

Acides et bases

1. Équilibres chimiques

- Autoprotolyse de l'eau
- Couple acide base conjugués
- Échelle pH

2. Traitement quantitatif

- pH d'une solution d'acide fort
- pH d'une solution d'acide faible
- pOH d'une solution basique
- pH d'un sel dans l'eau

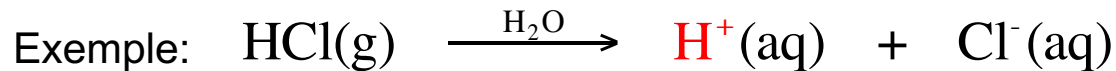
3. Solution tampon

Ce qu'il faut savoir (acides et bases)

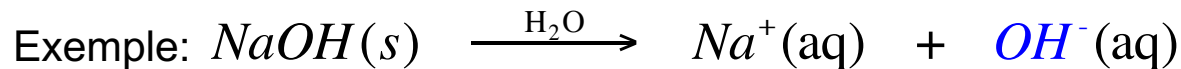
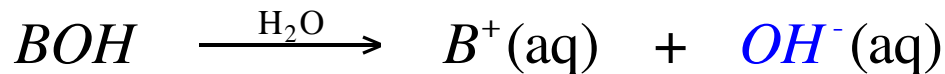
- Connaître la définition d'un acide et d'une base selon Bronsted-Lowry
- Connaître la définition de la constante d'acidité K_a , de la constante de basicité K_b et du produit ionique de l'eau K_e ainsi que les relations qui les lient
- Connaître la définition du pH et du pOH d'une solution et la relation 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

Définition des acides et des bases selon Arrhenius

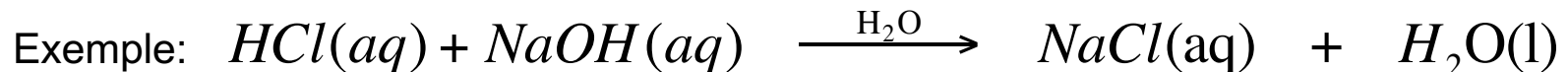
Arrhénius définit les **acides** comme étant «des substances qui se dissocient en solution aqueuse pour produire des ions hydrogène, $H^+(aq)$ ».



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




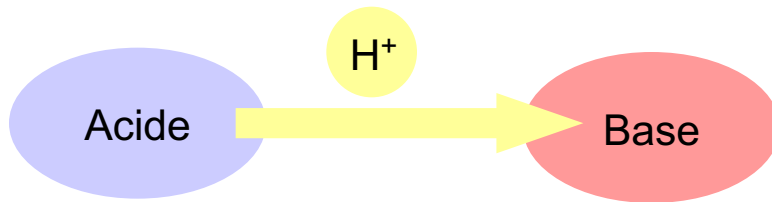
Réaction d'un **acide** avec une **base** selon Arrhenius: **acide + base \rightarrow sel + H_2O**



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

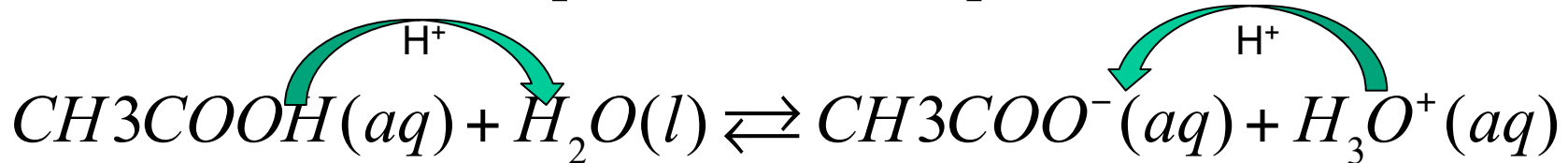
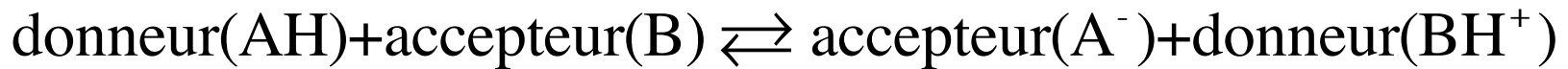
Acide  donneur de protons $HA \rightarrow A^- + H^+$

Base  accepteur de protons $B + H^+ \rightarrow BH^+$



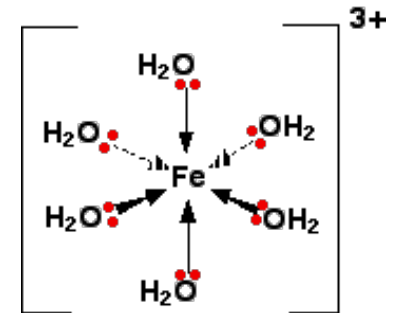
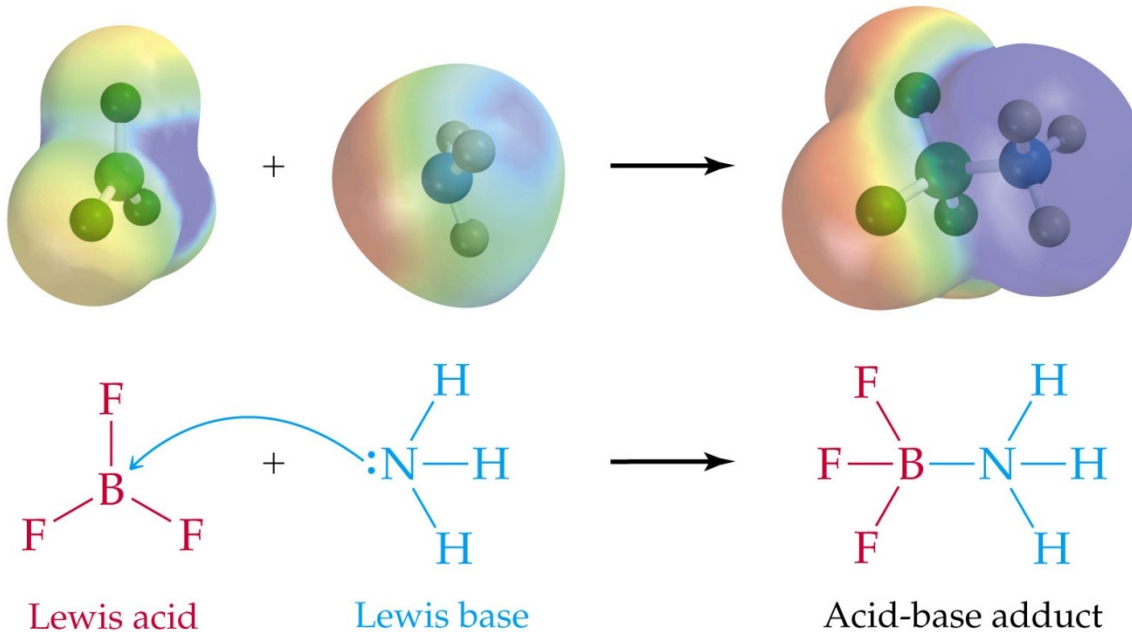
Il n'existe plus de référence à l'eau comme solvant. La définition de Brønsted-Lowry s'applique donc aussi dans les milieux non aqueux.

Une réaction acide/base est une réaction d'échange de protons entre deux couples donneur/accepteur.



Les acides et les 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**.

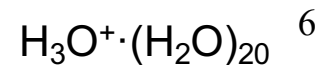
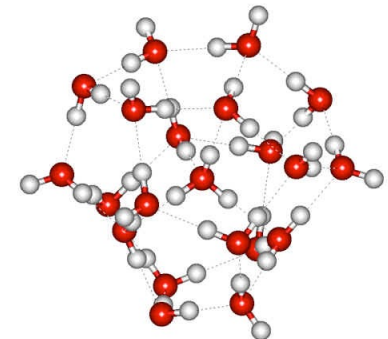
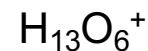
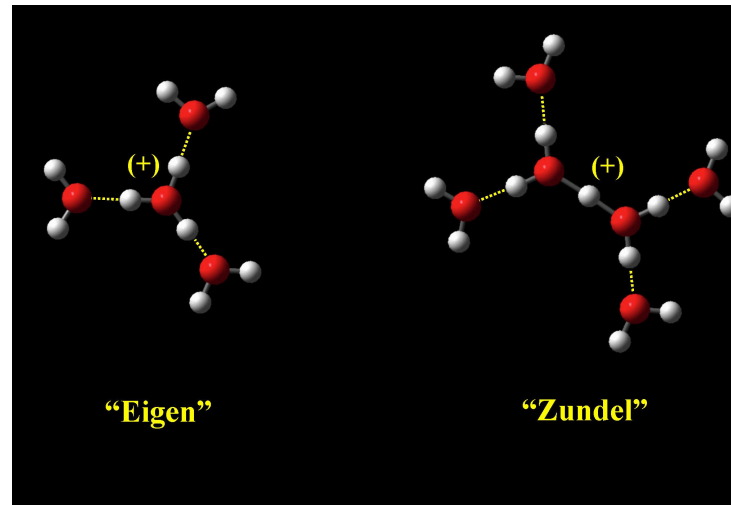
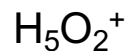
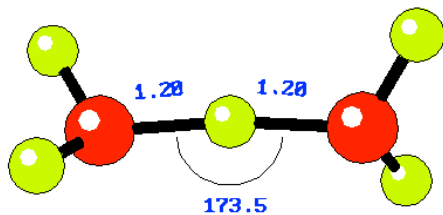
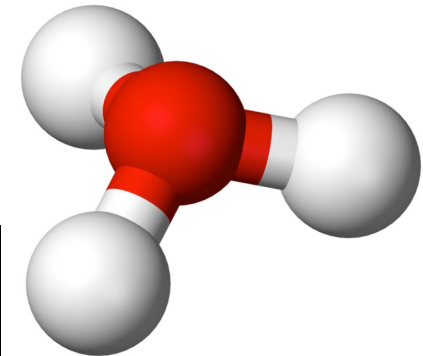
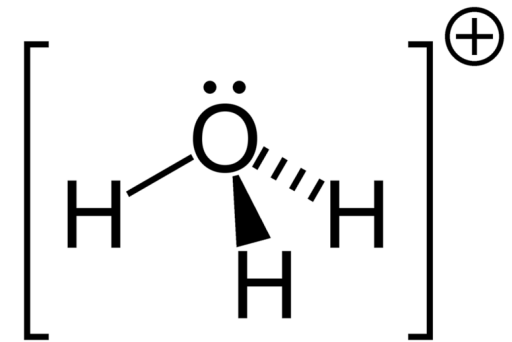


