

I. RAPPEL

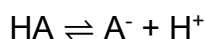
I.1 REACTIONS ACIDE – BASE EN SOLUTIONS AQUEUSES

I.1.1. Aspect qualitatif

1) Définitions

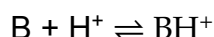
1.1.) Acides : bases (selon Brönsted- Lowry 1879 –1947)

Acide : Un acide HA est une substance capable de céder un proton H^+ .



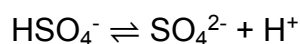
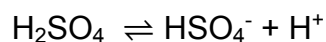
Exemples : $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

Base : Une base B est une substance capable de capter un proton.

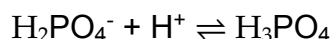
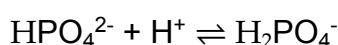
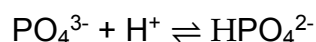


Exemple : $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

Polyacide : substance capable de céder plusieurs protons.

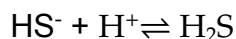
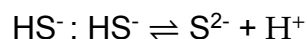
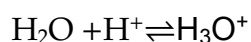
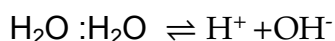


Polybase : substance capable de capter plusieurs protons.



Amphotère ou ampholyte : Espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et jouant le rôle d'acide et de base et qui rassemble donc les deux caractères, acide et basique.

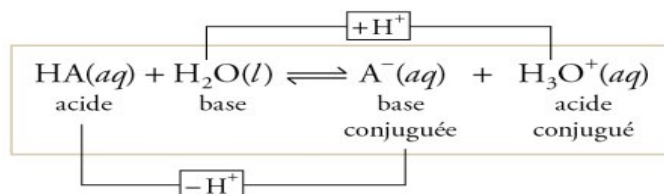
Exemple : H_2O , HS^-



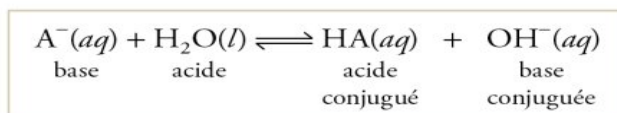
1.3.) Couples acide / base

Le concept de couple acide-base conjugués est un prolongement de la définition des acides et des bases de Bronsted-Lowry un **couple acide-base** (ou **paire conjuguée acide-base**) désigne deux espèces chimiques reliées par l'échange d'un proton (H^+). Il est représenté sous la forme AH / A^- .

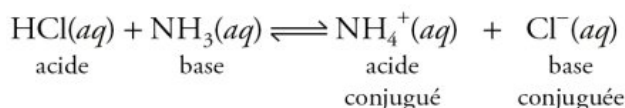
L'équation générale de l'ionisation d'un acide dans l'eau est donc :



Alors que celle de la réaction d'une base avec l'eau est :



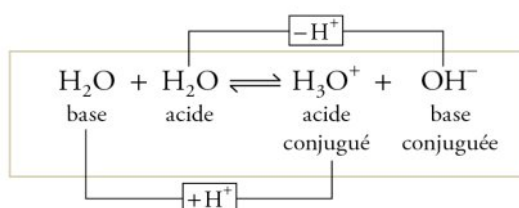
Ainsi, Cl^- est la base conjuguée de l'acide HCl et NH_4^+ et l'acide conjugué de la base NH_3



Propriétés acido-basique de l'eau :

Caractère amphotère

L'eau est un solvant particulier. Elle peut se comporter comme une base quand elle réagit avec des acides comme HCl ou comme un acide quand elle réagit avec des bases comme NH_3 : elle a donc un caractère amphotère : l'eau est un ampholyte (H_3O^+/H_2O), (H_2O/OH^-) .



