

# Acides et bases

## 1. Équilibres chimiques

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

## 2. Traitement quantitatif

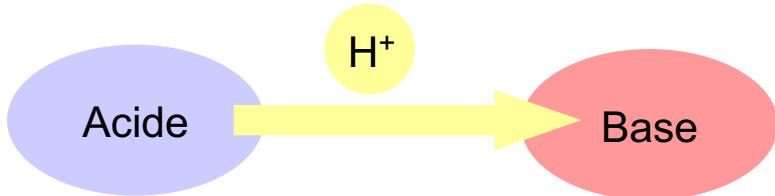
- pH d'une solution d' acide fort
- pH d'une solution d' acide faible
- pOH d'une solution basique
- pH d'un sel dans l'eau

## 3. Solution tampon

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

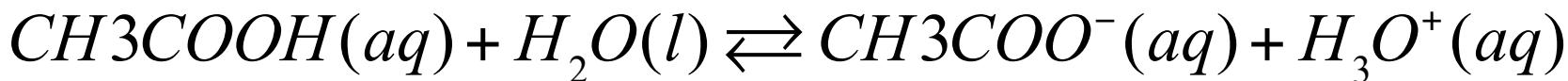
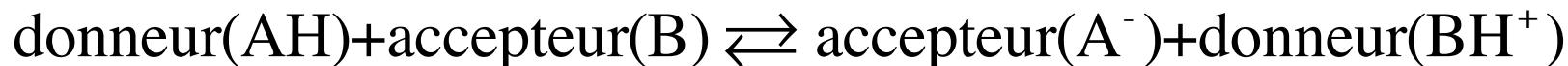
Acide  donneur de protons  $HA \rightarrow A^- + H^+$

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



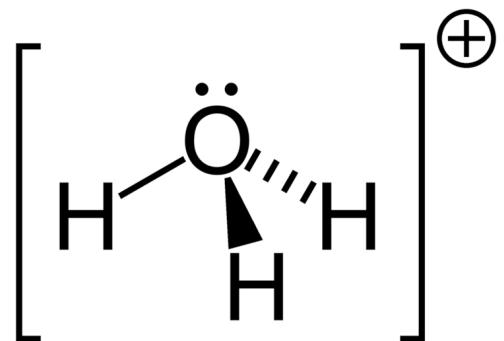
Il n'existe plus de référence à l'eau comme solvant. La définition de Brønsted-Lowry s'applique donc aussi dans les milieux non aqueux.

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

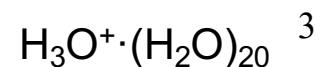
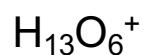
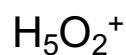
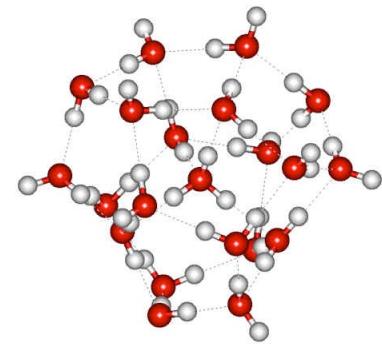
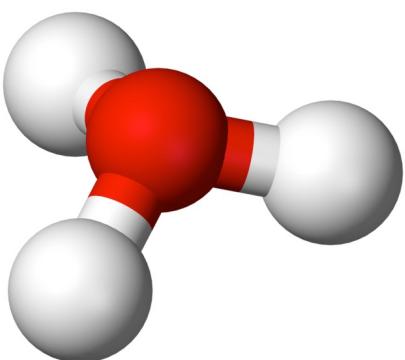
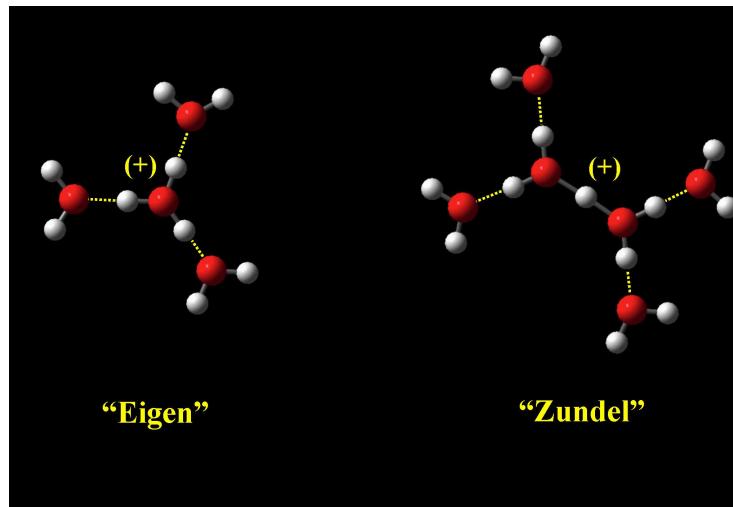
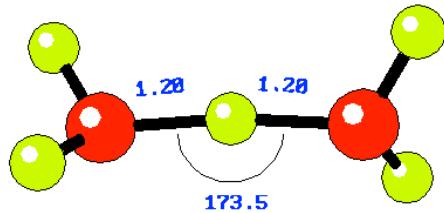


acide + base  $\rightleftharpoons$  base conjuguée + acide conjugué

## Solution aqueuse de $\text{H}^+$



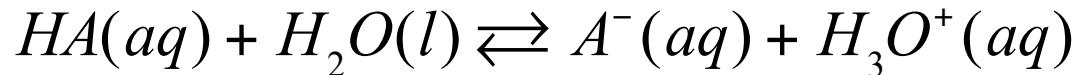
Les chimistes utilisent  $\text{H}^+(\text{aq})$  et  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  d'une façon interchangeable. En réalité, le proton hydraté peut être lié à d'autres molécules  $\text{H}_2\text{O}$  par des ponts d'hydrogène, en forme d'agrégats  $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$



# 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<sup>-</sup>)

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

$$pK_a = -\log K_a$$

Pour une base B en solution aqueuse:

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



constante de  
basicité (B / BH<sup>+</sup>)

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

$$pK_b = -\log K_b$$

# $K_a$ 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	$CH_3COOH$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Ac. hypochloreux	HClO	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,40
Ac. cyanhydrique	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ac. phosphorique	$H_3PO_4$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	2,16
	$H_2PO_4^-$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$HPO_4^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,32
Ac. sulfurique	$H_2SO_4$	$10^3$	-3
	$HSO_4^-$	$10^{-2}$	2