Dans le complexe ci-dessus
Le cation métallique est un acide de Lewis
Les ligands (H₂O) sont des bases de Lewis

Solution aqueuse de H^+



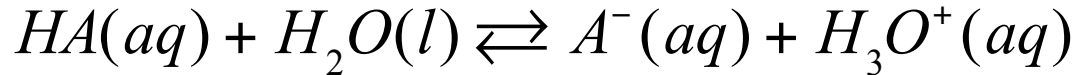
Les chimistes utilisent $H^+(aq)$ et $H_3O^+(aq)$ d'une façon interchangeable. En réalité, le proton hydraté peut être lié à d'autres molécules H_2O par des ponts d'hydrogène, en forme d'agrégats $H_{2n+1}O_n^+$



Constante d'acidité et de basicité

➔ Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des constantes d'équilibre K_a , K_b .

Pour un acide HA en solution aqueuse:



Pour une solution suffisamment diluée, l'activité de H_2O est égale à 1, donc :

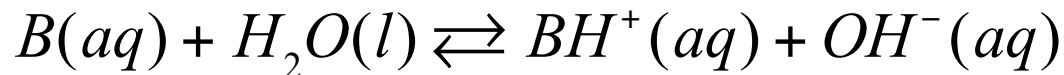
constante
d'acidité (HA / A^-)

$$K_a = \frac{([A^-] / 1\text{molL}^{-1}) ([H_3O^+] / 1\text{molL}^{-1})}{[HA] / 1\text{molL}^{-1}}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a = 2.303 \cdot RT \cdot pK_a$$

Pour une base B en solution aqueuse:



constante de
basicité (B / BH^+)

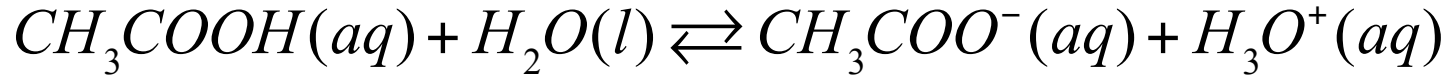
$$K_b = \frac{([BH^+] / 1\text{molL}^{-1}) \cdot ([OH^-] / 1\text{molL}^{-1})}{[B / 1\text{molL}^{-1}]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Constante d'acidité et de basicité

➔ Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des constantes d'équilibre K_a , K_b .

Pour un acide HA en solution aqueuse:

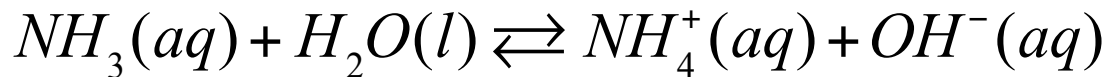


Pour une solution suffisamment diluée, l'activité de H_2O est égale à 1, donc :

constante d'acidité

$$K_a = \frac{([CH_3COO^-] / 1molL^{-1})([H_3O^+] / 1molL^{-1})}{[CH_3COOH] / 1molL^{-1}} \quad pK_a = -\log K_a$$

Pour une base B en solution aqueuse:



constante de basicité

$$K_b = \frac{([NH_4^+] / 1molL^{-1}) \cdot ([OH^-] / 1molL^{-1})}{[NH_3 / 1molL^{-1}]} \quad pK_b = -\log K_b$$

K_a et pK_a de quelques acides à 25° C

$$pK_a = -\log_{10}(K_a)$$

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



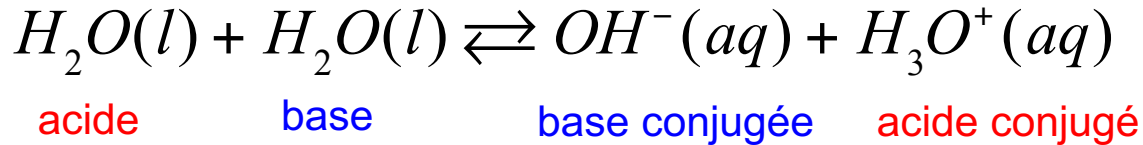
Acide fort: $K_a > 1$, $pK_a < 0$

Autoprotolyse de l'eau

H₂O peut agir comme un **acide** ou comme une **base**:

L'eau est amphiprotique
(espèce amphotère)

Réaction d'autoprotolyse de l'eau:



$$K_e = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-) \cong [H_3O^+] \cdot [OH^-] \cdot 1M^{-2} \cong 10^{-14} \quad (\text{activité de l'eau} \sim 1; \text{liquide pur})$$

produit ionique de l'eau

$$pK_e = -\log K_e = 14.0 \quad \text{à } T = 25^\circ \text{ C}$$

Dans l'eau pure à 25 ° C:

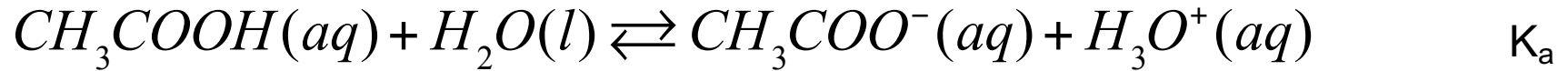
$$[H_3O^+] = [OH^-] \cong 10^{-7} M$$

La concentration en ions H₃O⁺ et OH⁻ est très basse dans l'eau pure.

=> **faible conductivité de l'eau distillée**

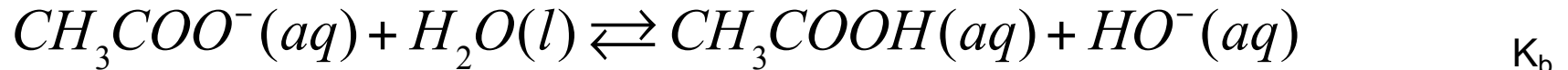
Couples acide-base conjugués

Considérons les équilibres suivants:



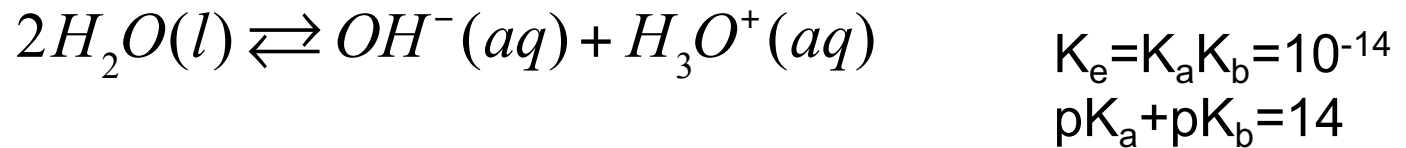
acide

base conjuguée



base

acide conjugué



$$pK_a(CH_3COOH) + pK_b(CH_3COO^-) = 14$$

4.75

9.25

Force relative des paires acide-base conjuguées



Acide **fort** \longleftrightarrow Base conjuguée très faible

Acide faible \longleftrightarrow Base conjuguée faible

Acide très faible \longleftrightarrow 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

Force relative des paires acide-base conjuguées



Base forte	\longleftrightarrow	Acide conjugué très faible
Base faible	\longleftrightarrow	Acide conjugué faible
Base très faible	\longleftrightarrow	Acide conjugué fort

K_b grand: équilibre déplacé dans la direction de la protonation de la base A^-
et la formation de son acide conjugué HA

K_b petit: équilibre déplacé dans la direction de la déprotonation de l'acide conjugué HA
Et la formation de la base A^-

Force relative des paires acide-base conjuguées

Acides forts

Bases très faibles
Basicité négligeable

	ACID	BASE		
100% ionized in H ₂ O	Strong	HCl	Cl ⁻	Negligible
		H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
		HNO ₃	NO ₃ ⁻	
		H ₃ O ⁺ (aq)	H ₂ O	
Acid strength increases ↑	Weak	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Weak
		H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
		HF	F ⁻	
		HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
		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 ⁻	
Negligible	Negligible	OH ⁻	O ²⁻	Strong
		H ₂	H ⁻	
		CH ₄	CH ₃ ⁻	
				100% protonated in H ₂ O