Le produit ionique de l'eau :

Le caractère amphotère de l'eau peut justement l'amener à "réagir" avec elle-même :



Ce dernier équilibre chimique est appelé équilibre d'autoprotolyse de l'eau de constante d'équilibre $K_e = 10^{-14}$ à $25^\circ C$, appelée aussi produit ionique de l'eau. On définira également le cologarithme décimal de K_e noté $pK_e = 14$ à $25^\circ C$ et tel que :

$$K_e = [H_3O^+] [OH^-] ,$$

Avec $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$K_e = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

2.2 Notion de pH

Définition proposée par Sorensen (1909) :

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

Remarque :

- Valable si $[H_3O^+] \ll 1 \text{ mol/L}$

- $\text{pH} < 7$: solution acide $\text{pH} = 7$: solution neutre $\text{pH} > 7$: solution basique

- on peut également définir $\text{pOH} = -\log [OH^-]$, ou même $\text{pC} = -\log C$ pour une espèce quelconque.

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

2.3 Constantes d'acidité et de basicité

Soit un acide AH en solution aqueuse. On a :



2 cas se présentent :

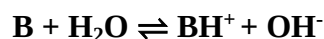
AH est un acide fort, c'est-à-dire qu'il est entièrement dissocié (AH est un électrolyte fort): la réaction est considérée comme totale.

AH est un acide faible, c'est-à-dire qu'il est partiellement dissocié (AH est un électrolyte faible). La réaction est un équilibre. On peut écrire sa constante d'équilibre thermodynamique :

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

K_A est appelée constante d'acidité. On utilise souvent également **$\text{p}K_A = -\log K_A$**

De la même manière, pour une base :



Si B est forte : entièrement protonée, la réaction est totalement Si B est faible, on peut définir K_B :

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Pour un même couple acide - base, on peut donc définir un K_A

(réaction $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$) et un K_B (réaction $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$). On montre facilement que

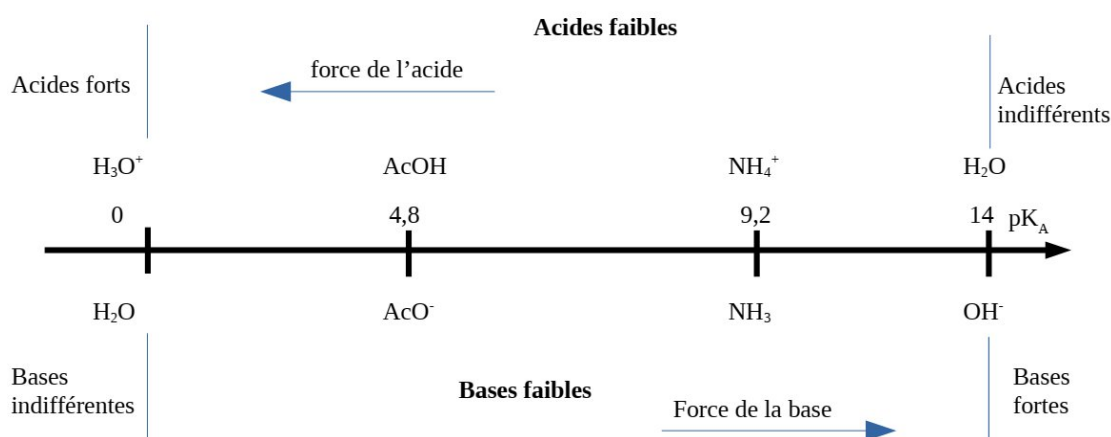
$$K_A \cdot K_B = K_e \text{ Soit encore } \mathbf{pK_A + pK_B = pK_e = 14}$$

2.4 Forces relatives des acides et des bases

Un acide est d'autant plus fort qu'il se déprotone facilement. Cela correspond donc à l'équation eq.(2) déplacée dans le sens direct, c'est-à-dire une constante K_A **d'autant plus grande**.

De façon identique, **une base est d'autant plus forte** que l'équation eq.(3) est déplacée dans le sens direct. Donc avec K_B **d'autant plus grande**.

On peut ainsi classer les acides et les bases en fonction de leurs pK_A et pK_B :



Si le pK_A est compris entre 0 et 14 : l'acide et sa base conjuguée sont considérés comme **faibles**. **Si $pK_A < 0$** : on considère que **l'acide est fort** et que sa **base conjuguée est indifférente**. **Si $pK_A > 14$** : on considère que **l'acide est indifférent** et que sa **base conjuguée est forte**.

