

Acides et bases

1. Équilibres chimiques

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

2. Traitement quantitatif

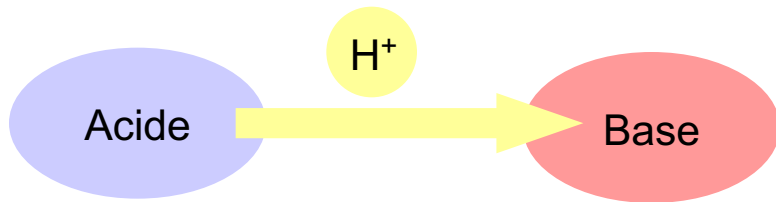
- pH d'une solution d'acide fort
- pH d'une solution d'acide faible
- pOH d'une solution basique
- pH d'un sel dans l'eau

3. Solution tampon

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

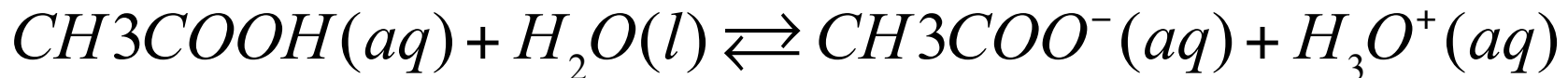
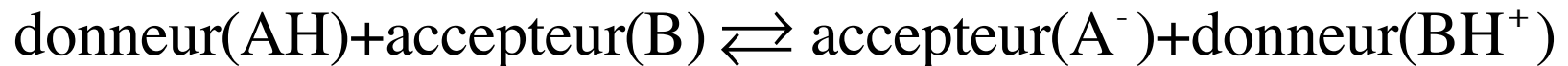
Acide  donneur de protons $HA \rightarrow A^- + H^+$

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

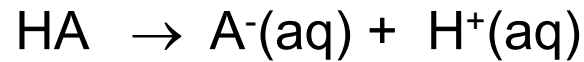


Il n'existe plus de référence à l'eau comme solvant. La définition de Brønsted-Lowry s'applique donc aussi dans les milieux non aqueux.

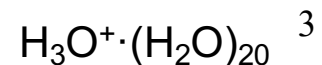
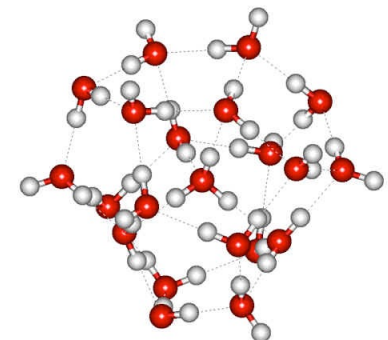
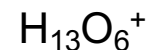
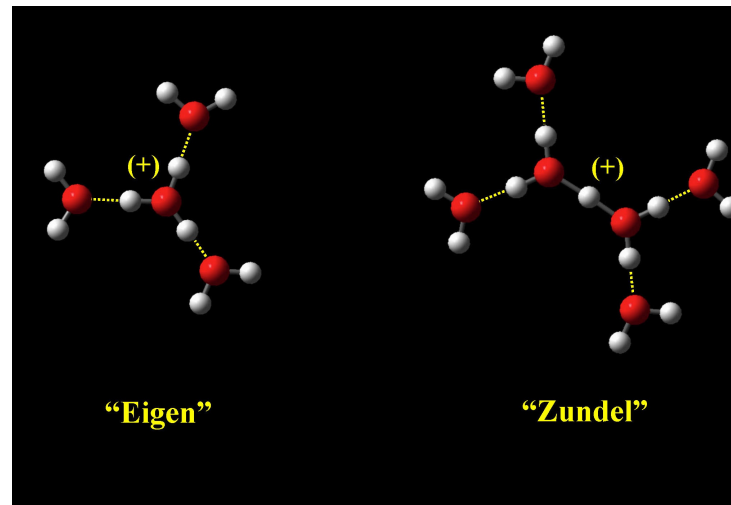
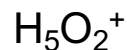
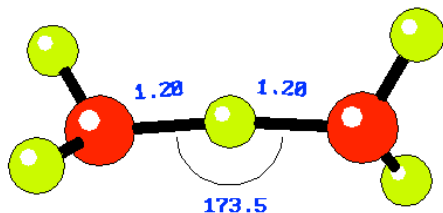
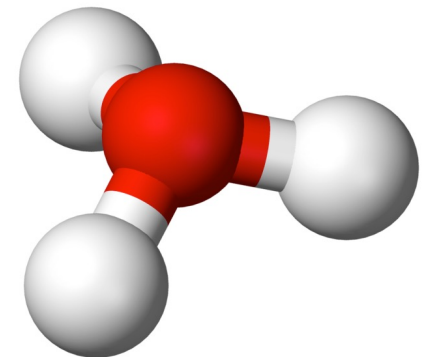
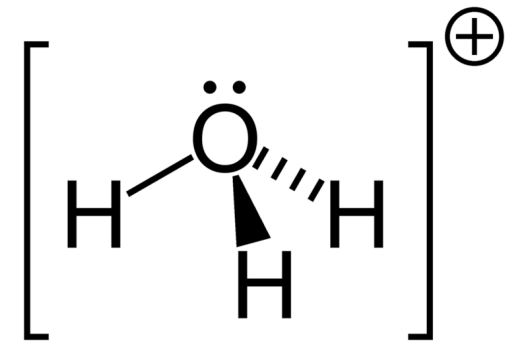
Une réaction acide/base est une réaction d'échange de protons entre deux couples donneur/accepteur.