Base strength increases ↓

Acides faibles

Bases faibles

Acides très faibles
(acidité négligeable)

Bases fortes
(KOH, NaOH)

L'échelle des pH

Acidité

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+]/1\text{M})$$

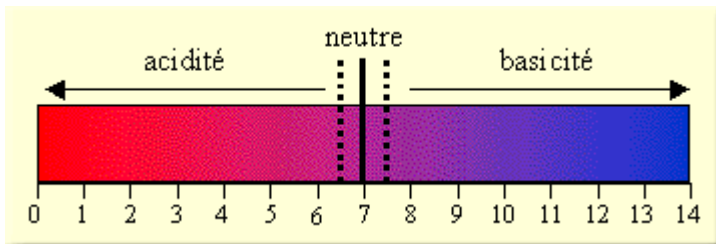
pour des concentrations faibles

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

en général

↳ Molarité des ions H^+ , échelle logarithmique

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



pH = 7 : pH de l'eau pure à 25° C

Solution acide : pH < 7

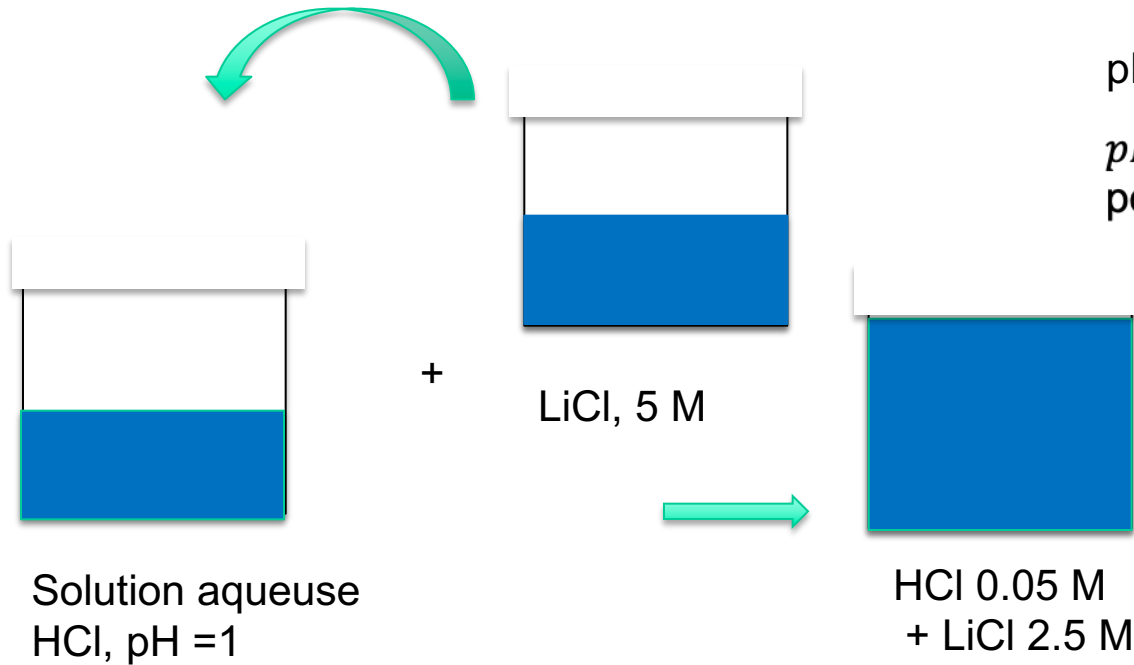
Solution basique : pH > 7

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]/1\text{M})$$

	$[\text{H}^+]$ (M)	pH	pOH	$[\text{OH}^-]$ (M)
	$1 (1 \times 10^{-0})$	0.0	14.0	1×10^{-14}
Gastric juice	1×10^{-1}	1.0	13.0	1×10^{-13}
Lemon juice	1×10^{-2}	2.0	12.0	1×10^{-12}
Cola, vinegar	1×10^{-3}	3.0	11.0	1×10^{-11}
Wine	1×10^{-4}	4.0	10.0	1×10^{-10}
Tomatoes	1×10^{-4}	4.0	10.0	1×10^{-10}
Banana	1×10^{-5}	5.0	9.0	1×10^{-9}
Black coffee	1×10^{-5}	5.0	9.0	1×10^{-9}
Rain	1×10^{-6}	6.0	8.0	1×10^{-8}
Saliva	1×10^{-6}	6.0	8.0	1×10^{-8}
Milk	1×10^{-7}	7.0	7.0	1×10^{-7}
Human blood, tears	1×10^{-7}	7.0	7.0	1×10^{-7}
Egg white, seawater	1×10^{-8}	8.0	6.0	1×10^{-6}
Baking soda	1×10^{-8}	8.0	6.0	1×10^{-6}
Borax	1×10^{-9}	9.0	5.0	1×10^{-5}
Milk of magnesia	1×10^{-10}	10.0	4.0	1×10^{-4}
Lime water	1×10^{-11}	11.0	3.0	1×10^{-3}
Household ammonia	1×10^{-12}	12.0	2.0	1×10^{-2}
Household bleach	1×10^{-13}	13.0	1.0	1×10^{-1}
NaOH, 0.1 M	1×10^{-13}	13.0	1.0	1×10^{-1}
	1×10^{-14}	14.0	0.0	$1 (1 \times 10^{-0})$

Pour une solution aqueuse, pH + pOH = 14

Activité d'une espèce chimique



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

$\text{pH} \sim -\log ([\text{H}^+]/1 \text{ M})$
pour les solutions diluées

Calcul: $\text{pH} = -\log 0.05 = 1.3$
Mesure: $\text{pH} = 0.6$

Paradoxe:
pH diminue lorsque
la concentration de HCl diminue

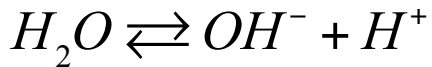
Table 1. Variation of the Activity Coefficients of Hydrogen Ion and HCl with Concentration

Parameter	Data								
m	0.000500	0.0100	0.100	0.40	0.70	1.0	4.0	9.0	16
M	0.000500	0.0100	0.100	0.40	0.69	0.98	3.7	7.6	11.9
γ_{\pm}	0.975	0.904	0.796	0.755	0.772	0.809	1.762	7.94	42.4
a_{H^+}	0.000488	0.00904	0.0796	0.302	0.540	0.809	7.048	71.46	678
a_{HCl}	2.4×10^{-7}	8.2×10^{-5}	0.0063	0.091	0.292	0.655	49.68	5106	4.6×10^5

Traitement quantitatif des équilibres acide–base dans l'eau



Remarque par souci de simplicité, on exprime ici K_a et K_e à partir des concentrations des espèces chimiques. Pour retrouver les constantes



d'équilibre adimensionnelles, il faut diviser chaque concentration par 1 M

4 équations: K_a , K_e , concentration initiale d'acide c_a donnée; H^+ , OH^- , HA , A^- cherchés

1. Equilibre dissociation:

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

2. Autoprotolyse de l'eau:

$$[H^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

3. Bilan des masses:
(conservation de masse)

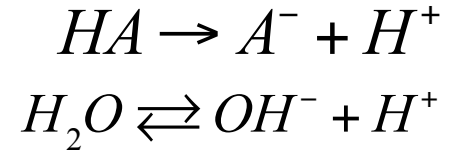
$$[HA] + [A^-] = [HA]_0 = c_a$$

4. Electroneutralité:
(conservation de charge)

$$[H^+] - [OH^-] - [A^-] = 0$$

Traitement quantitatif des équilibres acide –base dans l'eau

Soit une solution diluée d'un acide fort:
 $K_a \gg 1$, dissociation complète, c_a



1. Equilibre dissociation:
$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

2. Autoprotolyse de l'eau:
$$[H^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

3. Bilan des masses:
(conservation de masse)
$$[HA] + [A^-] = [HA]_0 = c_a$$
 HA négligeable dans le cas d'un acide fort
 $[A^-] = C_a$ (approximativement)

4. Electroneutralité:
(conservation de charge)
$$[H^+] - [OH^-] - [A^-] = 0$$

D'après équation 3 et 4: $[H^+] = [A^-] + [OH^-] = c_a + [OH^-]$

En introduisant la valeur de $[OH^-] = K_e/[H^+]$ tirée de l'éq.2, on obtient:

$$[H^+] = c_a + (K_e/[H^+])$$

ou $[H^+]^2 - c_a [H^+] - K_e = 0$

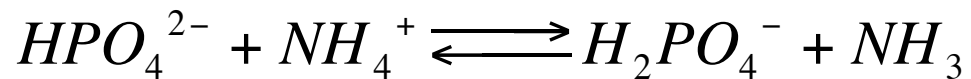
$$[H^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2}$$

Traitement quantitatif réduit pour une catégorie de problèmes

- 1) pH d'un acide fort
- 2) pH d'un acide faible
- 3) pH (pOH) d'une base forte
- 4) pH (pOH) d'une base faible
- 5) Sels dans l'eau : analogue au point 2 ou 4
- 6) pH d'une solution tampon

Question

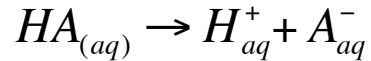
Dans la réaction suivante, quelles espèces jouent le rôle de l'acide ?