2.1 Réaction acide-base en solution aqueuses

Dans le cas d'une réaction chimique dite acido-basique. Il y a alors transfert d'un proton H^+ entre un donneur de H^+ (l'acide) et un accepteur de H^+ (la base).



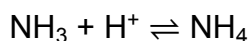
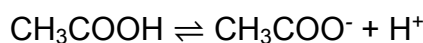
$$K = \frac{[\text{acide 2}] \times [\text{base 1}]}{[\text{acide 1}] \times [\text{base 2}]}$$

Le sens d'évolution du système peut être prévu à partir de K et il dépend de la force des couples c'est à dire de leur aptitude à échanger des protons.

Les réactions étudiées se déroulant uniquement en solution aqueuse, les couples acide / base sont classés par rapport aux couples de l'eau.

Exemple : $\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{NH}_3 \text{ (aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)} + \text{NH}_4^+ \text{ (aq)},$

Réaction de constante d'équilibre $K=10^{4,5}$ à 25°C et correspondant à la somme des demi-équations :



Deux couples acide/base sont alors impliqués, les couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Un équilibre acido-basique est spontané (thermodynamiquement) dans le sens de la consommation de **l'acide le plus fort avec la base la plus forte (règle de gamma)**.

Distribution des espèces en fonction du pH

Diagramme de prédominance : Un diagramme de prédominance permet de prédire quelle espèce d'un couple acide/base sera majoritairement présente en fonction du pH de la solution considérée. Connaissant le pH et le pK d'un couple acide-base, on peut donc indiquer quelle forme domine entre l'acide AH ou la base A^- .

D'après la relation,

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \right)$$

si $\text{pH} > \text{pKa}$ alors $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ et l'espèce basique (A^-) est majoritaire.

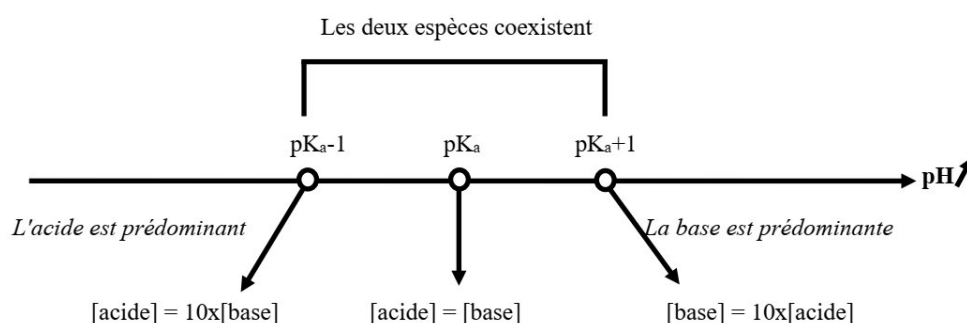
Si $\text{pH} < \text{pKa}$, alors $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$ et c'est l'espèce acide (AH) qui est majoritaire.

Si $\text{pH} = \text{pKa}$ alors $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

D'une manière plus précise, une espèce sera dite prédominante sur d'autres si sa concentration est dix fois supérieure à celles des autres.

- Pour un $\text{pH} \leq \text{pKa}-1$, l'acide est l'espèce prédominante: $[\text{acide}] \geq 10 [\text{base}]$.
- Pour un $\text{pH} \geq \text{pKa}+1$, la base est l'espèce prédominante: $[\text{base}] \geq 10 [\text{acide}]$.

On peut donc établir un diagramme de prédominance gradué en pH :

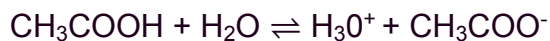


Remarque :

Les domaines de majorité seront utiles pour négliger une espèce chimique par rapport à l'autre lors des calculs lorsqu'on connaît le pH de la solution.