Solution aqueuse de H^+



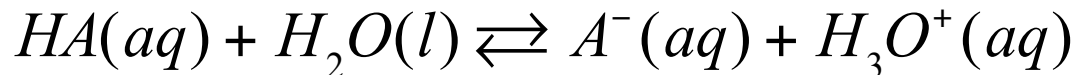
Les chimistes utilisent $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ d'une façon interchangeable. En réalité, le proton hydraté peut être lié à d'autres molécules H_2O par des ponts d'hydrogène, en forme d'agrégats $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$



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 :

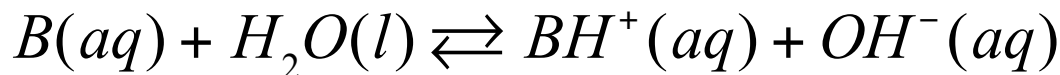
constante
d'acidité (HA / A^-)

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

$$pK_a = -\log K_a$$

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

Pour une base B en solution aqueuse:



constante de
basicité (B / BH^+)

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

$$pK_b = -\log K_b$$

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 |



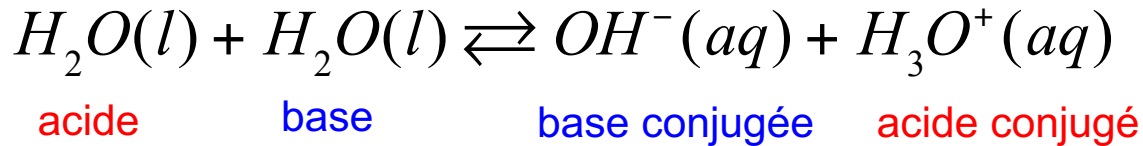
Acide fort: $K_a > 1$, $pK_a < 0$

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:



$$K_e = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-) \cong [H_3O^+] \cdot [OH^-] \cdot 1M^{-2} \cong 10^{-14}$$

(activité de l'eau ~ 1; liquide pur)

produit ionique de l'eau

$$pK_e = -\log K_e = 14.0$$

à T = 25° C

Dans l'eau pure à 25 ° C:

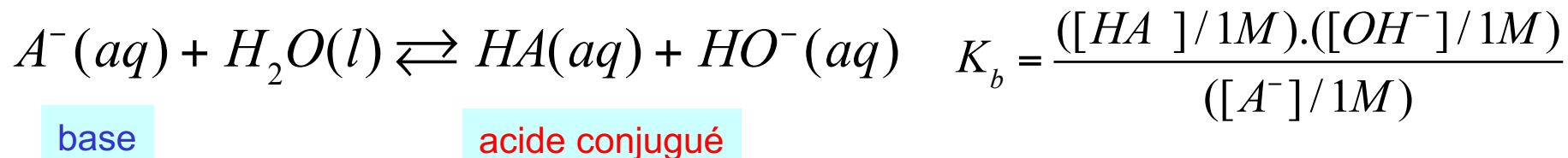
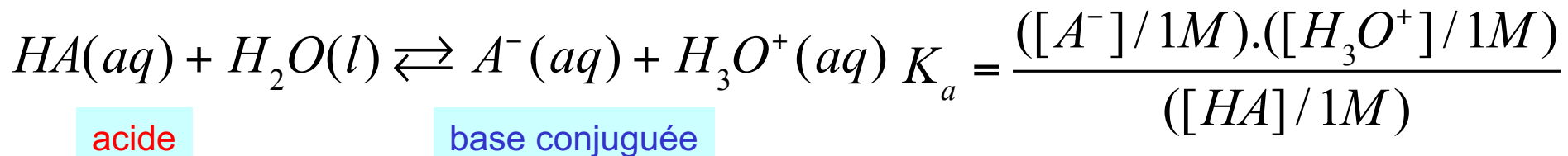
$$[H_3O^+] = [OH^-] \cong 10^{-7} M$$

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:



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

$$\longrightarrow K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+]}{1M} \cdot \frac{[HO^-]}{1M} = K_e = 10^{-14} \quad \text{à } T = 25^\circ \text{ C}$$

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

$$pK_a + pK_b = 14$$

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

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

Acides forts

Bases très faibles
Basicité négligeable

Acides faibles

Bases faibles

Acides très faibles
(acidité négligeable)

Bases fortes
(KOH, NaOH)

| | ACID | BASE | |
|----------------------------------|-------------------|---|---|
| 100% ionized in H ₂ O | Strong | HCl | Cl ⁻ |
| | | 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⁻ |
| | | 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⁻ |
| | | H ₂ | H ⁻ |
| | | CH ₄ | CH ₃ ⁻ |
| | | | 100% protonated in H ₂ O |
| | | | Strong |
| | | | Base strength increases ↓ |