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

pH d'une solution d'acide fort dans l'eau

Soit une solution aqueuse d'un acide fort HA avec $c_a = [HA]_0$ concentration initiale



$$[H^+] = [HA]_0 = C_a$$

$$\text{pH} = -\log ([H^+]/1M) = -\log (C_a/1M)$$

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

$$\text{p}K_a < 0$$

Exemples: 0.1 M HCl : $\text{pH} = -\log(0.1) = 1.00$

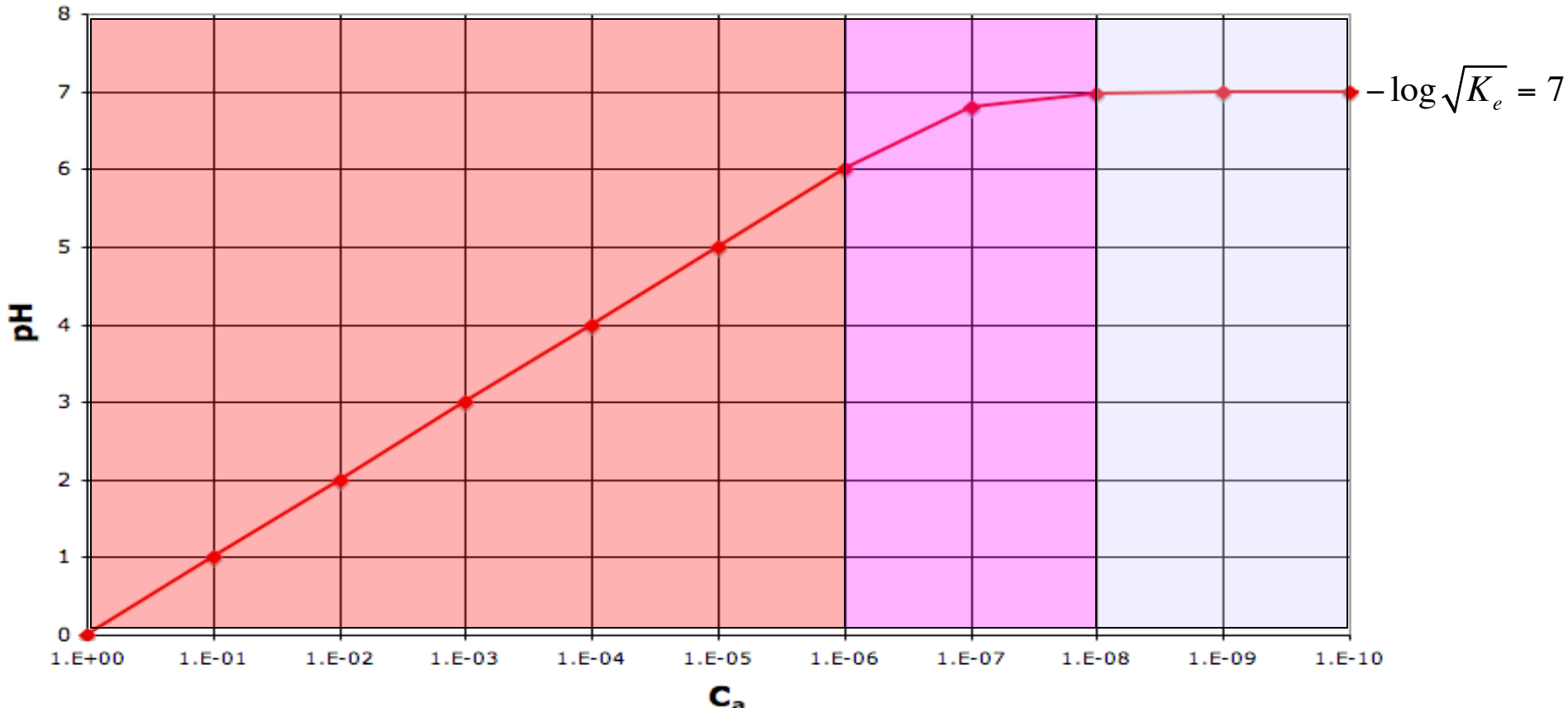
10^{-3} M HCl = $-\log(10^{-3}) = 3.00$

pH d'une solution d'acide fort dans l'eau

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

$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ Dissolution complète de l'acide HCl à une conc. c_a

$$c_a > 10^{-6} \Rightarrow [\text{H}^+] = c_a \quad [\text{H}^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2} \quad c_a < 10^{-8} \Rightarrow [\text{H}^+] \cong 10^{-7}$$



pour $c_a < 10^{-6}$ on ne peut pas négliger l'autoprotolyse de l'eau !

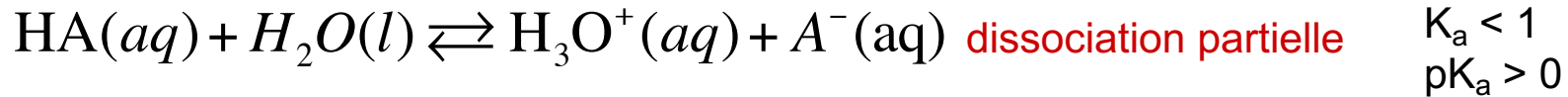
QUESTION

Quelle concentration d'acide nitrique HNO_3 ($\text{pK}_a = -2$) 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'acide faible dans l'eau

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA. Concentration initiale $[HA]_0 = c_a$



Exemple: c_a M solution de HA:

CH₃COOH : $pK_a = 4.75$ dissociation

Tableau de concentrations:	HA	H ₃ O ⁺	A ⁻
Concentration initiale	c_a	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	$c_a - x$	x	x

A l'équilibre:
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_a - x}$$

$$x^2 - K_a \cdot (c_a - x) = 0$$

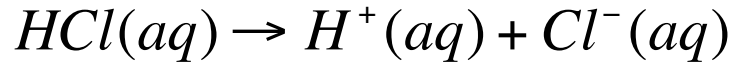
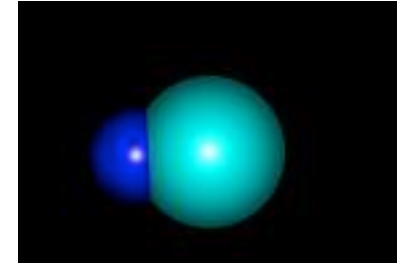
pour $c_a \gg x$: $x = \sqrt{K_a c_a}$

Si $x < 0.05 C_a$

Exemples: acide fort et faible

Acide fort: acide chlorhydrique (HCl)

$$K_a = 10^8$$

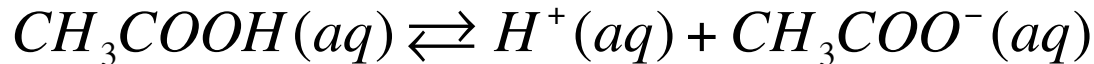
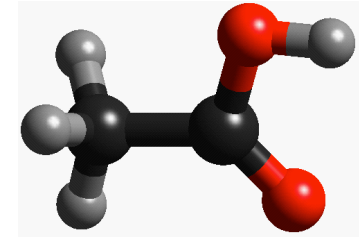


0.6 M HCl(aq): pH = ?

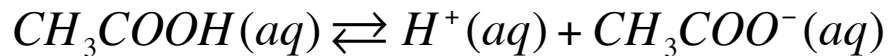
Acide fort: $[H^+] = 0.6 \text{ M}$ $pH = -\log a_{H^+} = -\log [H^+]/1M = 0.22$

Acide faible: acide acétique (vinaigre)

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$



0.6 M $CH_3COOH(aq)$ pH = ?



Initial:	0.6 M	0	0
Equil:	(0.6 - x)	x	x

$$x = [H^+] = 3.28 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0.6 - x} = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad x \cong \sqrt{K_a c_a} \quad \text{pour } x \ll c_a \quad pH = -\log a_{H^+} = -\log [H^+]/1M = 2.48$$

Degré de dissociation d'un acide (base) faible

Pour une même concentration initiale $[HA]_0$, les acides faibles conduisent à une concentration en ions H_3O^+ plus faible que les acides forts.