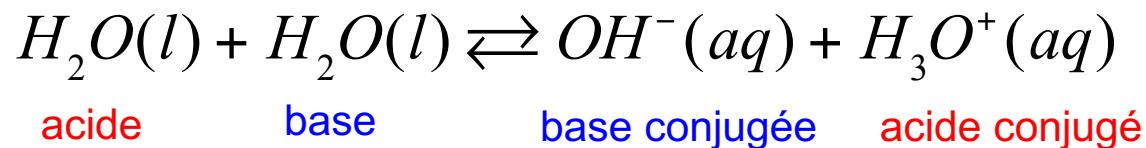
Acide fort:  $K_a > 1$ ,  $pK_a < 0$

# Autoprotolyse de l'eau

$H_2O$  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

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

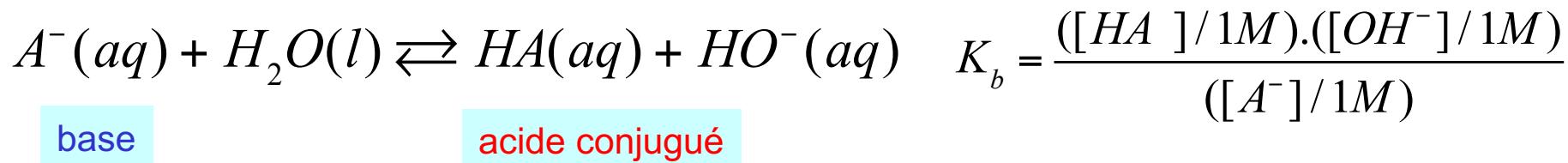
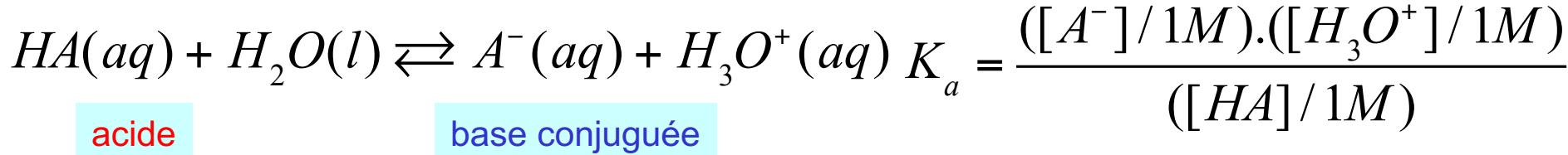
Dans l'eau pure à 25 ° C:

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

La concentration en ions  $H_3O^+$  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:

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

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

$$pK_a + pK_b = 14$$

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<sup>-</sup>**

$K_a$  petit: équilibre déplacé dans la direction de la protonation de la base conjuguée **A<sup>-</sup>** et de la formation de l'acide **HA**

# Force relative des paires acide-base conjuguées

Acides forts

	ACID	BASE	
100% ionized in $\text{H}_2\text{O}$	Strong		Negligible
	HCl	$\text{Cl}^-$	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	
	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	
	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	
	HF	$\text{F}^-$	
	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	
	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	
	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	
	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	
	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	Strong
	$\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-}$	100% protonated in $\text{H}_2\text{O}$
	$\text{H}_2$	$\text{H}^-$	
	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3^-$	

Acides faibles

Bases très faibles  
Basicité négligeable

Acides très faibles  
(acidité négligeable)

Bases faibles

Bases fortes  
(KOH, NaOH)

# L'échelle des pH

Acidité

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

pour des concentrations faibles

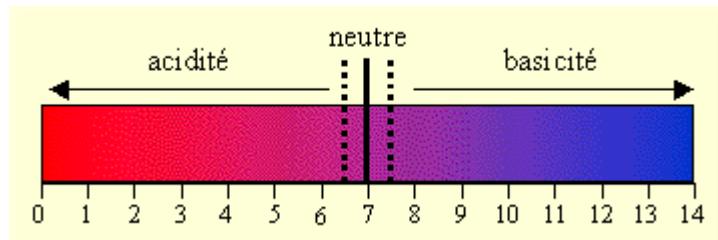
$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

en général



Molarité des ions  $\text{H}^+$ , échelle logarithmique

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



pH = 7 : pH de l'eau pure

Solution acide : pH < 7

Solution basique : pH > 7

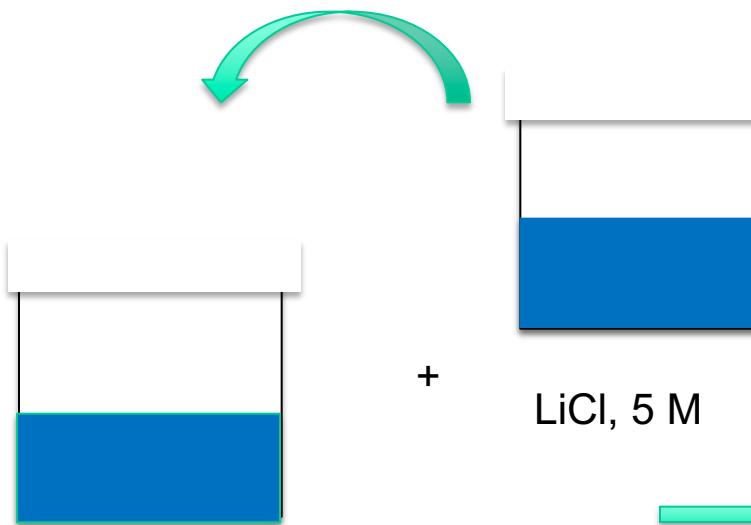
$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]/1\text{M})$$



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

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

# Activité d'une espèce chimique



Solution aqueuse  
HCl, pH = 1

LiCl, 5 M

HCl 0.05 M  
+ LiCl 2.5 M

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

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

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

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	
$\gamma_{\pm}$	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	
$a_{HCl}$	$2.4 \times 10^{-7}$	$8.2 \times 10^{-5}$	0.0063	0.091	0.292	0.655	49.68	5106	$4.6 \times 10^5$	

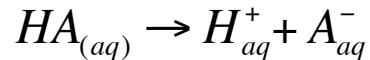
# Traitement quantitatif réduit pour une catégorie de problèmes

- 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  $\text{H}_2\text{O}$ ) 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 M HCl :     $pH = -\log(0.1) = 1.00$