L'échelle des pH

Acidité

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

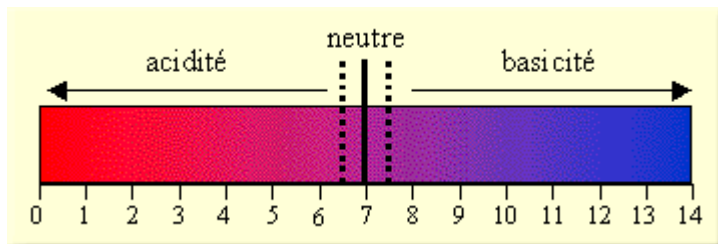
pour des concentrations faibles

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

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

Solution acide : $\text{pH} < 7$

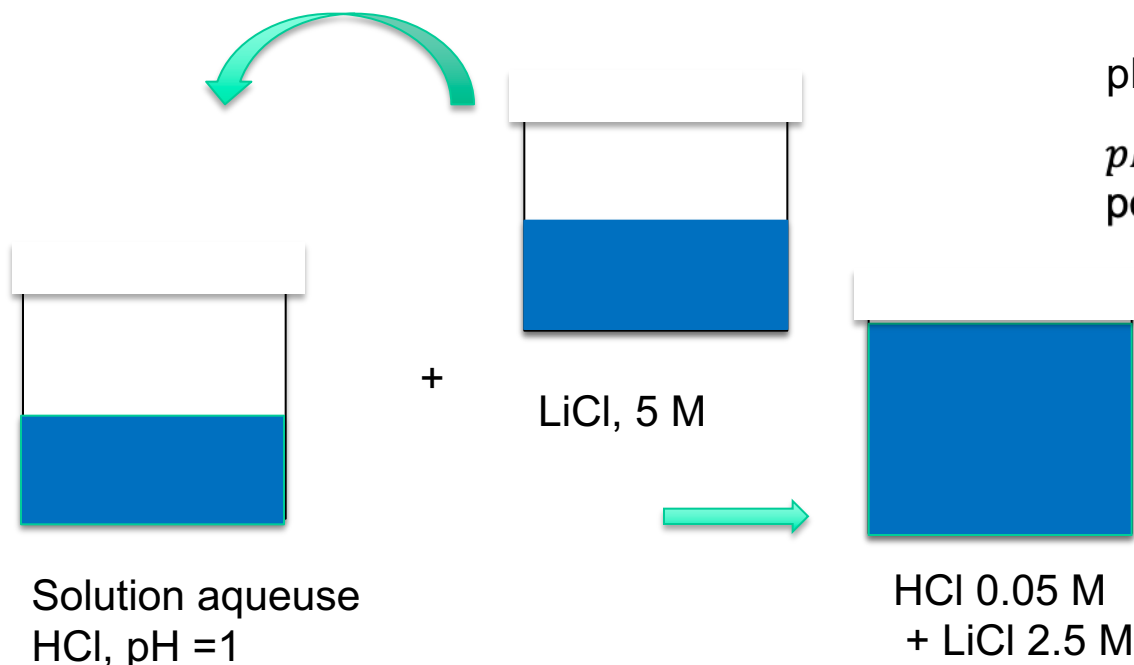
Solution basique : $\text{pH} > 7$

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

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

Pour une solution aqueuse, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

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 |

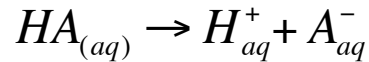
Traitement quantitatif réduit pour une catégorie de problèmes

- 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

Remarque: pour alléger la notation, nous allons travailler avec les concentrations au lieu des activités pour les solutés. L'activité du solvant (généralement H_2O) est égale à un pour les solutions diluées.

pH d'une solution d'un acide fort

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



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

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

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

$$pK_a < 0$$

Exemples:

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

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

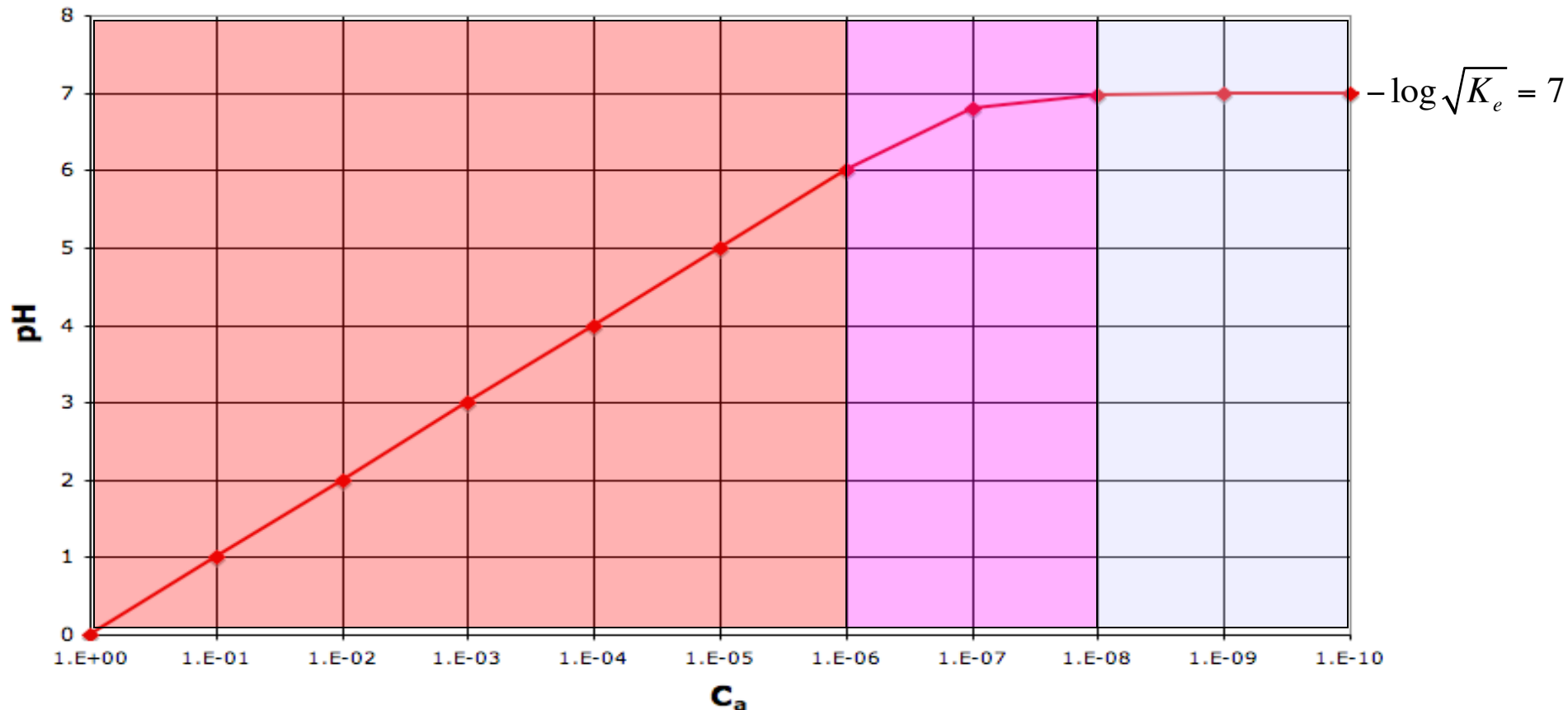
$$~~10^{-8} \text{ M HCl} = -\log(10^{-8}) = 8.00~~ \quad \text{FAUX}$$

pH d'une solution d'un acide fort

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

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

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



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

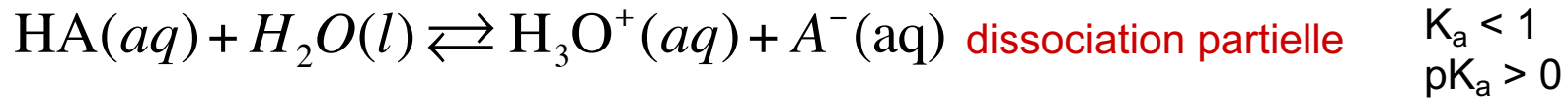
QUESTION

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'un acide faible

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



Exemple: c_a M solution de HA:

CH_3COOH : $pK_a = 4.75$ dissociation

| Tableau de concentrations: | HA | H_3O^+ | A^- |
|------------------------------|-----------|----------|-------|
| Concentration initiale | c_a | 0 | 0 |
| Variation des concentrations | -x | +x | +x |
| Concentration finale | $c_a - x$ | x | x |

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

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

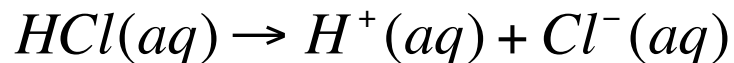
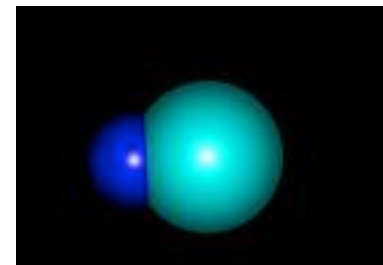
pour $c_a \gg x$:
$$x = \sqrt{K_a c_a}$$

Si $x < 0.05 C_a$

Exemples: acide fort et faible

Acide fort: acide chlorhydrique (HCl)

$$K_a = 10^8$$

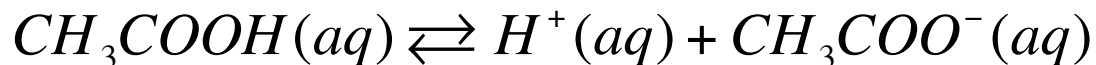
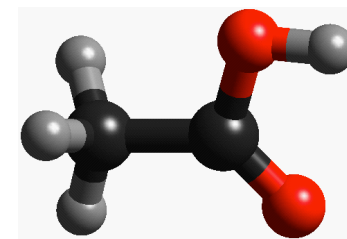


0.6 M HCl(aq): pH = ?

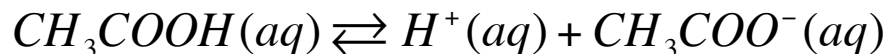
Acide fort: $[H^+] = 0.6 \text{ M}$ $pH = -\log a_{H^+} = -\log [H^+]/1M = 0.22$

Acide faible: acide acétique (vinaigre)

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



0.6 M $CH_3COOH(aq)$ pH = ?



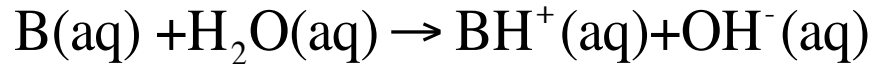
| | | | |
|----------|-----------|---|---|
| Initial: | 0.6 M | 0 | 0 |
| Equil: | (0.6 - x) | x | x |

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

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

pH d'une solution de base forte

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 : $pOH = -\log(0.1) = 1.00$

