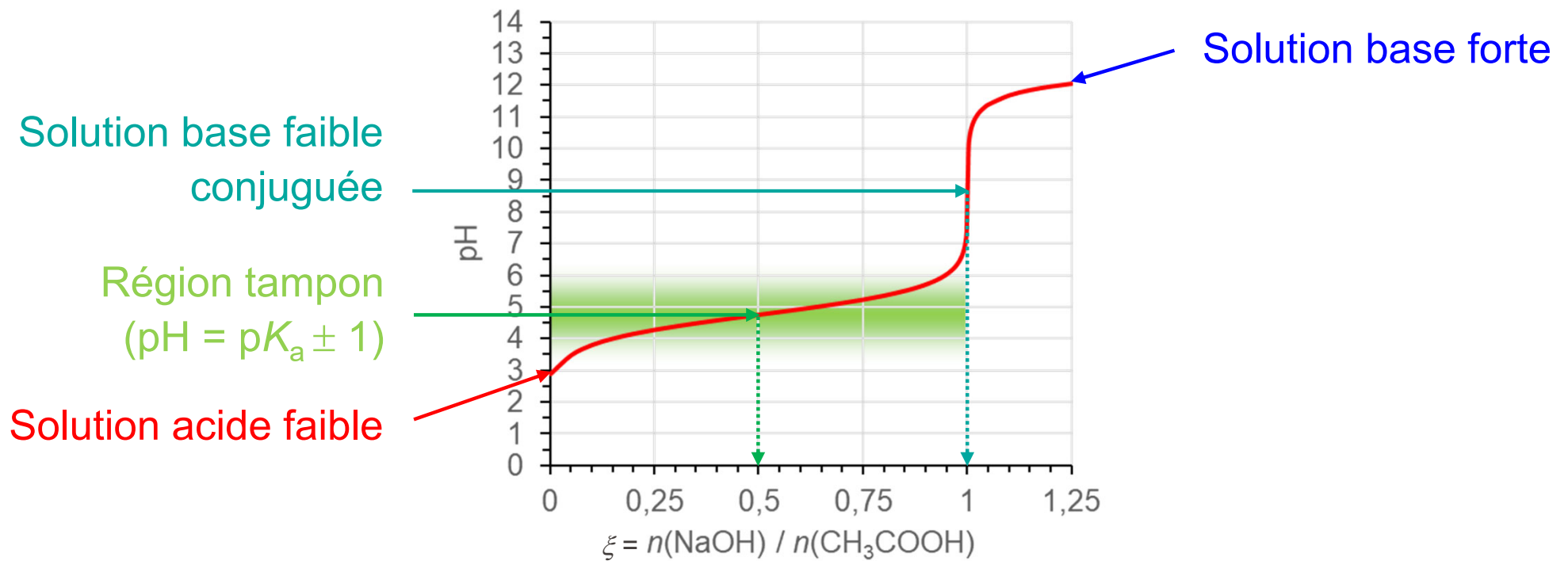
$$n_{\text{excès}}(\text{NaOH}) = n_{\text{ajouté}}(\text{NaOH}) - n_0(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$c(\text{NaOH}) = n_{\text{excès}}(\text{NaOH}) / V_{\text{tot}}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left[\frac{c(\text{NaOH})}{c^\circ} \right]$$

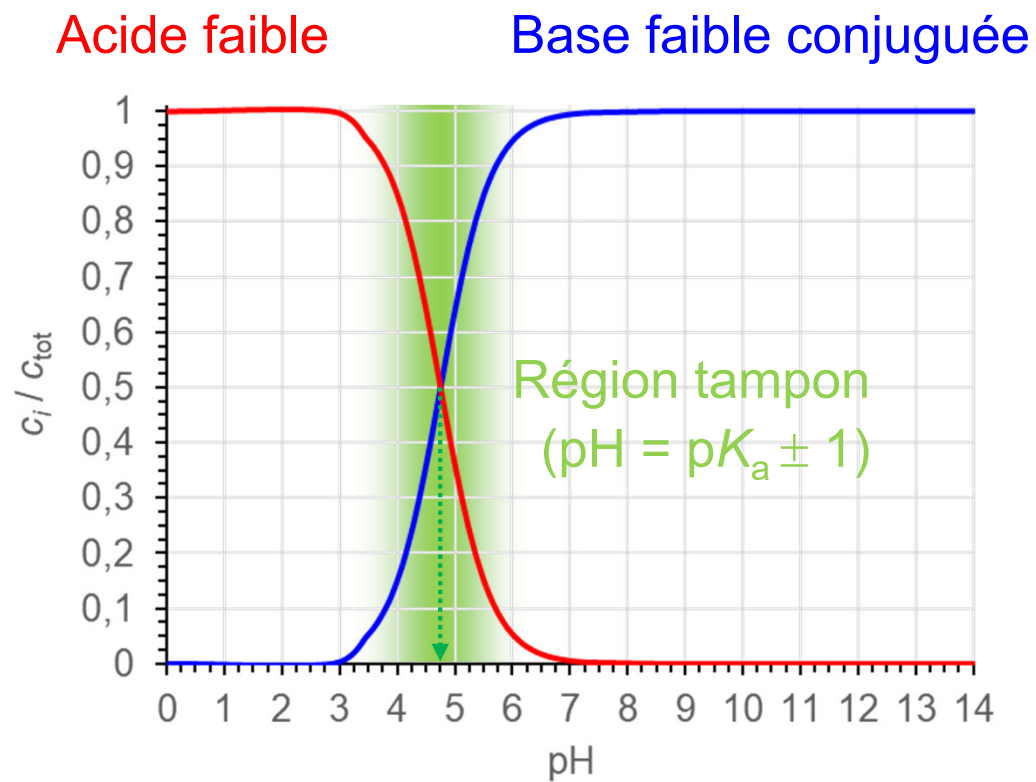
EPFL Titrage d'un acide faible par une base forte