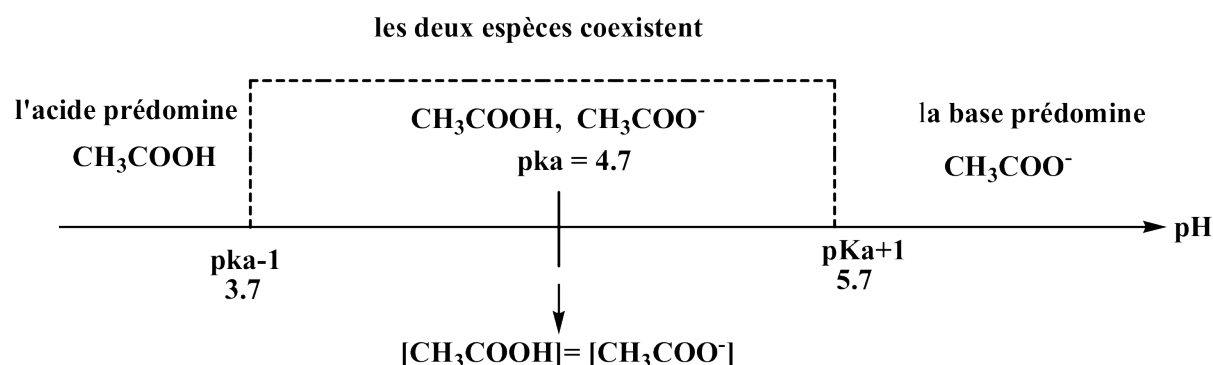
Application

On considère la réaction entre l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'eau H_2O :



Au bout d'un certain temps, on mesure le pH de cette solution et on trouve 5,8.

Pour déterminer l'espèce prédominante, on utilise le diagramme de prédominance du couple de l'acide éthanoïque.



On observe que le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ vaut 4,7.

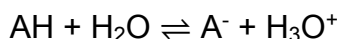
Or $\text{pH} = 5,8 > 4,7$. L'espèce prédominante est donc l'ion éthanoate CH_3COO^- .

Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution d'un couple acide-base est la représentation de la répartition (les pourcentages) des espèces de l'acide et de la base en fonction du pH de la solution.

Construire le diagramme de répartition (distribution) d'un couple acide base

Soit l'acide AH du couple AH/A^-



- La constante d'acidité d'un couple AH/A^- est définie par : $K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$

Ainsi : $\log K_a = \log \left(\frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \right)$

$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{pH} - \text{pK}_a$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$$

- Calcul les pourcentages de l'acide et de la base

$$1) \text{ AH}\% = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}$$

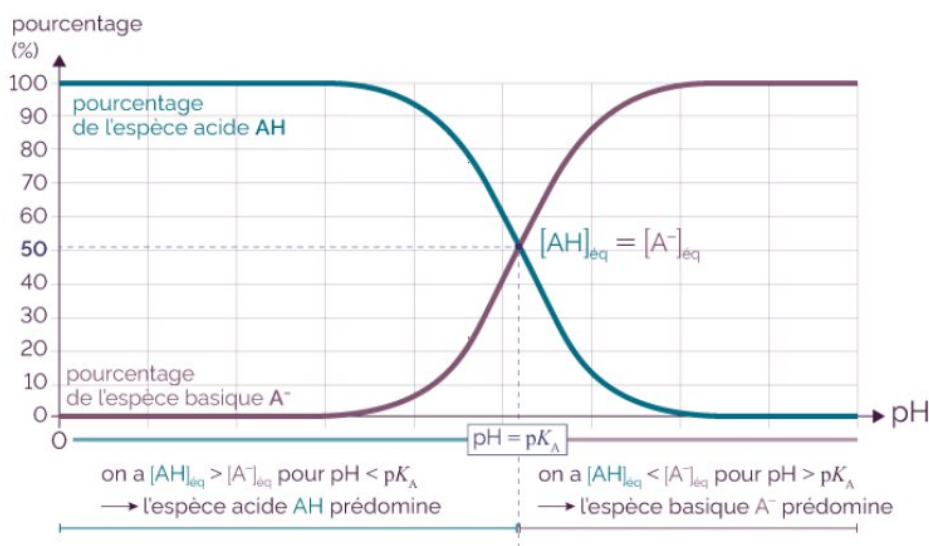
On divise par $[\text{AH}]$, on obtient : $\text{AH}\% = \frac{\frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}]}}{\frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}]} + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}$