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

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

FAUX

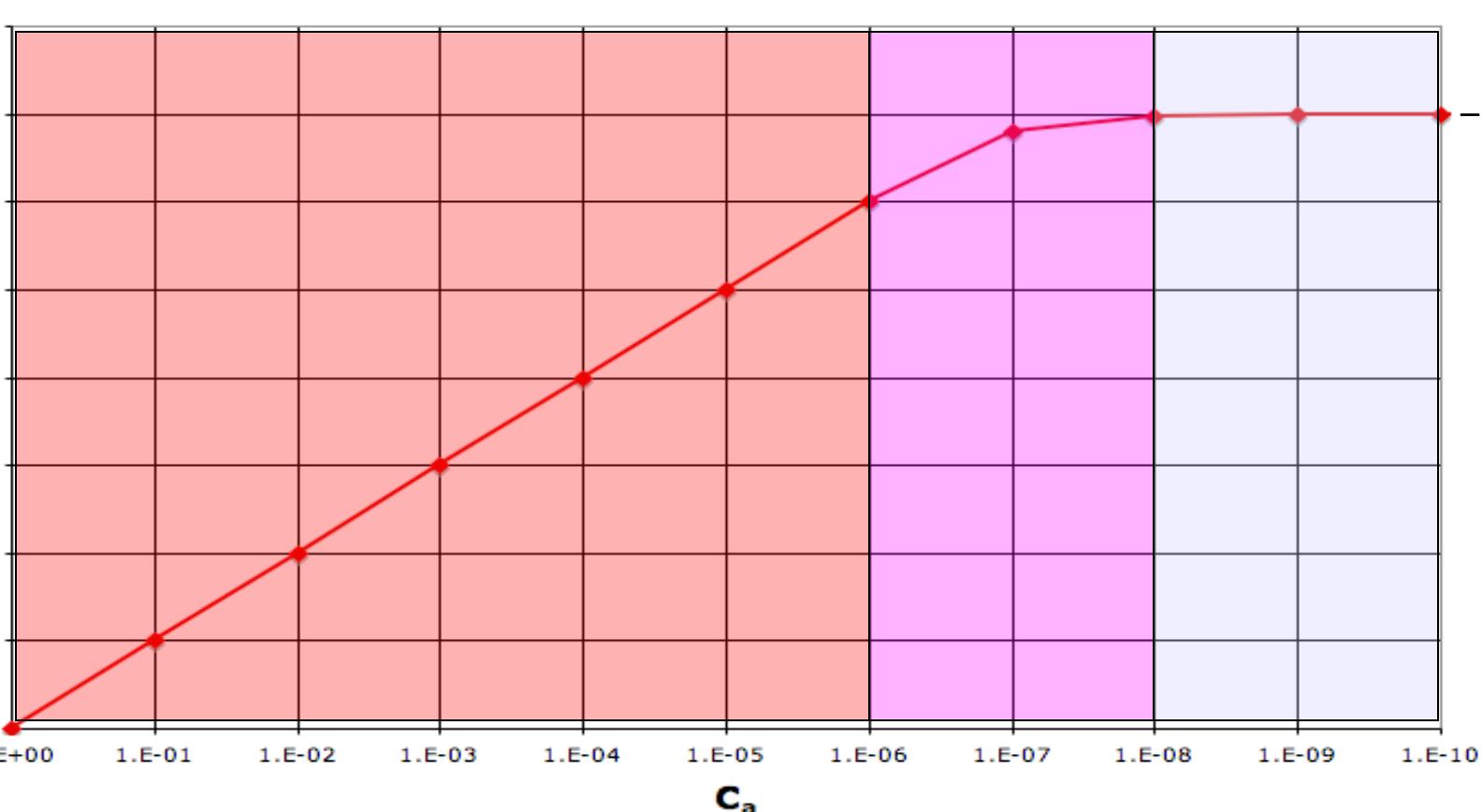
# pH d'une solution d'un acide fort

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



$$c_a > 10^{-6} \Rightarrow [\text{H}^+] = c_a$$

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



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

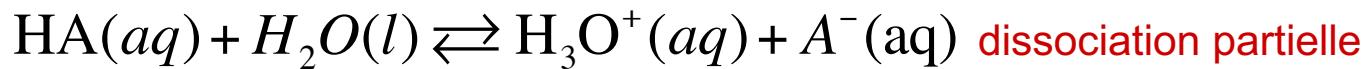
## QUESTION

Quelle concentration d' acide nitrique  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pK}_a = -2$ ) doit être ajoutée à de l' eau à  $25^\circ \text{C}$  pour obtenir  $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$  ? (Négliger la variation de volume)

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

# pH d'une solution d'un acide faible

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



$$K_a < 1 \\ pK_a > 0$$

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:

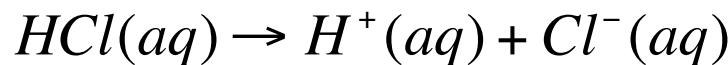
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_a - x} \quad x^2 - K_a \cdot (c_a - x) = 0$$

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

$$\text{Si } x < 0.05 C_a$$

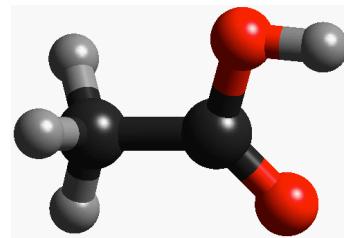
# Exemples: acide fort et faible

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

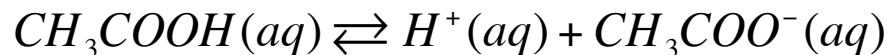


0.6 M HCl(aq): pH = ?      Acide fort:  $[H^+] = 0.6 \text{ M}$    pH =  $-\log a_{H^+} = -\log [H^+]/1\text{M} = 0.22$

Acide faible: acide acétique (vinaigre)  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$



0.6 M CH<sub>3</sub>COOH(aq)   pH = ?



Initial:   0.6 M                                    0                            0

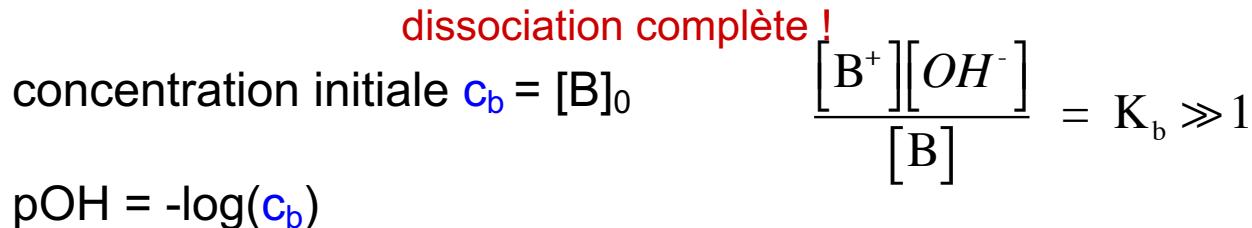
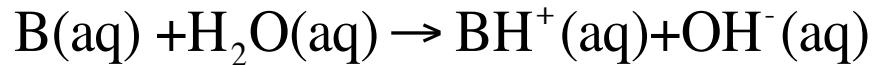
Equil:      (0.6 - x)                            x                            x