$$pH = 14 - pOH = 13$$

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

$$pH = 14 - pOH = 11$$

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

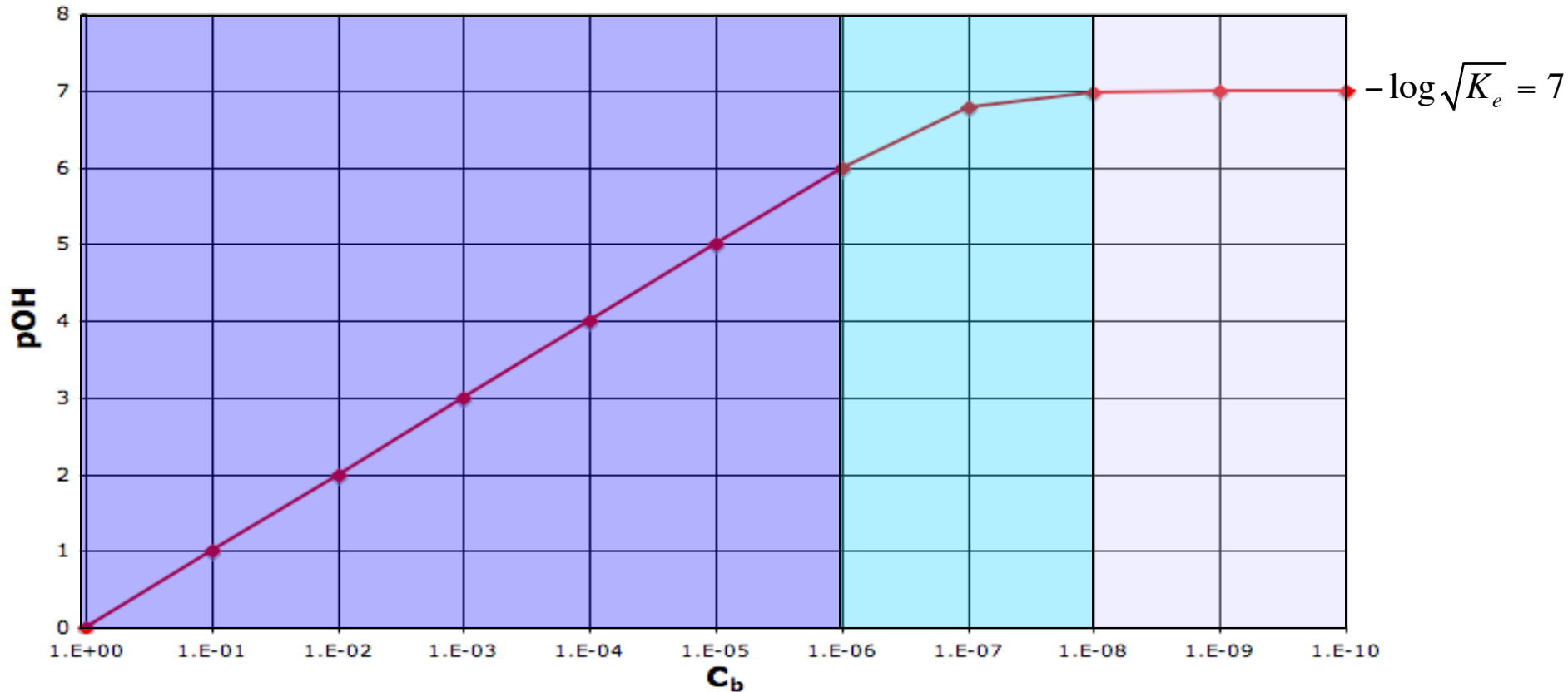
$$pH = 14 - pOH = 6 ?$$

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

pOH d'une solution de base forte

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

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



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

pOH d'une solution de base faible

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

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

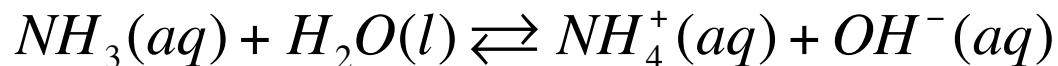
pour $c_b \gg x$: $x = \sqrt{K_b c_b}$

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

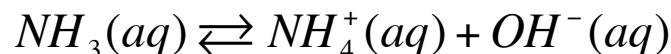
Exemple: base faible

base faible: ammoniacque (NH_3)

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



0.6 M $\text{NH}_3(aq)$ 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
 $x = 3.25 \cdot 10^{-3} < 5 \% \text{ Ci } (0.6 \text{ M})$
La simplification est acceptée

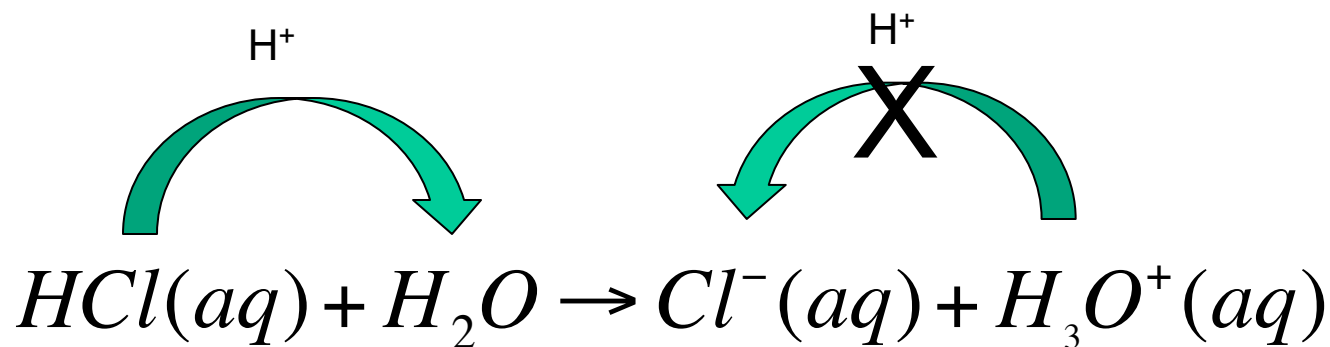
Sels dans l'eau

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 |



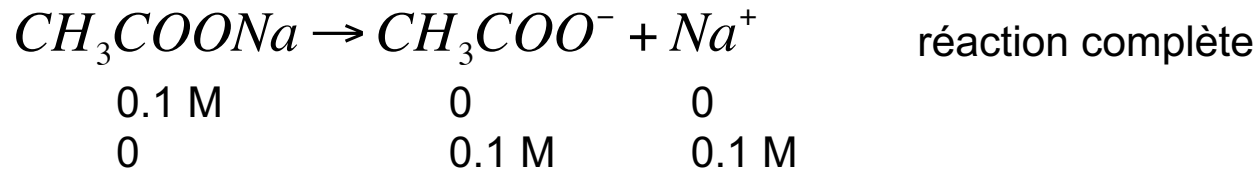
Cl⁻ : base conjuguée d'un acide fort
Aucune influence sur les calculs de pH

De même, les cations des groupes 1 et 2: Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺...
ne sont pas impliqués dans les calculs de pH

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

CH_3COO^- : base faible (base conjuguée d'un acide faible): $pH > 7$

3. le pH résultant de la dissolution du sel CH_3COONa (0.1 M) dans l'eau revient à calculer le pH d'une base faible CH_3COO^- (0.1 M) dans l'eau

Sels dans l'eau

3:le 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 |

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

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = 8.87 \text{ SOLUTION BASIQUE}$$

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

$$0.1 - x \approx 0.1$$

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

$$\text{pK}_a (\text{NH}_4^+, \text{NH}_3) = 9.25$$

2)neutre

3)basique

Sels dans l'eau

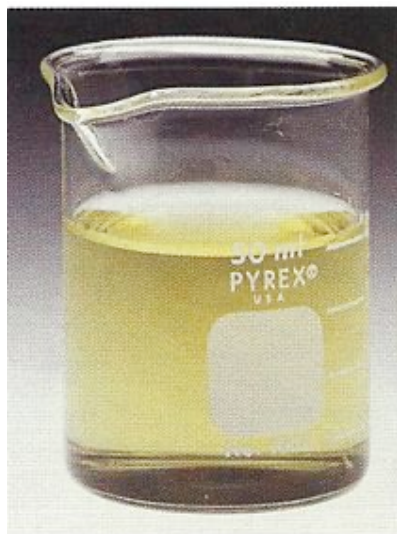
La dissolution de certains sels peut changer le pH d'une solution:

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

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

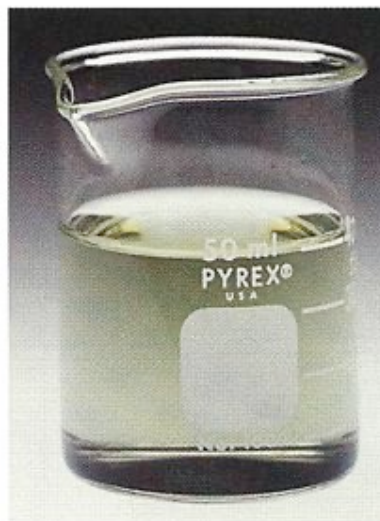
chlorure de ammonium $\text{NH}_4\text{Cl(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^-\text{(aq)} + \text{NH}_4^+\text{(aq)}$ $\text{pH} < 7$

Solutions de trois composés ioniques avec indicateur bromothymol:



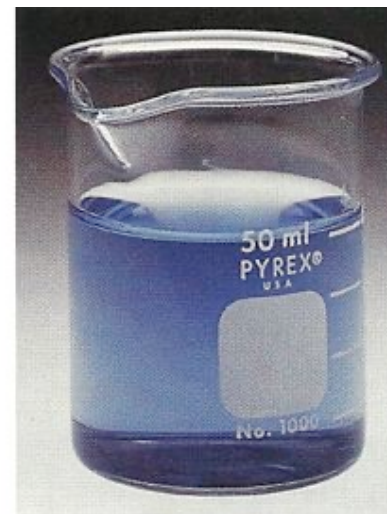
$\text{NH}_4\text{Cl(aq)}$

$\text{pH} < 7$



NaCl(aq)

$\text{pH} = 7$



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

$\text{pH} > 7$

Question

Quel est le pH d'une solution de 10^{-8} M HCl dans l'eau

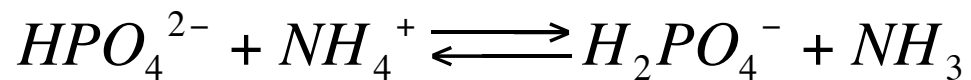
1)pH = 8

2)pH < 7

3)pH > 7

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

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 donné par l'équation de Henderson-Hasselbalch

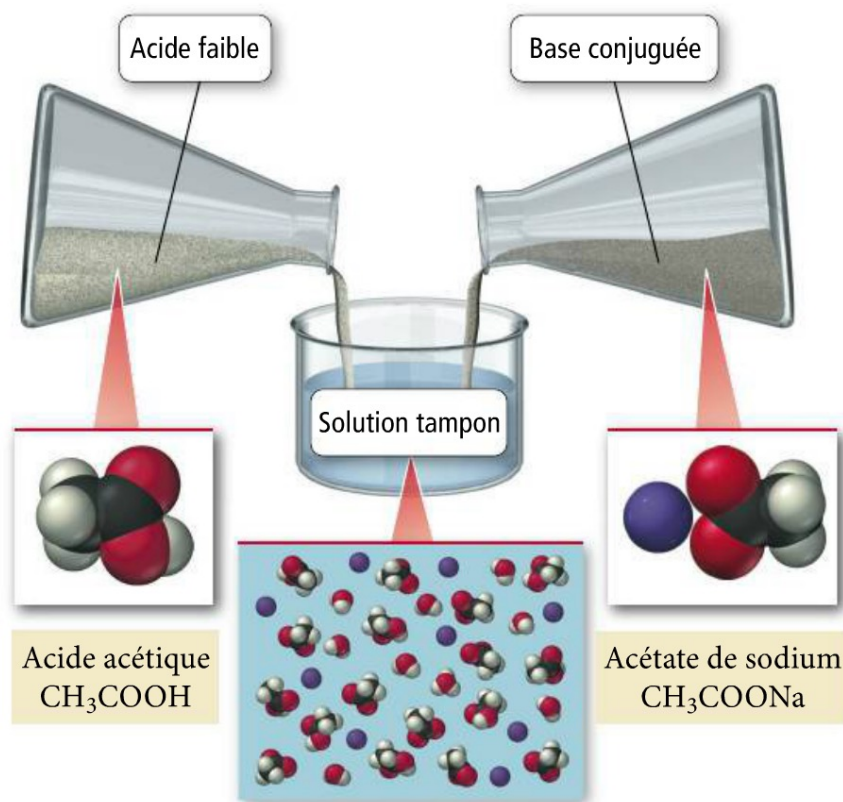
$$\text{pH} \cong \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

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

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

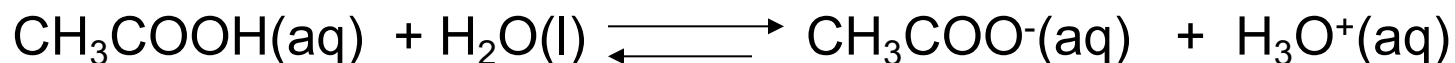
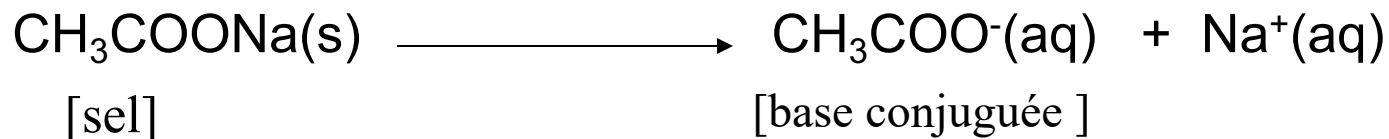


Quantités importantes,
(typiquement 10 – 100 mM)
et similaires d'un acide faible
et de sa base conjuguée

CH_3COONa : sel qui se dissout complètement dans l'eau

Solution tampon

Acide/sel: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$



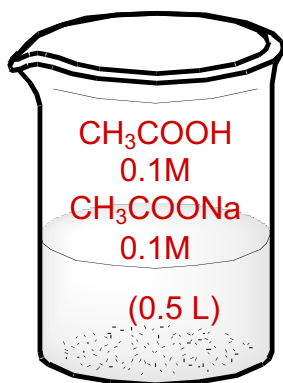
| | | | |
|--------|-----------|-----------|---|
| Init. | C_a | C_b | 0 |
| Modif. | -x | x | x |
| Equil. | $C_a - x$ | $C_b + x$ | x |