Degré d'ionisation d'un acide faible

DEFINITION: $\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0}$



Pour un acide fort: α proche de 1

Initial	$[HA]_0$	0	0
Equilibre	$[HA]_0 - x$	x	x

$$\alpha = \frac{x}{[HA]_0}$$
$$K_a = \frac{x^2}{[HA]_0 - x}$$
$$\left. \begin{array}{l} \alpha = \frac{x}{[HA]_0} \\ K_a = \frac{x^2}{[HA]_0 - x} \end{array} \right\} K_a = \frac{([HA]_0 \alpha)^2}{[HA]_0 - [HA]_0 \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} [HA]_0 \approx \alpha^2 [HA]_0 \text{ pour } \alpha < 0.05$$

donc $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[HA]_0}}$

Exemple: Vinaigre: 1 M $CH_3COOH(aq)$: $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \alpha = 4 \cdot 10^{-3} = 0.4\%$ (< 0.05)

Expérience: Degré de dissociation d'un acide fort et d'un acide faible



0.6 M HCl(aq)

$[H^+] = 0.6 \text{ M}$

$\alpha = 100 \%$



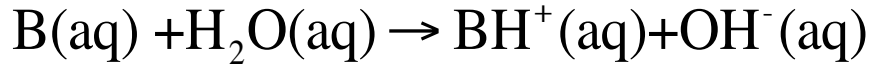
0.6 M CH₃COOH(aq)

$[H^+] = 3.28 \times 10^{-3} \text{ M}$

$\alpha = 0.55 \%$

pH d'une solution de base forte dans l'eau

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



dissociation complète !

concentration initiale $c_b = [B]_0$

$$\frac{[B^+][OH^-]}{[B]} = K_b \gg 1$$

$pOH = -\log(c_b)$

Exemples: 0.1 M NaOH : $pOH = -\log(0.1) = 1.00$

$$pH = 14 - pOH = 13$$

10^{-3} M NaOH, $pOH = -\log(10^{-3}) = 3.00$

$$pH = 14 - pOH = 11$$

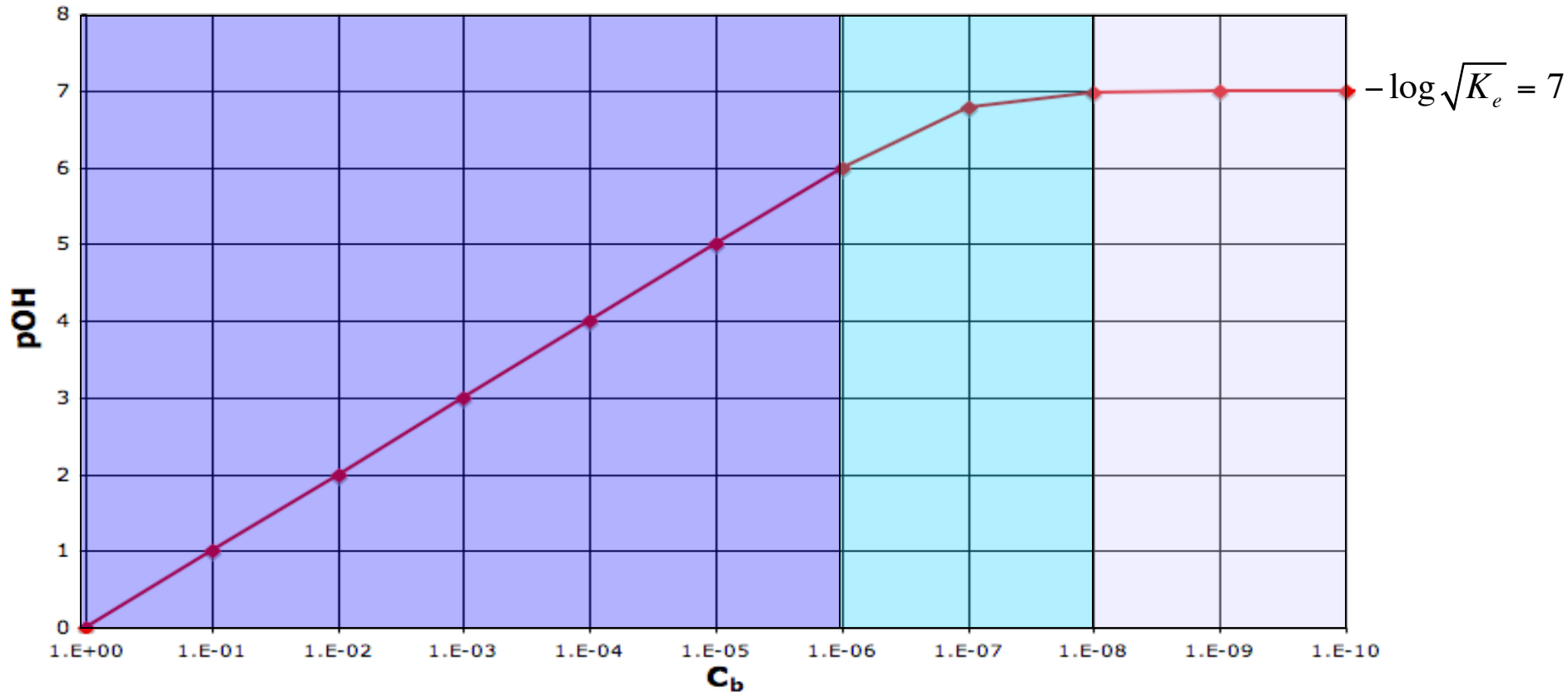
~~10^{-8} M NaOH, $pOH = -\log(10^{-8}) = 8.00$~~ Faux !
 ~~$pH = 14 - pOH = 6 ?$~~

Exception: $c_b < 10^{-6}$ l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable !

pOH d'une solution de base forte dans l'eau

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$c_b > 10^{-6} \Rightarrow [\text{OH}^-] = c_b \quad [\text{OH}^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_e}}{2} \quad c_b < 10^{-8} \Rightarrow [\text{H}^+] \cong 10^{-7}$$



pour $c_b < 10^{-6}$ on ne peut pas négliger la dissociation de l'eau !

pOH d'une solution de base faible dans l'eau

Soit une solution aqueuse diluée d'une base faible B. Concentration initiale $[B]_0 = c_b$



Exemple: c_b M solution de B::

Tableau de concentrations:	B	BH ⁺	OH ⁻
Concentration initiale	c_b	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	$c_b - x$	x	x

A l'équilibre:
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{c_b - x}$$

$$x^2 - K_b \cdot (c_b - x) = 0$$

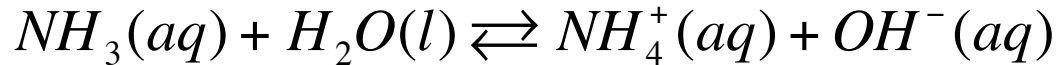
pour $c_b \gg x$: $x = \sqrt{K_b c_b}$

$$\text{général : } x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_b}}{2}$$

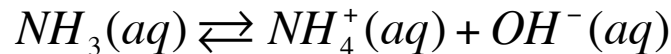
Exemple: base faible

base faible: ammoniacque (NH_3)

$$K_b = 1.76 \times 10^{-5}$$



0.6 M $\text{NH}_3(\text{aq})$ pH = ?



Initial:	0.6 M	0	0
Equil:	(0.6 - x)	x	x

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0.6 - x} = 1.76 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x \cong \sqrt{K_b c_b} \quad \text{pour } x \ll c_b$$

$$x = [\text{OH}^-] = 3.25 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2.49$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.5$$

Test de notre hypothèse
 $x = 3.25 \cdot 10^{-3} < 0.05$ Ci (0.6 M)
La simplification est acceptée

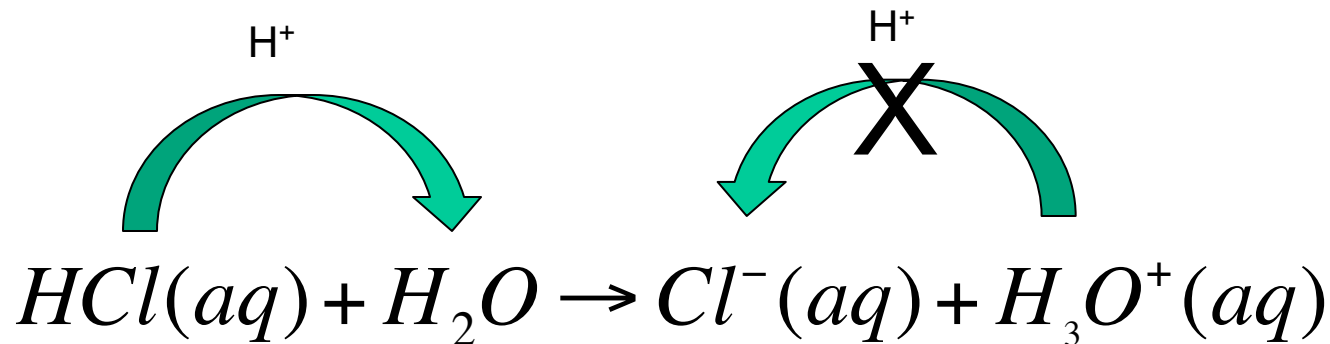
Sels dans l'eau

La dissolution de certains sels peut changer le pH d'une solution aqueuse:

Ce type de problèmes se résume à celui d'un acide faible ou d'une base faible dans l'eau

anion	Base faible	+	→	solution basique
	Base négligeable		→	solution neutre
cation	Acide faible	+	→	solution acide
	Acide négligeable		→	solution neutre

neutre + neutre	→	neutre
Acide + neutre	→	acide
Basique + neutre	→	basique
Acide + basique	→	acide ou basique(faible), calcul nécessaire



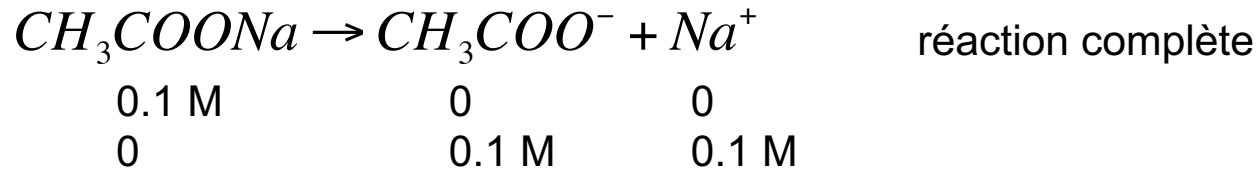
Cl^- : base conjuguée d'un acide fort
Aucune influence sur les calculs de pH