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

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

# 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



Exemples:       $0.1 \text{ M NaOH} : \quad pOH = -\log(0.1) = 1.00$

$$pH = 14 - pOH = 13$$

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

$$pH = 14 - pOH = 11$$

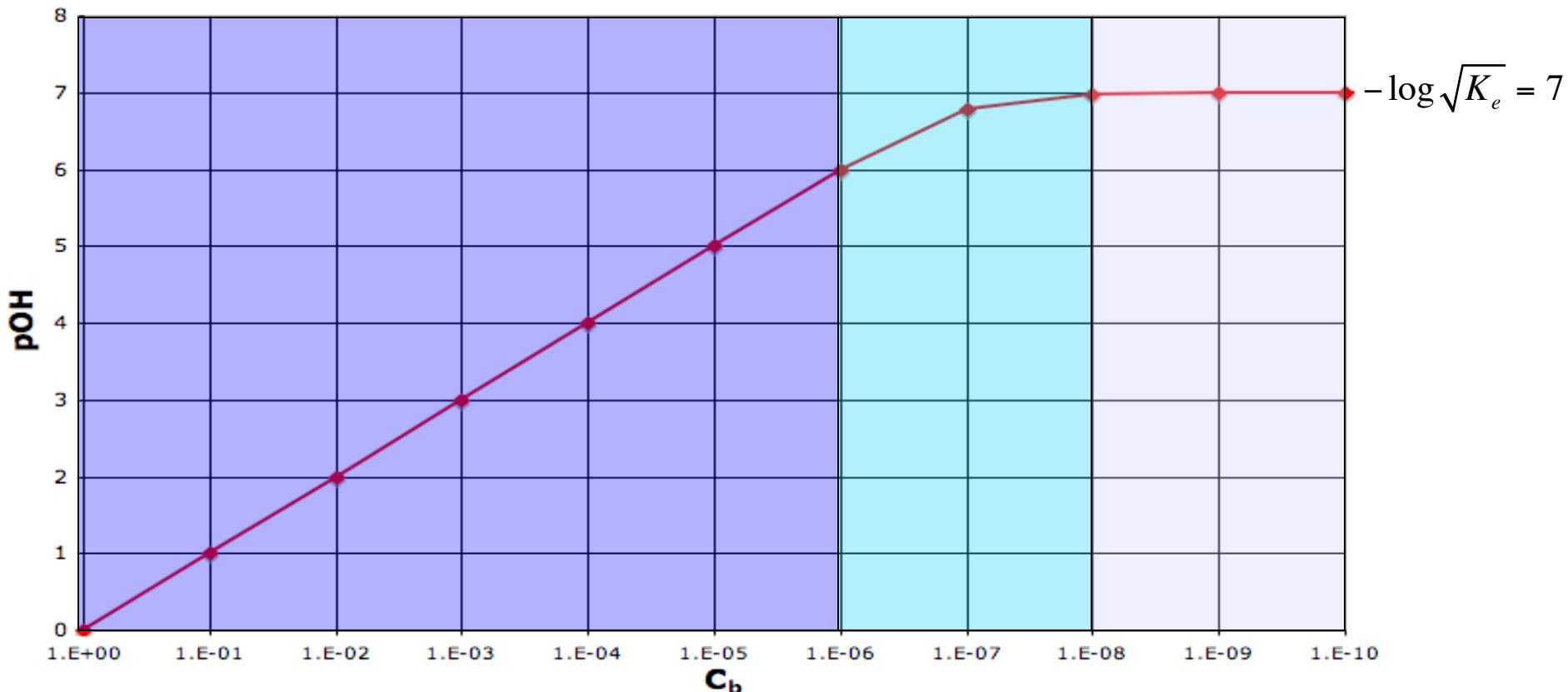
~~$10^{-8} \text{ M NaOH}, \quad pOH = -\log(10^{-8}) = 8.00$~~       **Faux !**  
 $pH = 14 - pOH = 6 ?$

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

# pOH d'une solution de base forte

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

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



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:  $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{c_b - x}$        $x^2 - K_b \cdot (c_b - x) = 0$

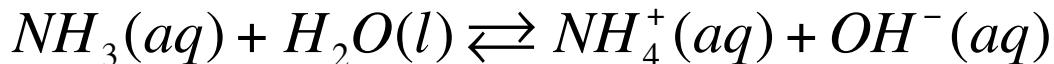
pour  $c_b \gg x$ :    $x = \sqrt{K_b c_b}$

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

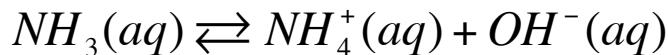
# Exemple: base faible

base faible: ammoniaque ( $\text{NH}_3$ )

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



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



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

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0.6 - x} = 1.76 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x \approx \sqrt{K_b c_b} \quad \text{pour } x \ll c_b$$
$$x = [\text{OH}^-] = 3.25 \times 10^{-3}$$
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2.49$$

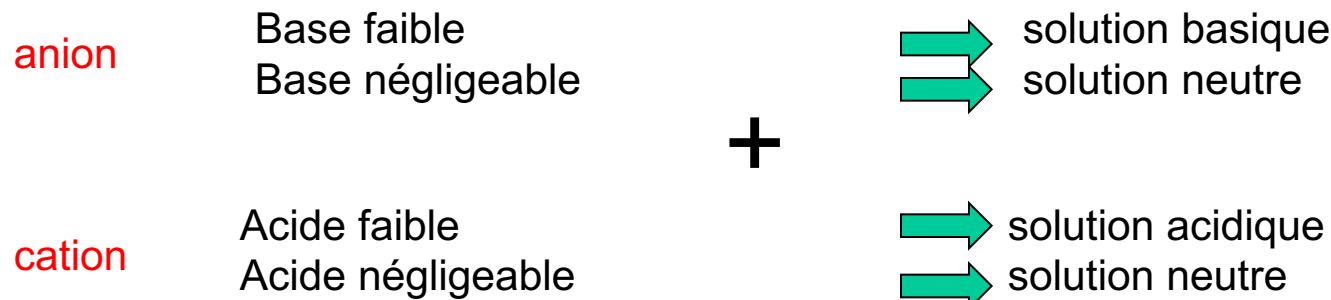
Test de notre hypothèse  
 $x = 3.25 \cdot 10^{-3} < 5\% \text{ Ci (0.6 M)}$   
La simplification est acceptée