$$\text{AH}\% = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}$$

$$2) \text{ A}^-\% = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}$$

On divise par $[\text{A}^-]$, on obtient : $\text{A}^-\% = \frac{\frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-]}}{\frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-]} + \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}}$

$$= \frac{1}{1 + \frac{1}{10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}} = \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}$$



-Pour trouver, à un pH donné, la répartition de l'espèce acide AH d'un couple AH / A⁻, on lit sur l'axe des ordonnées la valeur du pourcentage pour la courbe de l'acide AH. Il en est de même pour l'espèce basique.

-Lorsque le pH = pK_a, il y a dans la solution 50 % d'acide et 50 % de base

Application

On considère la réaction entre l'ammoniac NH₃ et l'eau H₂O :



Au bout d'un certain temps, on mesure le pH de cette solution et on trouve 8,5.

Pour déterminer la répartition de l'acide et de la base de ce couple à ce pH, on utilise son diagramme de distribution.

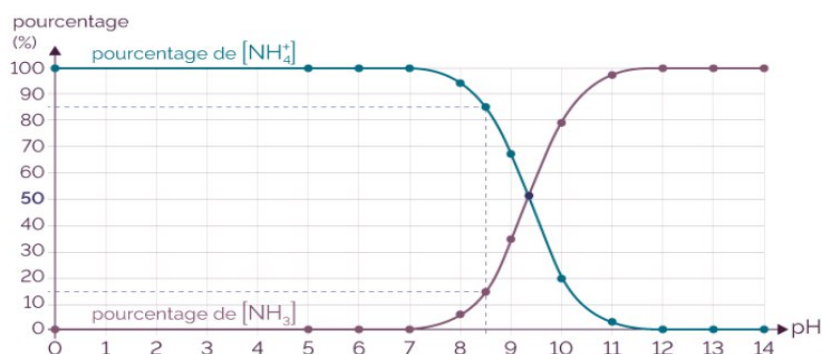


Diagramme de distribution du couple NH

On observe que pour un $pH = 8,5$, il y a dans cette solution 85 % d'ion ammonium NH_4^+ et 15 % d'ammoniac NH_3 .

3. Détermination d'un état d'un équilibre : Méthodes de la réaction prépondérante

De manière rigoureuse, la composition finale d'un système siège d'une transformation chimique pouvant être modélisée par plusieurs équations de réaction peut être déterminée en résolvant un système d'équations :

- Condition d'équilibre chimique pour chaque équation de réaction
- Conservation de la matière pour chaque espèce initialement introduite
- Conservation de la charge

Cette résolution est programmable mais longue et pénible à mettre en œuvre à la main.

L'intérêt de la méthode de la réaction prépondérante (RP) est, partant d'un système complexe, de se ramener à un système plus simple de même état final. Toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de **solution équivalente** au système initial.

La réaction prépondérante

Une réaction est prépondérante si son avancement est majoritaire devant celui des autres réactions possibles.