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
(acides de Lewis d'acidité négligeable)

Sels dans l'eau (exemple)

La dissolution de certains sels peut changer le pH d'une solution:

1. Hypothèse: Les sels (solubles) sont totalement dissociés dans l'eau
2. Identification de l'acidité/basicité des ions dissous



Na⁺: acide négligeable

CH₃COO⁻: base faible (base conjuguée d'un acide faible): pH > 7

3. le pH résultant de la dissolution du sel CH₃COONa (0.1 M) dans l'eau revient à calculer le pH d'une base faible CH₃COO⁻ (0.1 M) dans l'eau

Sels dans l'eau (exemple)

Le calcul du pH résultant de la dissolution du sel CH_3COONa (0.1 M) dans l'eau revient à calculer le pH d'une base faible



0.1	0	0
0.1-x	x	x

$$\text{pK}_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4.75$$

$$\text{pK}_b \text{ CH}_3\text{COO}^- = 14 - 4.75 = 9.25 = -\log K_b$$

$$K_b = 10^{-9.25} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{x^2}{0.1 - x} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = 5.6 \cdot 10^{-10}$$

$x = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$: concentration de OH^- , pOH 5.1

pH = 8.87 **SOLUTION BASIQUE**

$$x = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ M} \ll 0.1$$

$$0.1 - x \approx 0.1$$

Simplification justifiée

QUESTION

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

1)acide

2)neutre

3)basique

QUESTION

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

1)acide

$$\text{pK}_a (\text{NH}_4^+) = 9.25$$

2)neutre

3)basique

Sels dans l'eau

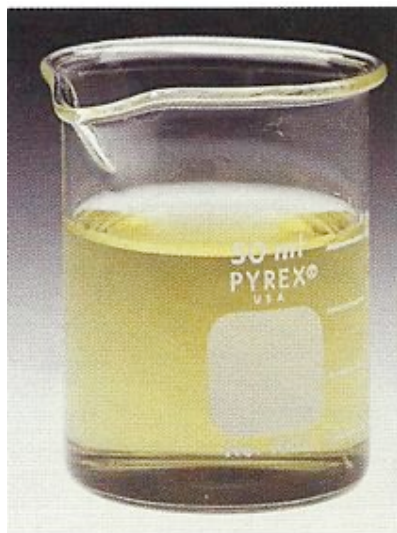
La dissolution de certains sels peut changer le pH d'une solution:

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

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

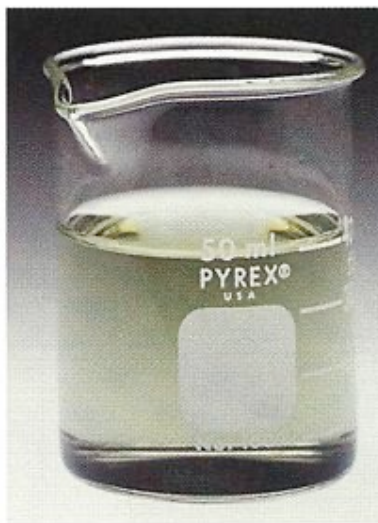
chlorure de ammonium $\text{NH}_4\text{Cl(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^{\text{-}}(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$ $\text{pH} < 7$

Solutions de trois composés ioniques avec indicateur bromothymol:



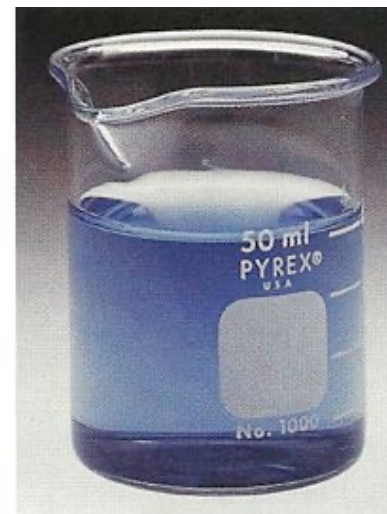
$\text{NH}_4\text{Cl(aq)}$

$\text{pH} < 7$



NaCl(aq)

$\text{pH} = 7$



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

$\text{pH} > 7$

Solution tampon

Définition : une solution tampon est une solution dont le pH résiste à l'addition de petites quantités d'ions OH^- ou H_3O^+

Une solution tampon contient une source et un drain de protons (HA et A^-)
Elle est formée d'un acide faible et de sa base (faible) conjuguée
(ou d'une base faible et de son acide (faible) conjugué)

Son pH est approximativement donné par l'équation de Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} \cong \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

C_b et C_a sont les concentrations initiales (connues) de la solution
Elles sont pratiquement égales aux concentrations à l'équilibre
 $x \ll C_a, C_b$

Domaine de validité de la simplification:

$$\text{pK}_a - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_a + 1$$

Pouvoir tampon (source et drain de H^+)

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

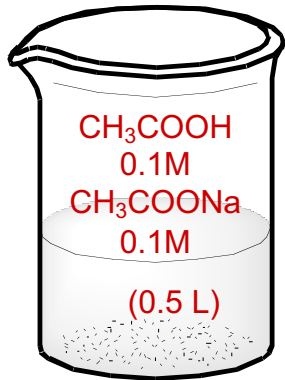
Exemple de solution tampon



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

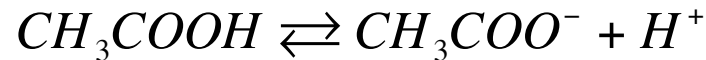
Calcul du pH d'une solution tampon-1



Avant l'addition de NaOH



dissolution complète
donne 0.1 M CH₃COO⁻



calcul du pH de la
solution tampon
Avant l'addition de NaOH

Initial:	0.1 M	0.1 M	0
Equilibre:	0.1-x	0.1+x	x

$$pH = pK_a + \log \frac{0.1}{0.1} = 4.75$$

+0.5 l de 0.01 M NaOH(aq)

1. Dilution:

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = 0.05 \text{ M}$$

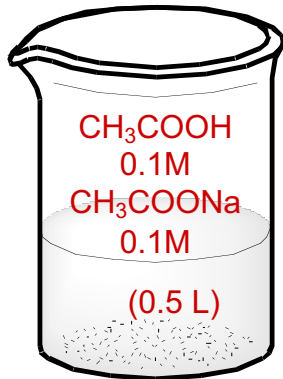
$$[OH^-] \text{ (de NaOH)} = 0.005 \text{ M}$$

2. Réaction acido-basique $CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$

initial	0.05	0.005	0.05
final	0.05-0.005	0	0.05 + 0.005

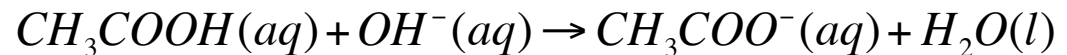
Calcul du pH d'une solution tampon-2

+0.5 l de 0.01 M NaOH(aq)



1. Dilution: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.05 \text{ M}$
 $[\text{OH}^-] \text{ (de NaOH)} = 0.005 \text{ M}$

2. Réaction acido-basique



initial	0.05	0.005	0.05
final	0.05-0.005	0	0.05 + 0.005

3. bilan: il reste du CH₃COOH et du CH₃COO⁻: solution tampon

4. Calcul pH avec les nouvelles concentrations

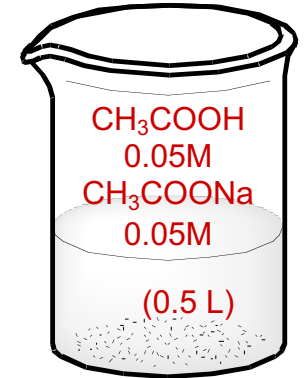
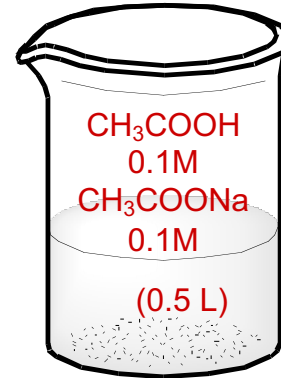
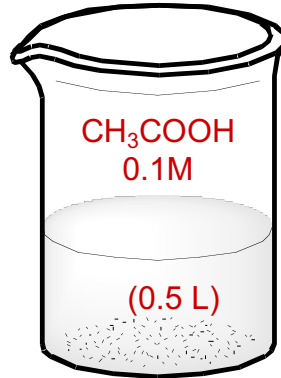
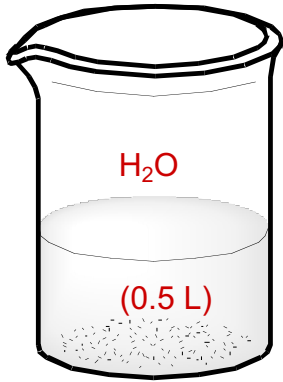
$$pH = pK_a + \log \frac{0.055}{0.045} = 4.83$$

$$\Delta pH = 0.08$$

Calcul du pH d'une solution tampon

Expérience : solutions tampons

À chaque béccher on ajoute 0.5 L de NaOH 0.01M



pH	7	2.9	4.75	4.75
pH	11.7	3.8	4.84	4.93
ΔpH	4.7	0.9	0.09	0.18

Équation
Henderson
Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 4.74 + \log\left(\frac{0.055}{0.045}\right)$$