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

# Sels dans l'eau

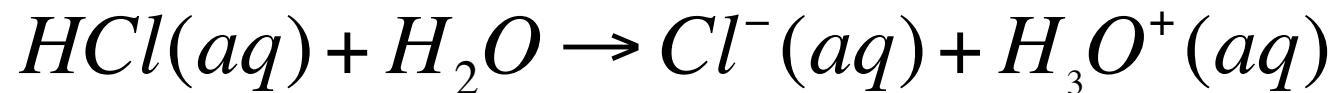
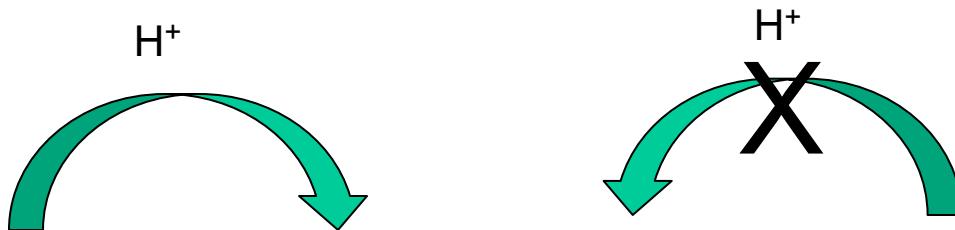
La dissolution de certains sels peut changer le pH d'une solution aqueuse:

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



---

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



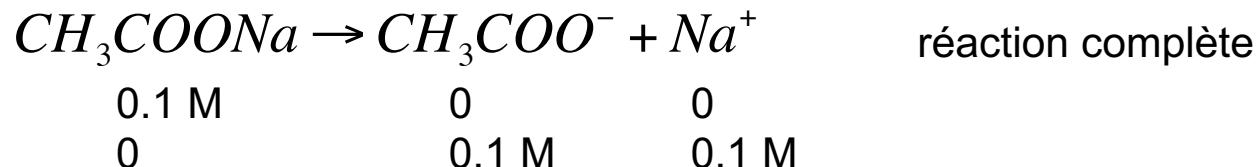
$Cl^-$  : base conjuguée d'un acide fort  
Aucune influence sur les calculs de pH

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

# 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  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0.1 M) dans l'eau revient à calculer le pH d'une base faible



0.1	0	0
0.1-x	x	x

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

$$\begin{aligned}\text{pK}_b \text{ CH}_3\text{COO}^- &= 14 - 4.75 = 9.25 = -\log K_b \\ K_b &= 10^{-9.25} = 5.6 \cdot 10^{-10}\end{aligned}$$

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

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

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

$\text{pH} = 8.87$  **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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans l'eau donne une solution

1)acide

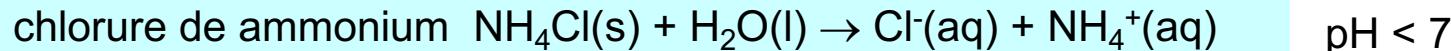
$$\text{pK}_a (\text{NH}_4^+, \text{NH}_3) = 9.25$$

2)neutre

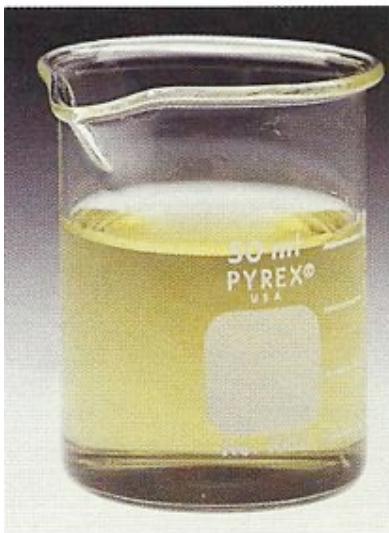
3)basique

# Sels dans l'eau

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

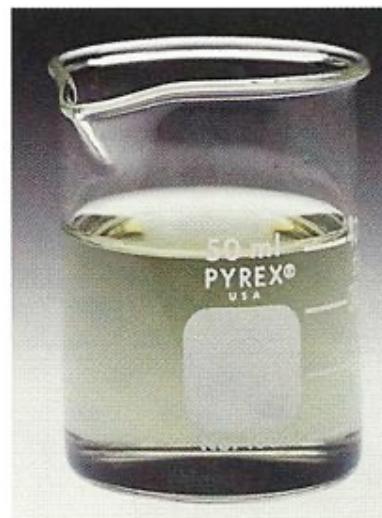


Solutions de trois composés ioniques avec indicateur bromothymol:



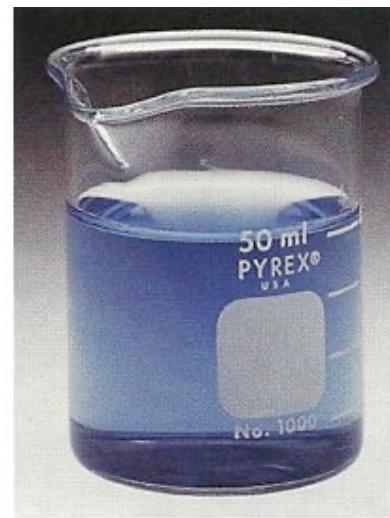
NH<sub>4</sub>Cl(aq)

pH < 7



NaCl(aq)

pH = 7



CH<sub>3</sub>COONa(aq)

pH > 7

# Question

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

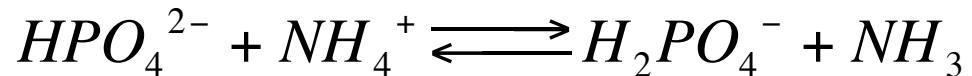
1)pH = 8

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  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$

Une solution tampon contient une source et un drain de protons ( $\text{HA}$  et  $\text{A}^-$ )  
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