*Pour $x \ll C_a, C_b$; x peut être négligé dans l'expression de la constante d'équilibre

$$K_a = \frac{x \cdot (C_b + x)}{(C_a - x)} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx K_a \frac{C_a}{C_b} \Rightarrow \text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

(Equation de Henderson-Hasselbalch)

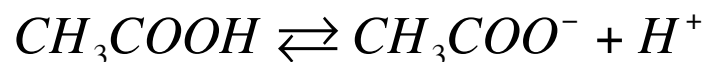
Calcul du pH d'une solution tampon-1



Avant l'addition de NaOH



dissolution complète
donne 0.1 M CH_3COO^-



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:

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

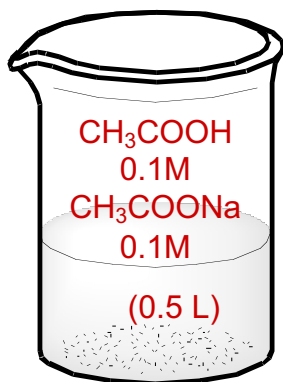
$$[OH^-] \text{ (de NaOH)} = 0.005 \text{ M}$$

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 |

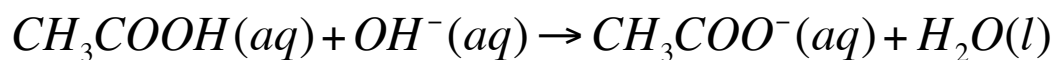
Calcul du pH d'une solution tampon-2

+0.5 l de 0.01 M NaOH(aq)



1. Dilution: $[CH_3COOH]=[CH_3COO^-]=0.05\text{ M}$
 $[OH^-]\text{ (de NaOH)} = 0.005\text{ M}$

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 CH_3COOH et du CH_3COO^- : solution tampon

4. Calcul pH avec les nouvelles concentrations

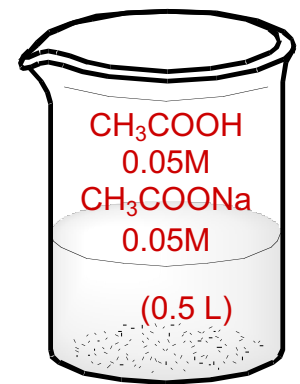
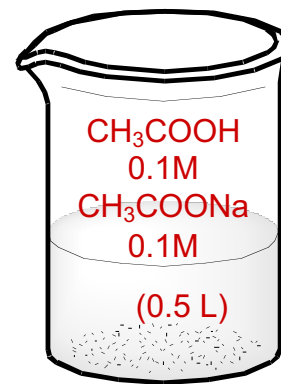
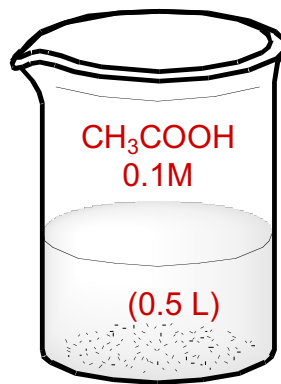
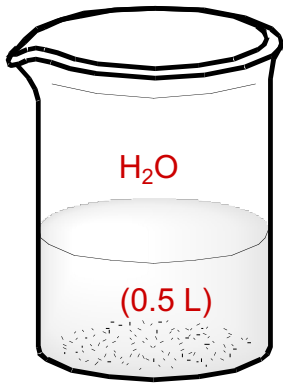
$$pH = pK_a + \log \frac{0.055}{0.045} = 4.83$$

$$\Delta pH = 0.08$$

Calcul du pH d'une solution tampon

Expérience : solutions tampons

À chaque b cher 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 |

 quation
Henderson
Hasselbalch:

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

↓
0.09

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

Solutions tampons

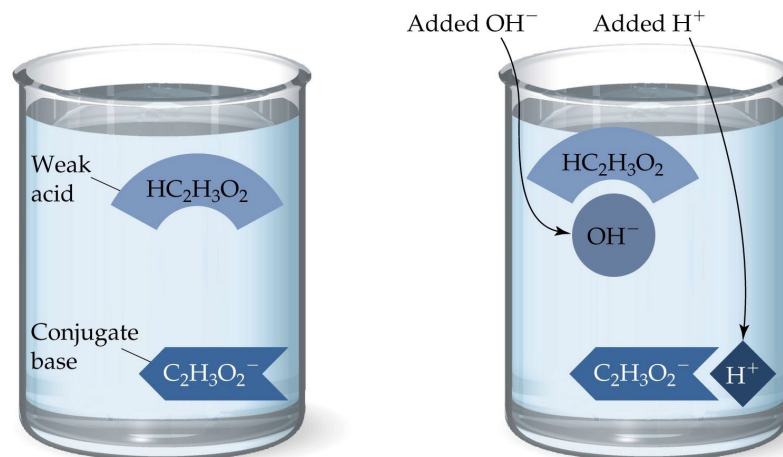
Un couple acide / base conjugué ne permet pas de préparer des solutions tampons de n'importe quel pH. L'effet tampon est maximum pour $\text{pH} = \text{pK}_a$.

| 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 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)

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

- 1) 10^{-2} M CH_3COONa
- 2) 10^{-1} M CH_3COONa
- 3) 10^{-3} M CH_3COONa

Titration d'un acide fort par une base forte

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

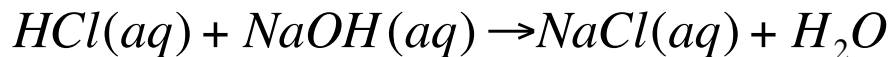
n : nombre d'équivalents de base ajoutés, n_0 : nombre d'équivalents d'acide à titrer