$$\log\left(\frac{0.03}{0.02}\right) = 0.18$$

↙
0.09

Solutions tampons

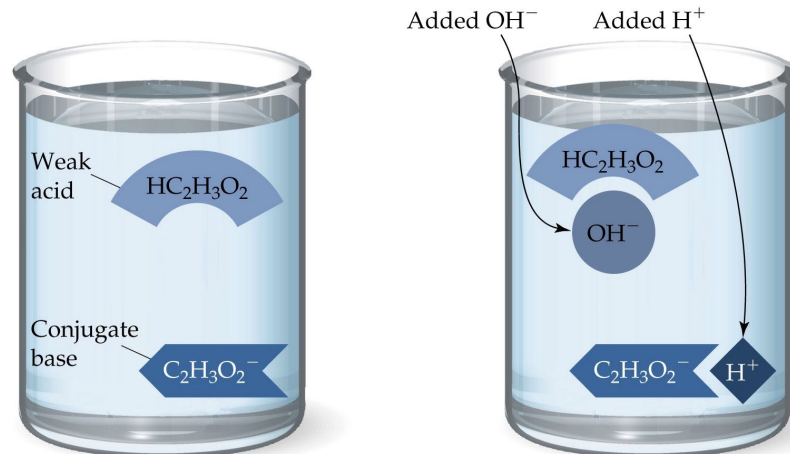
Un couple acide / base conjugué ne permet pas de préparer des solutions tampons de n'importe quel pH. L'effet tampon est maximum pour $\text{pH} = \text{pK}_a$.

pH du tampon désiré	Acide / base conjuguée	pK_a
4.7 ± 0.2 (± 1)	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	4.76
7.2 ± 0.2	$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	7.21
12.3 ± 0.2	$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$	12.32
10.4 ± 0.2	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	10.33

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

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Dans une solution tampons le pH est stabilisé, parce qu'il y a présence d'une source de protons (l'acide faible) et un drain de protons (la base conjuguée).



QUESTION

Quelle quantité de CH_3COONa doit-on 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)

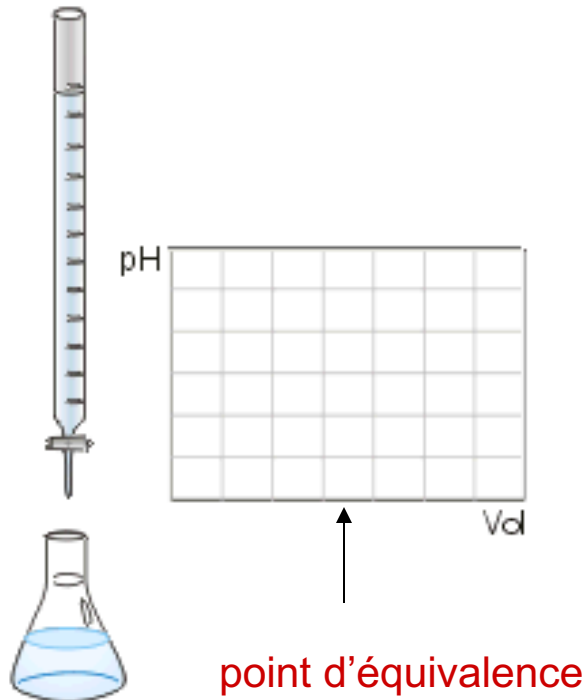
$$\text{pKa} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.75$$

- 1) 10^{-2} M CH_3COONa
- 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'équivalents
d'acide présent au départ

Titration d'un acide fort par une base forte

On trace $\text{pH} = f(x)$: courbe de titrage

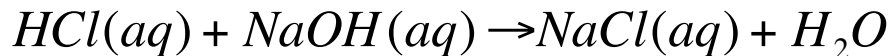
n : nombre d'équivalents de base ajoutés, n_0 : nombre d'équivalents d'acide à titrer

Neutralisation $\longrightarrow n / n_0 = x = 1$ Point d'équivalence

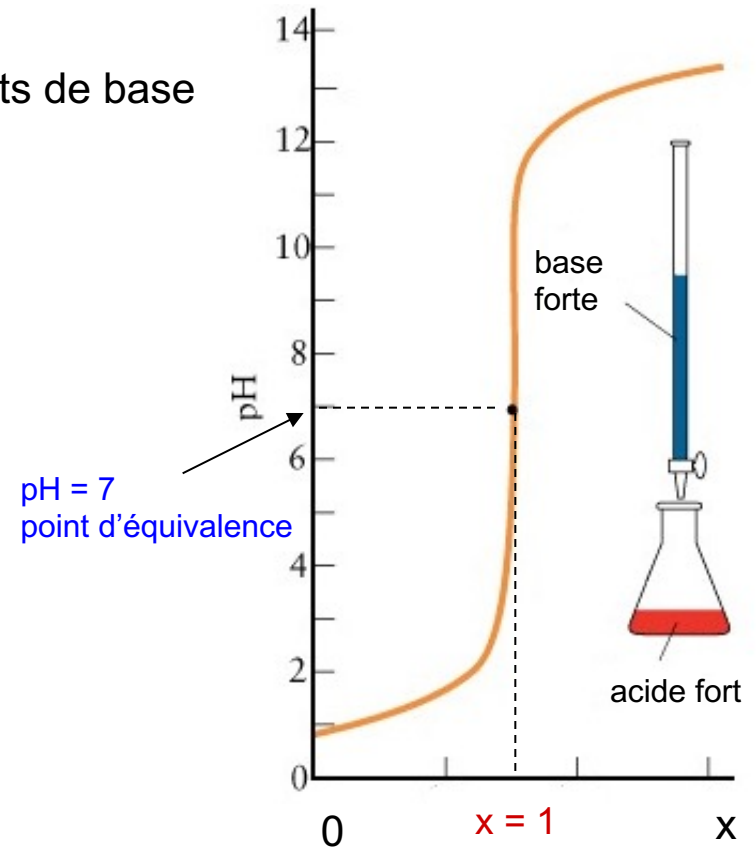
c_0 : concentration initiale d'acide (pour HCl: $n_0=c_0$)

c : concentration restante après ajout de n équivalents de base

$$c = c_0(1-x) \text{ pour } x \leq 1$$

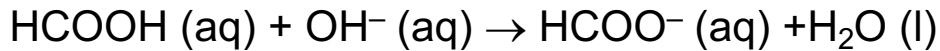


- (1) Pour $0 < x < 1$: excès d'acide, $\text{pH} = -\log(c)$
ou encore $\text{pH} = -\log\{c_0(1-x)\}$
- (2) Pour $x = 1$: $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$
donc $\text{pH} = 7$
- (3) Pour $x > 1$, il y a un excès de base ajoutée de concentration $c' = c_0(x-1)$
 $\text{pOH} = -\log\{c'\} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log\{c_0(x-1)\}$



Titration d'un acide faible par une base forte

Ex : titrage de HCOOH par NaOH



Au point d'équivalence, l'acide faible en solution est épuisé et il ne reste que sa base conjuguée.

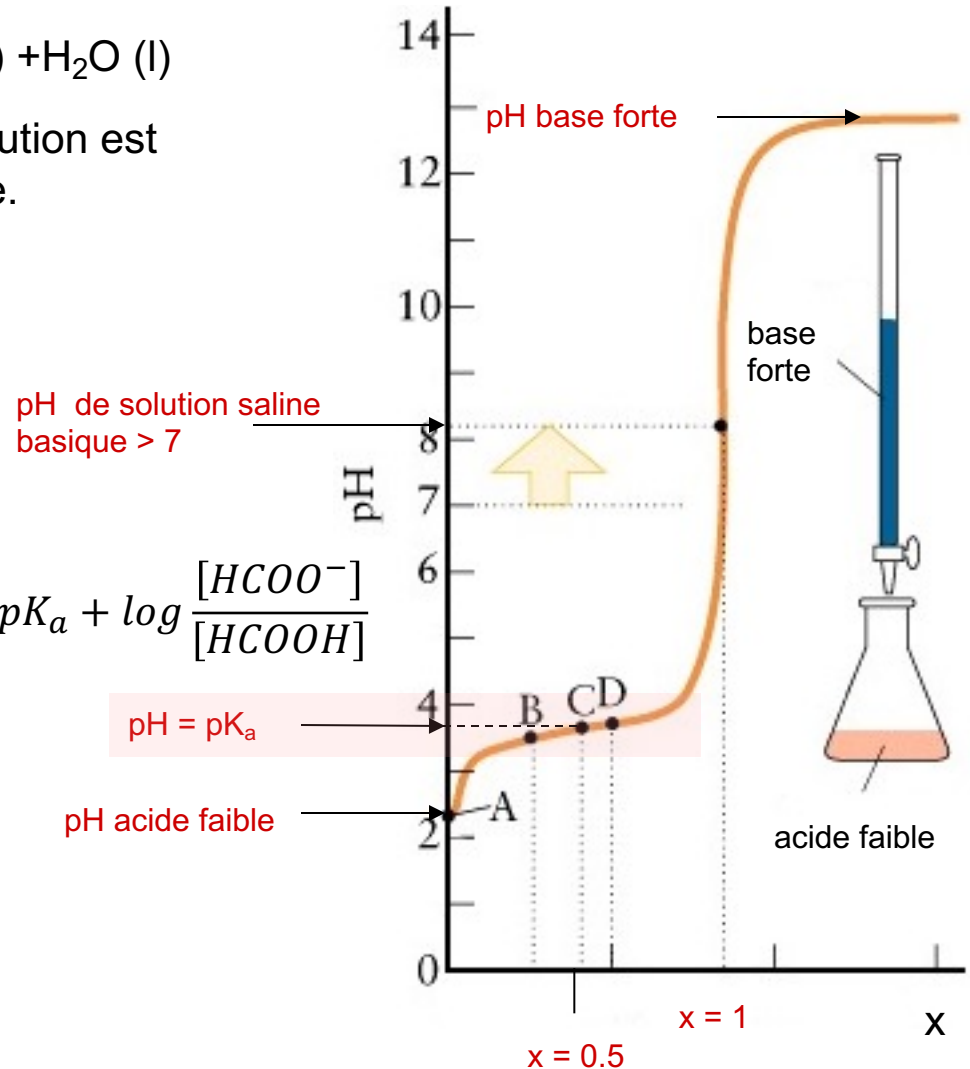
HCOO⁻ est un ion basique, qui donne un pH > 7 au point d'équivalence.