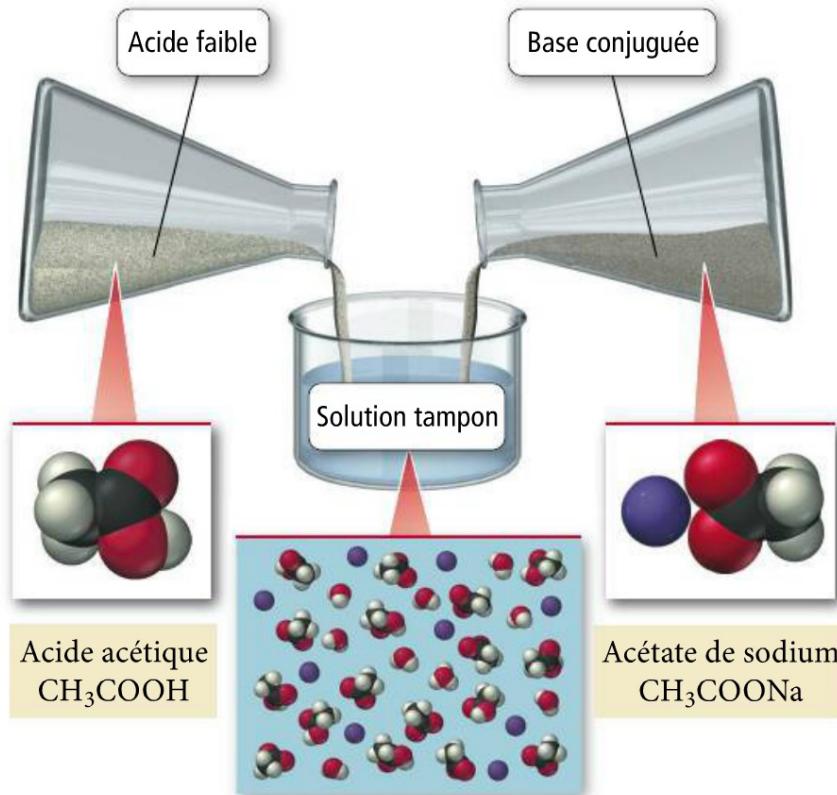
$$\text{pH} \cong \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$C_b$  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  $\text{H}^+$ )

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

# Exemple de solution tampon

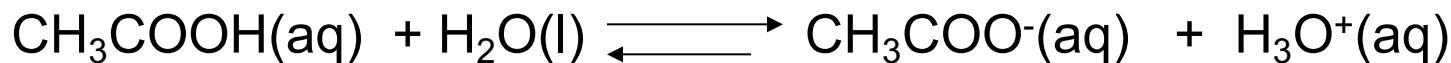
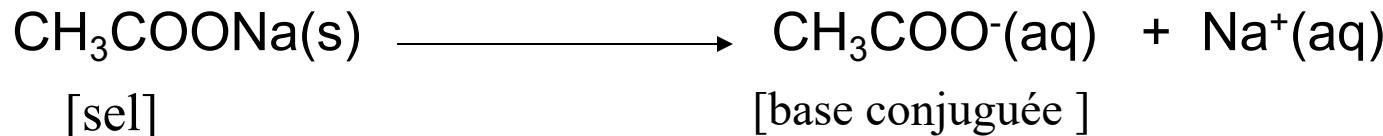


Quantités importantes,  
(typiquement 10 – 100 mM)  
et similaires d'un acide faible  
et de sa base conjuguée

$\text{CH}_3\text{COONa}$ : sel qui se dissout complètement dans l'eau

# Solution tampon

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



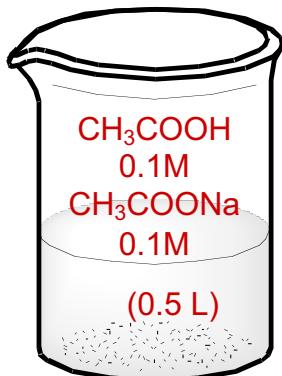
Init.	$C_a$	$C_b$	0
Modif.	$-x$	$x$	$x$
Equil.	$C_a - x$	$C_b + x$	$x$

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

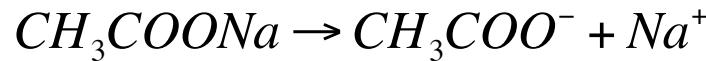
$$K_a = \frac{x \cdot (C_b + x)}{(C_a - x)} \Rightarrow x = \left[ \text{H}_3\text{O}^+ \right] \cong K_a \frac{C_a}{C_b} \Rightarrow \text{pH} \cong \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

(Equation de Henderson-Hasselbalch)

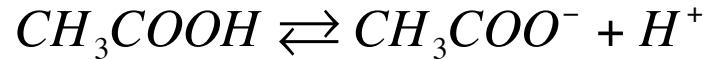
# Calcul du pH d'une solution tampon-1



Avant l'addition de NaOH



*dissolution complète*  
donne 0.1 M  $CH_3COO^-$



Initial:	0.1 M	0.1 M	0	calcul du pH de la solution tampon
Equilibre:	0.1-x	0.1+x	x	Avant l'addition de NaOH

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

+0.5 l de 0.01 M NaOH(aq)

1. Dilution:

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

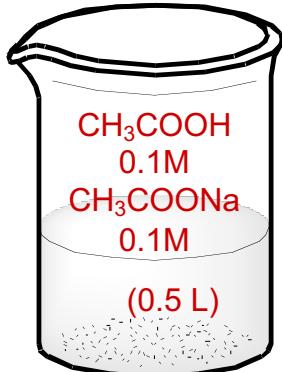
$$[OH^-] \text{ (de NaOH)} = 0.005 \text{ M}$$

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

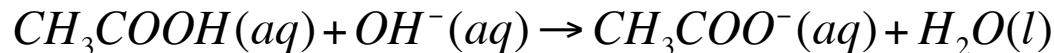
+0.5 l de 0.01 M NaOH(aq)



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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et du  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ : solution tampon

4. Calcul pH avec les nouvelles concentrations

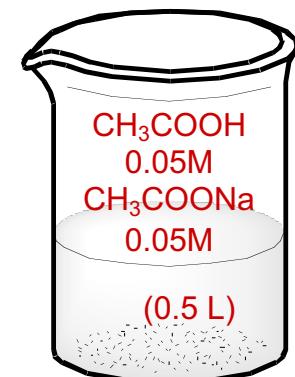
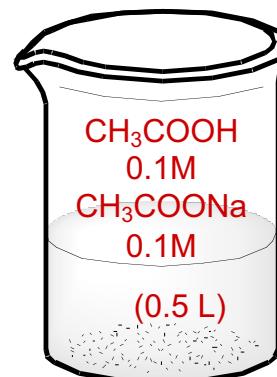
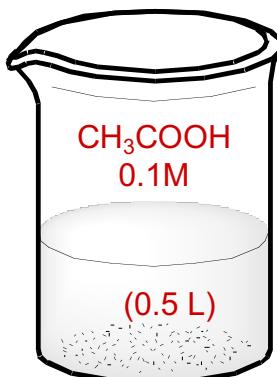
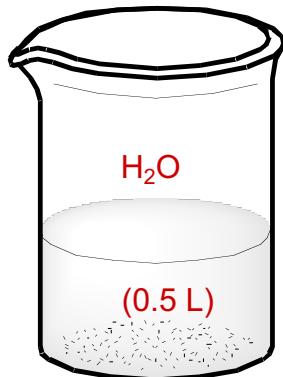
$$pH = pK_a + \log \frac{0.055}{0.045} = 4.83$$

$$\Delta \text{pH} = 0.08$$

# Calcul du pH d'une solution tampon

Expérience : solutions tampons

À chaque bécher 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
$\Delta$ pH	4.7	0.9	0.09	0.18