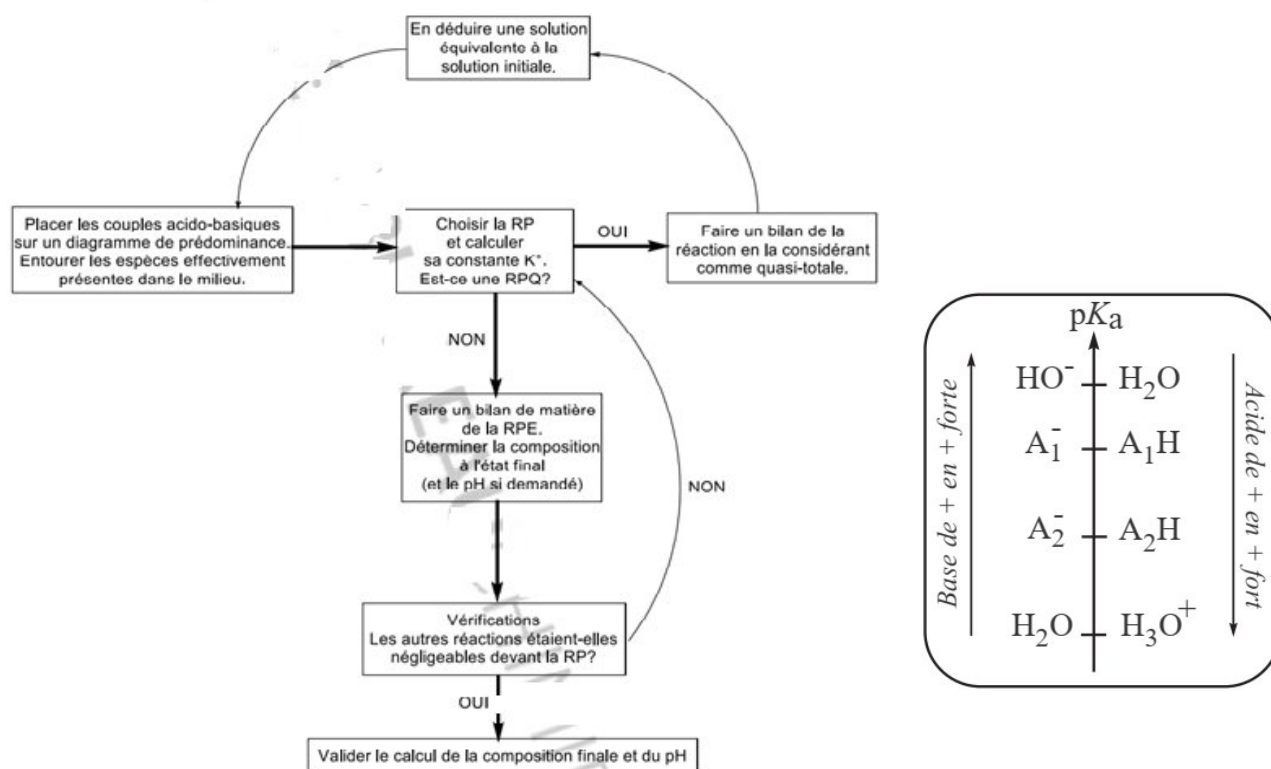
En pratique, la réaction prépondérante engage très souvent **l'acide le plus fort avec la base la plus forte** du milieu (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

On distinguera les **réactions prépondérantes quantitatives** ($K > 1$) des réactions prépondérantes pour lesquelles $K < 1$ et qui sont alors qualifiées d'**équilibres de contrôle**.

Enfin, toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale réelle sera qualifiée de **solution équivalente** au système initial : il s'agira plus de systèmes fictifs servant d'étapes de raisonnement que d'états intermédiaires dans le milieu réactionnel.

Schéma représentatif de la méthode RP

Le schéma explicatif concerne le cas des équilibres acido-basiques où l'on cherche la composition finale du système en équilibre (et éventuellement le pH). La méthode reste la même si on considère des équilibres d'autre nature (précipitation, oxydoréduction, complexation).



1. Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité (pK_a) où on aura placé les différents couples acide/base engagés. Ne pas oublier les couples de l'eau.
2. Proposer une première réaction prépondérante, entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. S'il s'agit d'une réaction prépondérante quantitative (K

élevée), on considère qu'il y a disparition complète du réactif limitant et un nouveau système chimique apparaît, soit une solution équivalente au système initial.