région tampon:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

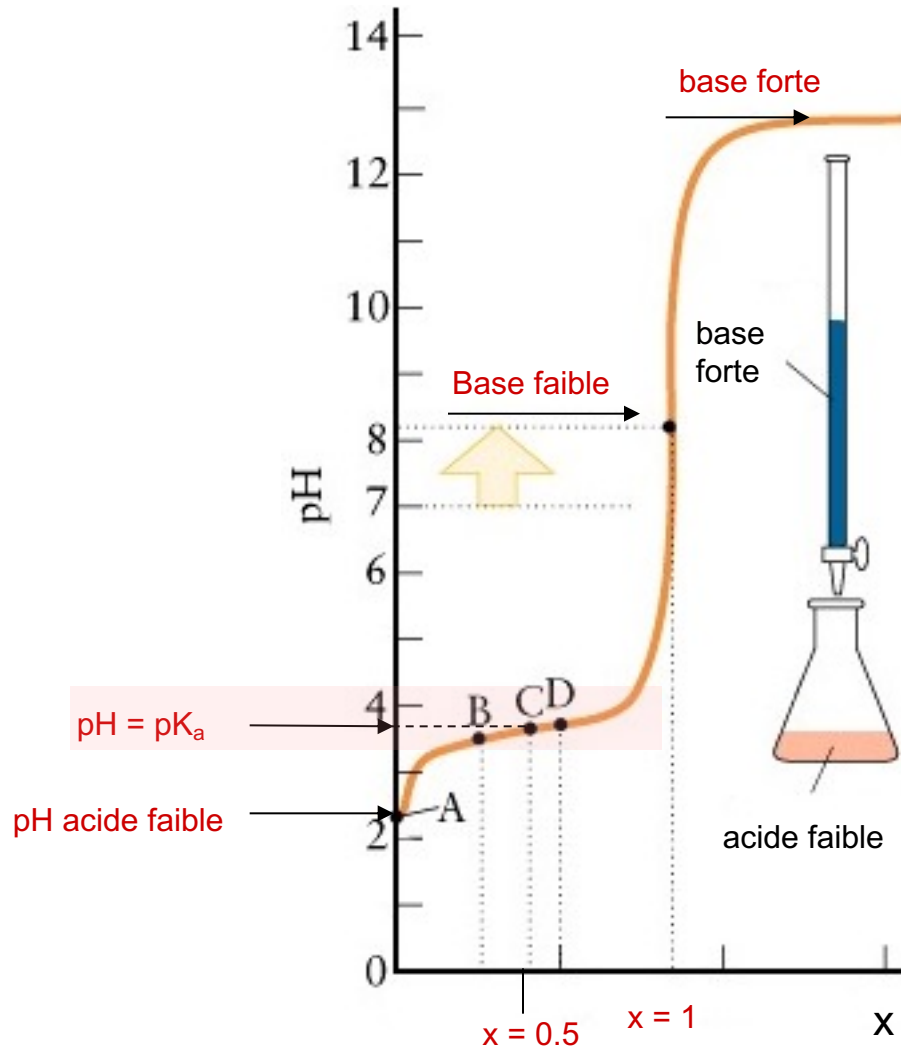
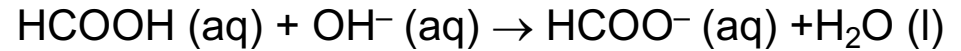
Au point de demi-équivalence:

$$\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1 \quad \text{pH} = \text{p}K_a$$



Titration d'un acide faible par une base forte

Ex : titrage de HCOOH par NaOH



solution tampon:

$$\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$$

$$0.1 < \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} < 10$$

Nombre d'équivalent NaOH

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 trois protons

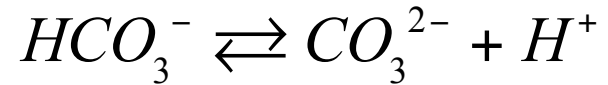
Les bases de Brønsted qui **peuvent capter plus d'un proton** sont appelées **bases polyprotiques**.

Ex : CO_3^{2-} peut capter 2 protons; PO_4^{3-} peut capter trois protons

Chaque étape de l'ionisation possède sa **propre constante d'équilibre**.

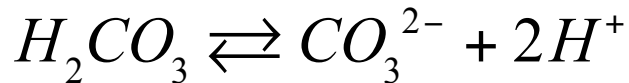


$$K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]}$$



$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]}$$

Equation d'ionisation totale



Constante d'acidité globale

$$K_a = K_1 \cdot K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[H_2CO_3]}$$

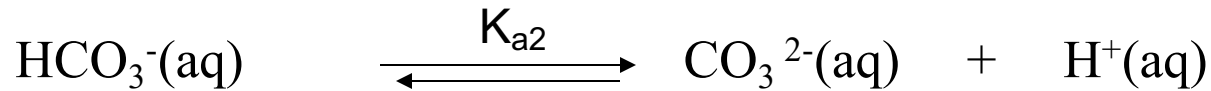
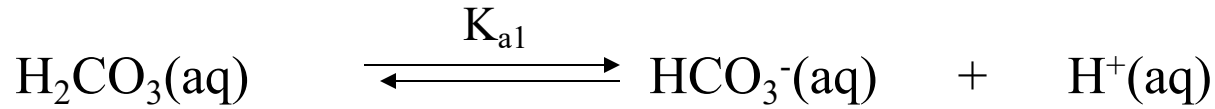
K_2 est toujours inférieur à K_1 et ainsi de suite.

pK_a d'acides polyprotiques

Acide	pK_1	pK_2	pK_3
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	3.22	4.82	
acide carbonique H_2CO_3	6.37	10.33	
acide sulfhydrique H_2S	6.89	14.15	

Acides Polyprotiques

(Acide diprotique: Ac. carbonique)



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.2 \cdot 10^{-7} \quad (\text{p}K_{a1} = 6.38)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.8 \cdot 10^{-11} \quad (\text{p}K_{a2} = 10.32)$$

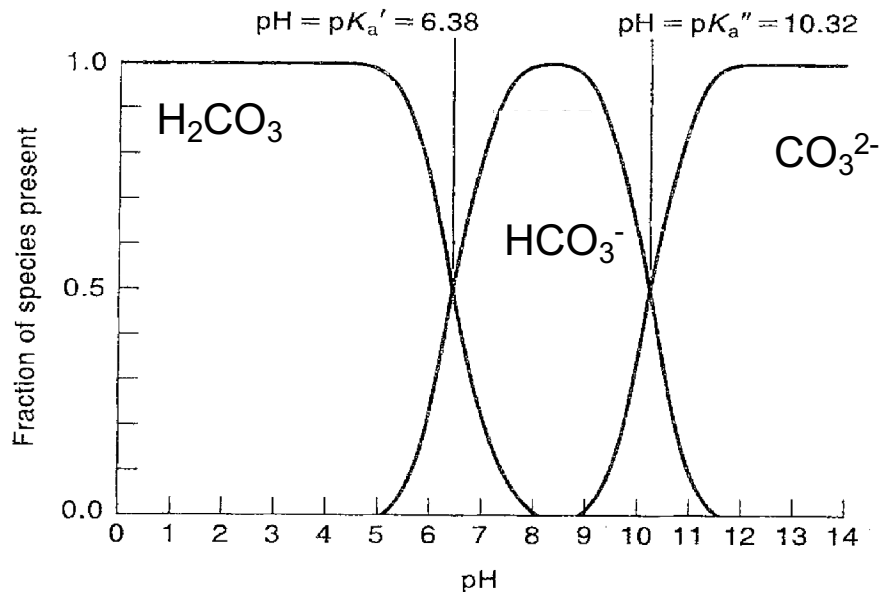
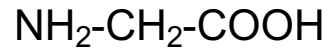


Diagramme de distribution du système: acide carbonique en fonction du pH

2 systèmes tampon

Question

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



pKa COOH: 4.7
pKa RNH_3^+ : 9

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