Équation  
Henderson  
Hasselbalch:

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

0.09

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

# Solutions tampons

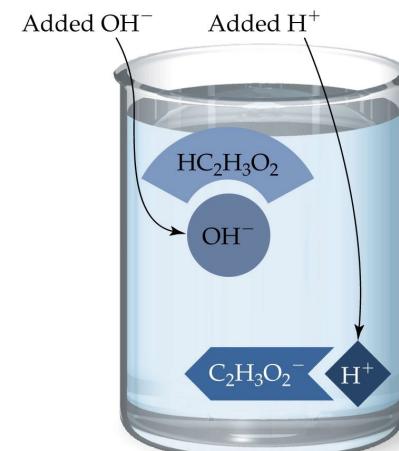
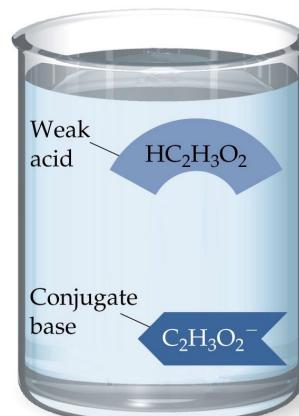
Un couple acide / base conjugué ne permet pas de préparer des solutions tampons de n'importe quel pH. L'effet tampon est maximum pour  $\text{pH} = \text{pK}_a$ .

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

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

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

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  $\text{CH}_3\text{COONa}$  devez vous ajouter à une solution aqueuse de  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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  $\text{CH}_3\text{COONa}$
- 2)  $10^{-1}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$
- 3)  $10^{-3}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$

# Titrage d'un acide fort par une base forte

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

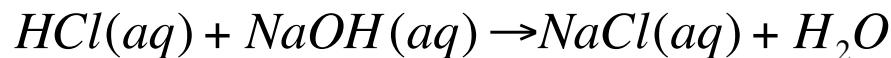
$n$  : nombre d'équivalents de base ajoutés,  $n_0$  : nombre d'équivalents d'acide à titrer

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

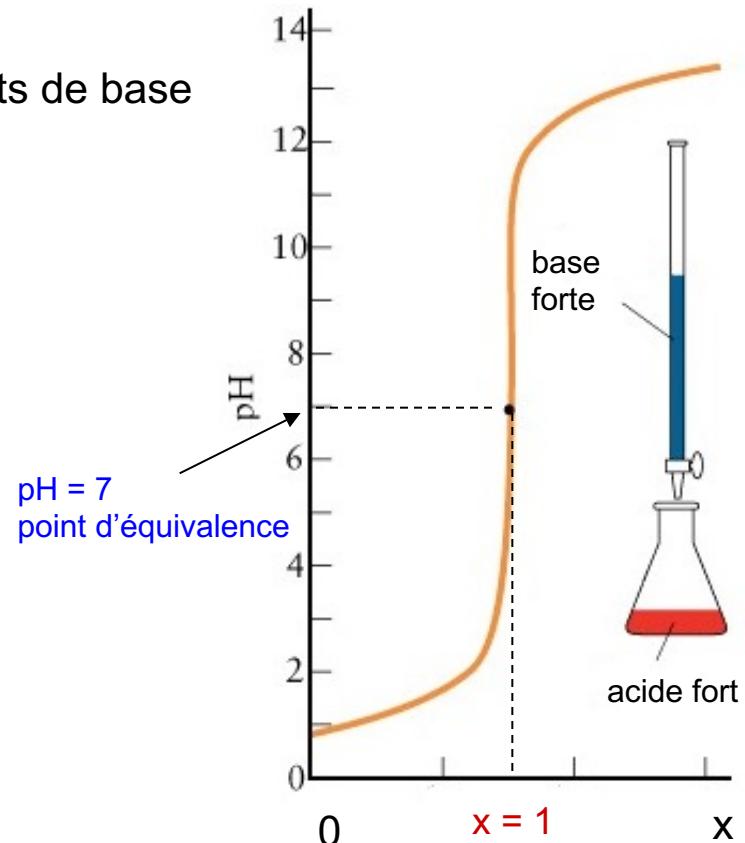
$c_0$  : concentration initiale d'acide (pour HCl:  $n_0 = c_0$ )

$c$  : concentration restante après ajout de  $n$  équivalents de base

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

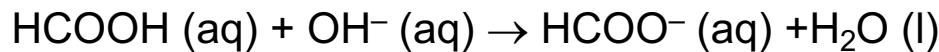


- (1) Pour  $0 < x < 1$  : excès d'acide,  $\text{pH} = -\log(c)$   
ou encore  $\text{pH} = -\log \{c_0(1-x)\}$
- (2) Pour  $x = 1$  :  $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$   
donc  $\text{pH} = 7$
- (3) Pour  $x > 1$ , il y a un excès de base ajoutée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