53



Titration d'un acide faible par un base forte

Diagramme de distribution



Acides et bases polyprotiques

- Les acides de Brønsted qui peuvent céder plus d'un proton sont appelés acides polyprotiques.
Ex : H_2SO_4 , H_2CO_3 peuvent céder 2 protons; H_3PO_4 peut céder 3 protons.
- Les bases de Brønsted qui peuvent capter plus d'un proton sont appelées bases polyprotiques.
Ex : CO_3^{2-} peut capter 2 protons; PO_4^{3-} peut capter 3 protons
- Chaque étape de l'ionisation possède sa propre constante d'équilibre.



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{a1} > K_{a2} \\ \Rightarrow \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$$

Les étapes se font toujours par ordre décroissant d'acidité.

Equation globale :



$$K'_a = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{a1} \cdot K_{a2}$$

Acides et bases polyprotiques

Acide	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
acide sulfurique H_2SO_4	-3	2	
acide oxalique $(COOH)_2$	1,23	4,19	
acide sulfureux H_2SO_3	1,81	6,91	
acide phosphoreux H_3PO_3	1,26	6,7	12,68
acide phosphorique H_3PO_4	2,16	7,21	12,32
acide tartrique $(COOH)_2(CHOH)_2$	3,22	4,82	
acide carbonique H_2CO_3	6,37	10,33	
acide sulfhydrique H_2S	6,89	14,15	

Acides et bases polyprotiques



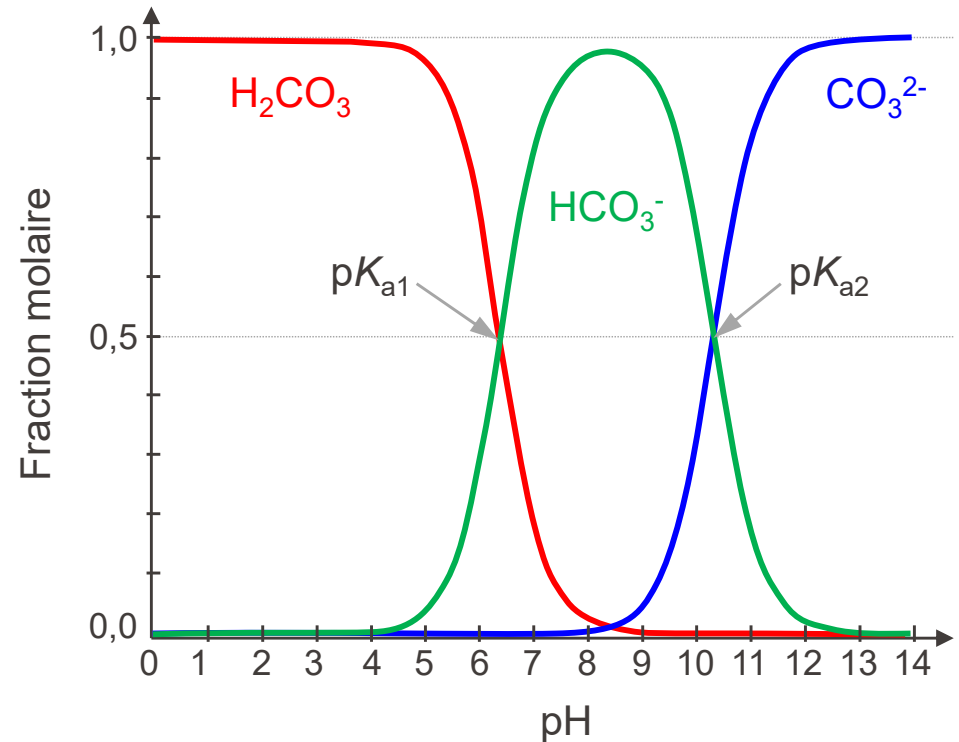
$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,2 \cdot 10^{-7}$$



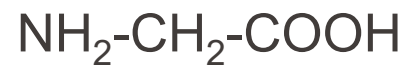
$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Diagramme de distribution de l'acide carbonique en fonction du pH

2 systèmes tampon



- Quelle est la charge de l'acide aminé Glycine à pH 2 ?



- a) -1
- b) 0
- c) +1

$\text{p}K_a \text{ COOH/COO}^- : 4.7$

$\text{p}K_a \text{ RNH}_3^+/\text{RNH}_2 : 9$

Ce qu'il faut savoir... (acides et bases)

- Connaître la définition d'un acide et d'une base selon Brønsted-Lowry
- Connaître la définition de la constante d'acidité K_a , de la constante de basicité K_b et du produit ionique de l'eau K_e ainsi que les relations qui les lient.
- Connaître la définition du pH et du pOH d'une solution et la relation qui les lie dans une solution aqueuse (diluée) à 298 K.
- Calculer le pH d'un acide fort et d'un acide faible dans l'eau à 298 K.
- Calculer le pH d'une base forte et d'une base faible dans l'eau à 298 K.
- Calculer le pH d'une solution tampon dans l'eau à 298 K.
- Calculer le pH d'une solution tampon après l'addition d'un acide fort ou d'une base forte dans l'eau à 298 K.
- Calculer le pH d'une solution aqueuse obtenue à partir de mélanges remarquables d'acides et de bases obtenus lors de réactions de titrage.