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

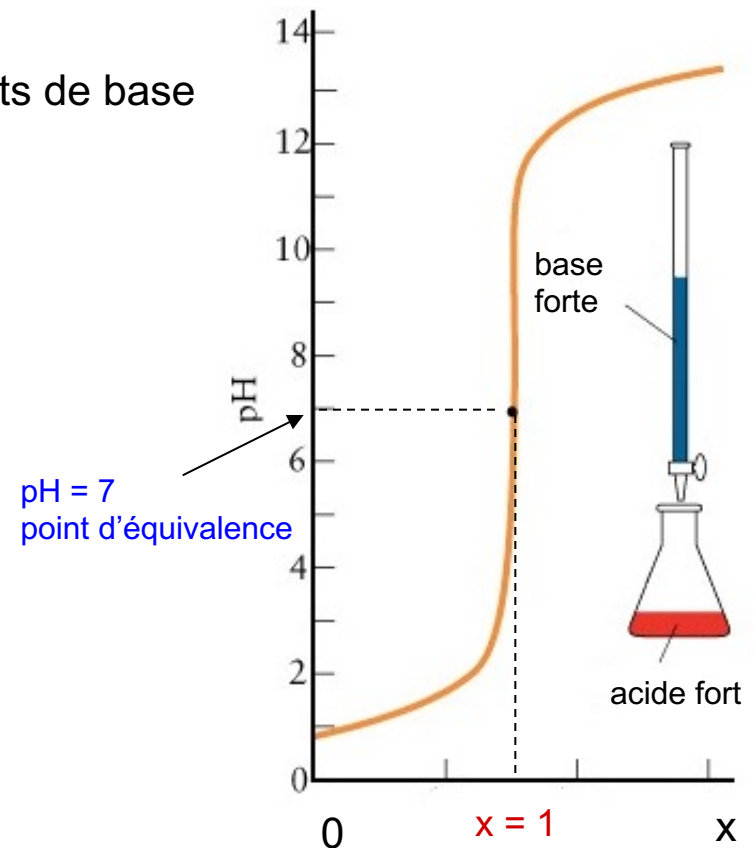
c_0 : concentration initiale d'acide (pour HCl: $n_0 = c_0$)

c : concentration restante après ajout de n équivalents de base

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

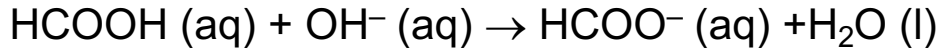


- (1) Pour $0 < x < 1$: excès d'acide, $\text{pH} = -\log(c)$
ou encore $\text{pH} = -\log \{c_0(1-x)\}$
- (2) Pour $x = 1$: $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$
donc $\text{pH} = 7$
- (3) Pour $x > 1$, il y a un excès de base ajoutée de concentration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



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.

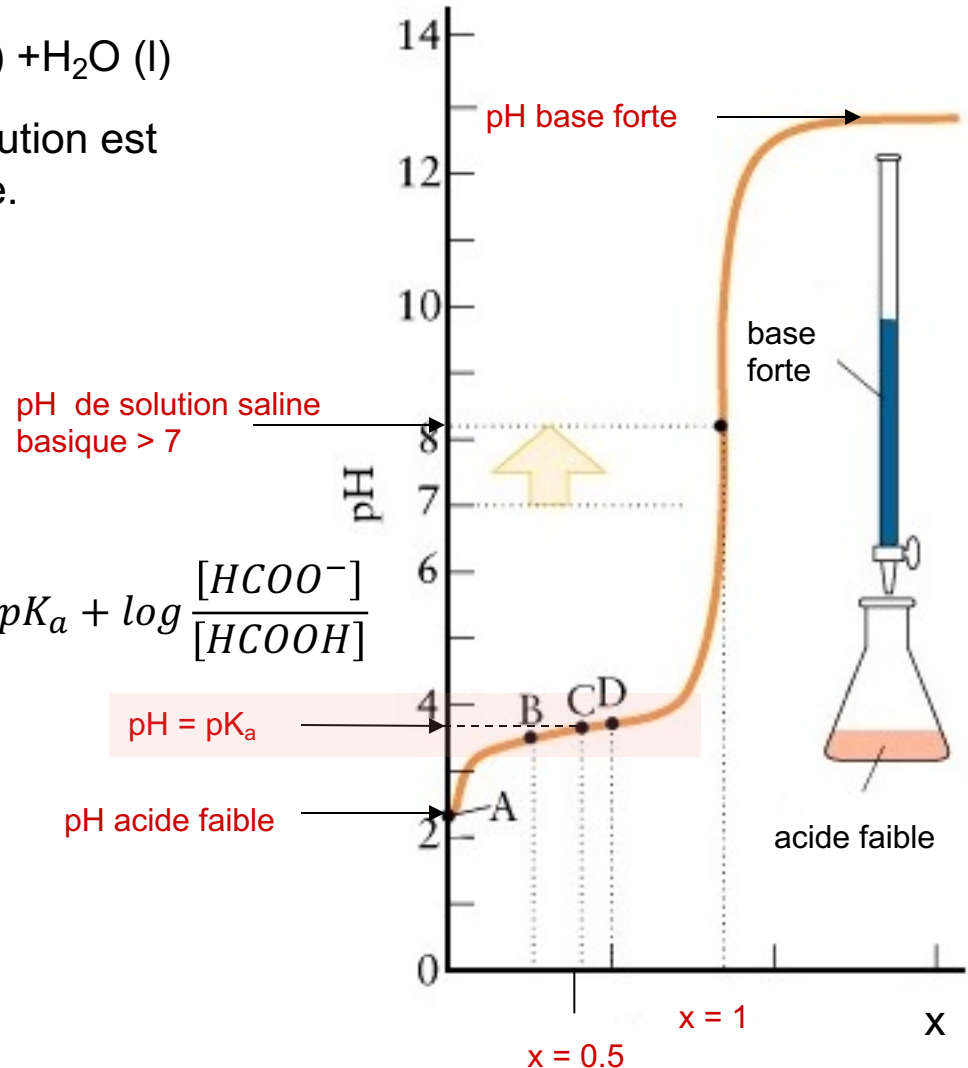
HCOO⁻ est un ion basique, qui donne un pH > 7 au point d'équivalence.

région tampon:

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

Au point de demi-équivalence:

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



Titrage d'un acide faible par une base forte

Ex : titrage de HCOOH par NaOH