3. Prendre cette solution équivalente comme nouveau système initial. Rechercher une nouvelle réaction prépondérante. Tant que celle-ci est quantitative, faire des bilans de matières comme précédemment et étudier les solutions équivalentes successives. On finira par aboutir à une réaction prépondérante ayant une constante d'équilibre $K < 1$, soit à un équilibre de contrôle une fois que toutes les réactions prépondérantes quantitatives aient été épuisées.
4. L'équilibre de contrôle est alors le reflet de l'équilibre chimique à l'état final du système. On détermine alors l'état final et les concentrations associées par un simple bilan de matière.
5. Vérification des hypothèses : s'assurer, si possible à l'aide d'un diagramme de prédominance, que l'avancement des réactions secondaire est négligeable devant l'avancement de la réaction prépondérante
 - S'il y a accord, le calcul est terminé.
 - Sinon, il faut modifier les hypothèses de choix de RP.

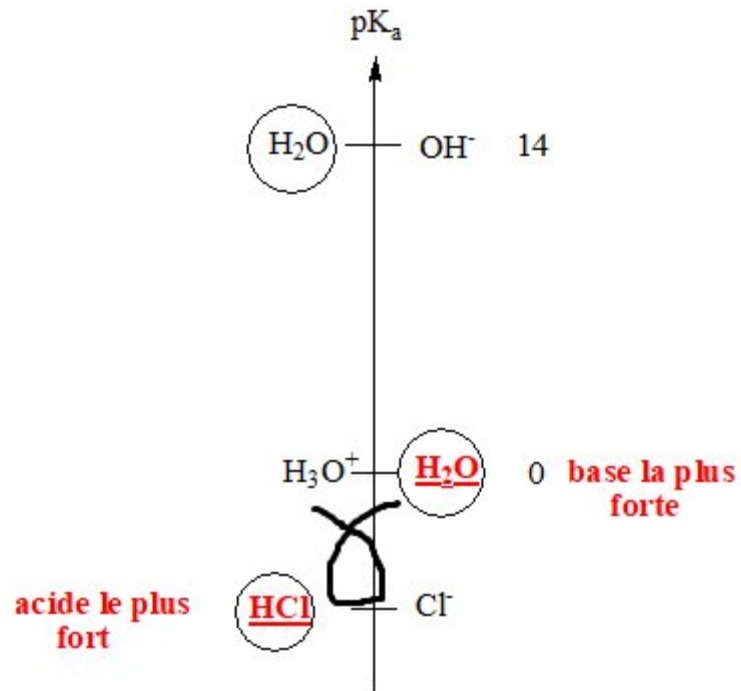
3.1. Solution d'un acide fort :

Exemple HCl :

Soit une solution d'acide chlorhydrique à la concentration apportée C.

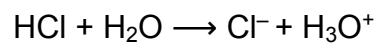
Solution

1-Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité (pka) où on aura placé les différents couples acide/base engagés. Ne pas oublier les couples de l'eau.



2- Ecrire la réaction prépondérante :

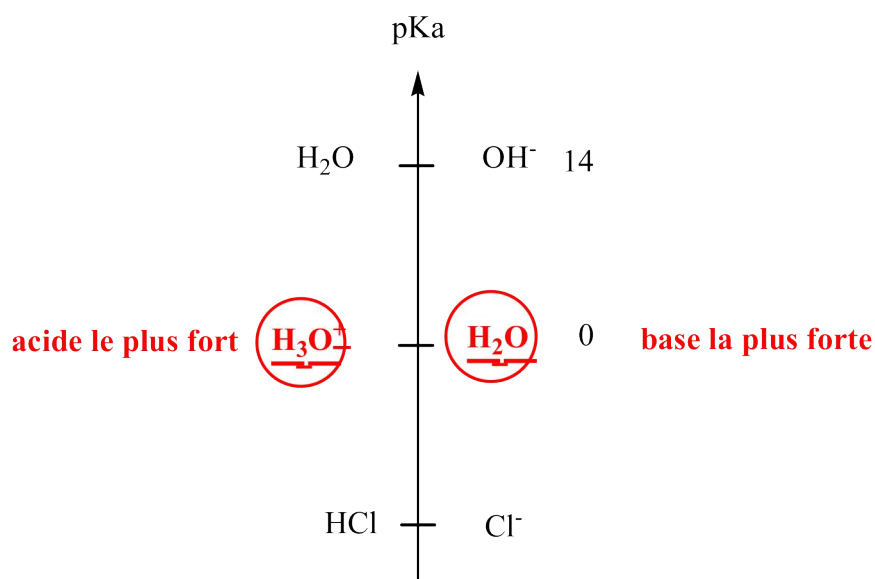
La réaction prépondérante c'est l'acide HCl et H_2O :