# Titrage d'un acide faible par une base forte

Ex : titrage de HCOOH par NaOH



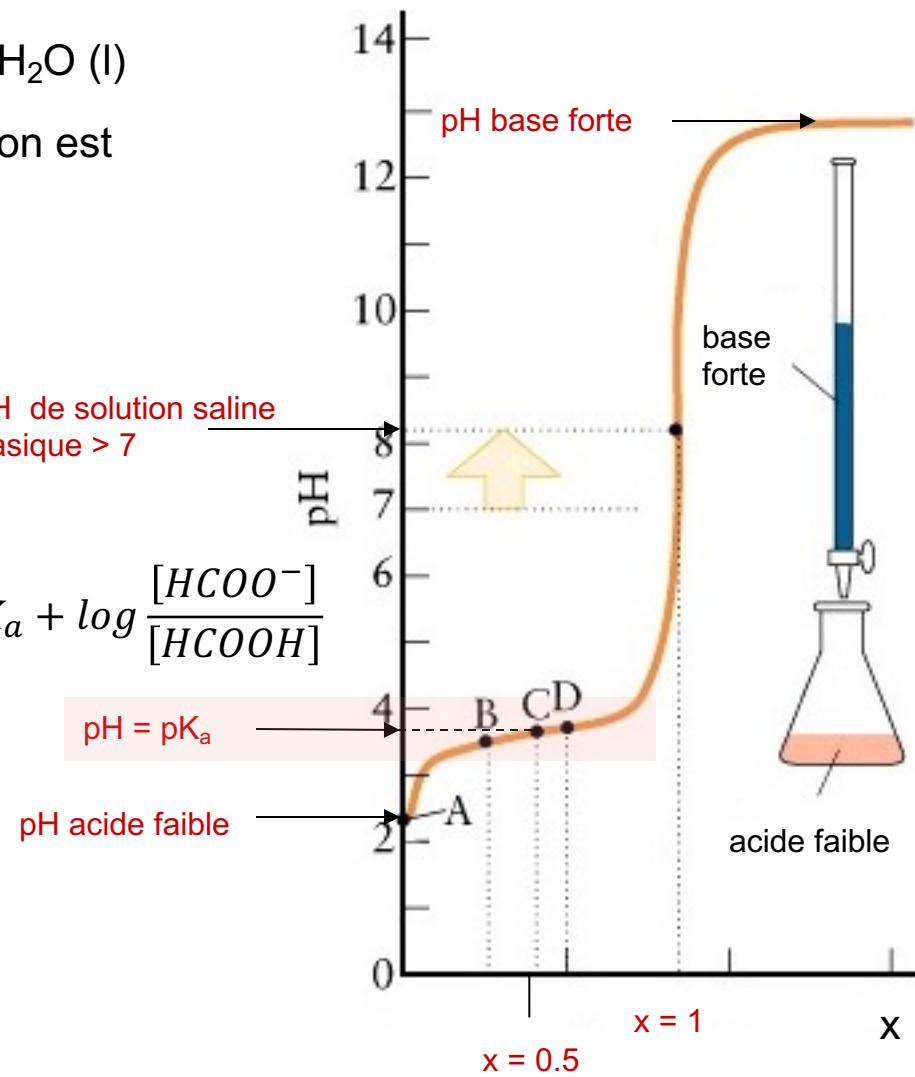
Au point d'équivalence, l'acide faible en solution est épuisé et il ne reste que sa base conjuguée. HCOO<sup>-</sup> est un ion basique, qui donne un pH > 7 au point d'équivalence.

réaction tampon:

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

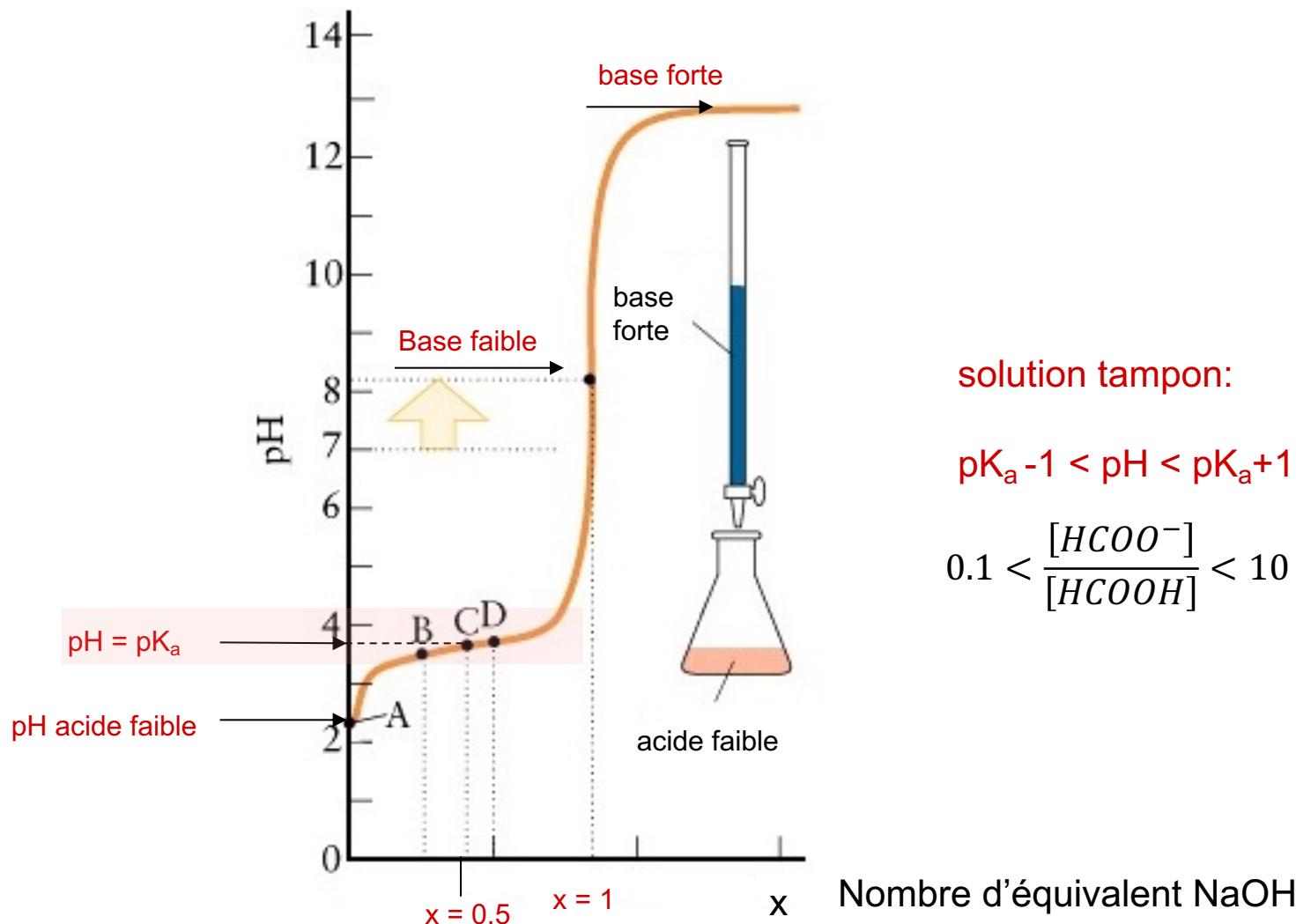
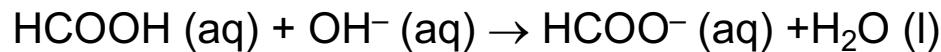
Au point de demi-équivalence:

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



# Titrage d'un acide faible par une base forte

Ex : titrage de HCOOH par NaOH



solution tampon:

$$\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$$

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