3-calculer sa constante :

$$K \gg 1 \longrightarrow \infty \Rightarrow \text{RPQ}$$

On considère qu'il y a disparition complète du réactif limitant et un nouveau système chimique apparaît, soit une solution équivalente au système initial.



La R.P. est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1$$

$Q_{\text{eq}} = 1 \Rightarrow$ **le système obtenu est stable (système n'évolue donc plus)**

Cette réaction ne modifie pas l'état chimique du système. On a l'état final du système qui est cette fois ci le même que précédemment :

4.Calcul du pH :

Le pH de la solution est alors immédiat de la R.P : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, étant totale alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$

$$\text{pH} = -\log(C)$$

Remarque : Il reste valable tant que $\text{pH} < 6,5$ ou $C > 10^{-6,5}$

- Cette relation est valable tant que $\text{pH} > 7,5$, c'est-à-dire pour $C > 10^{-6,5}$ mol/L.

- Si le pH est $\leq 7,5$, c'est-à-dire que $c \leq 10^{-6,5}$ mol/L, alors il convient de prendre en compte la réaction d'autoprotolyse de l'eau dans les calculs, cette dernière ne pouvant être négligée, de sorte que se déroule la réaction secondaire prédominante $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

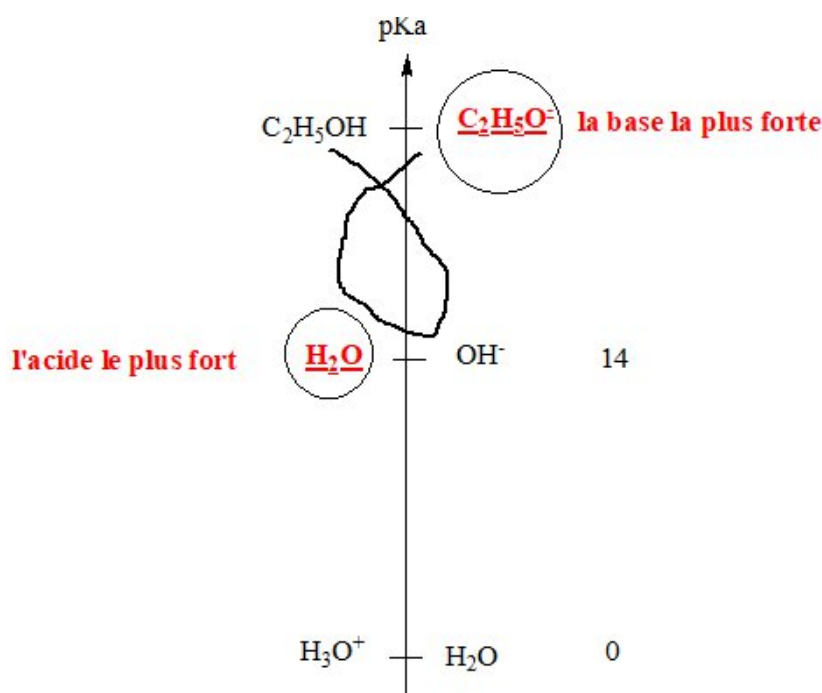
On obtient : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$, Où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive

3.1.2. Solution d'une base forte

Soit une solution d'éthanoate de sodium, C_2H_5ONa à la concentration apportée C .

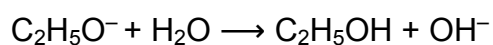
Solution

1-Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité (pKa) où on aura placé les différents couples acide/base engagés. Ne pas oublier les couples de l'eau.



2- Ecrire la réaction prépondérante :

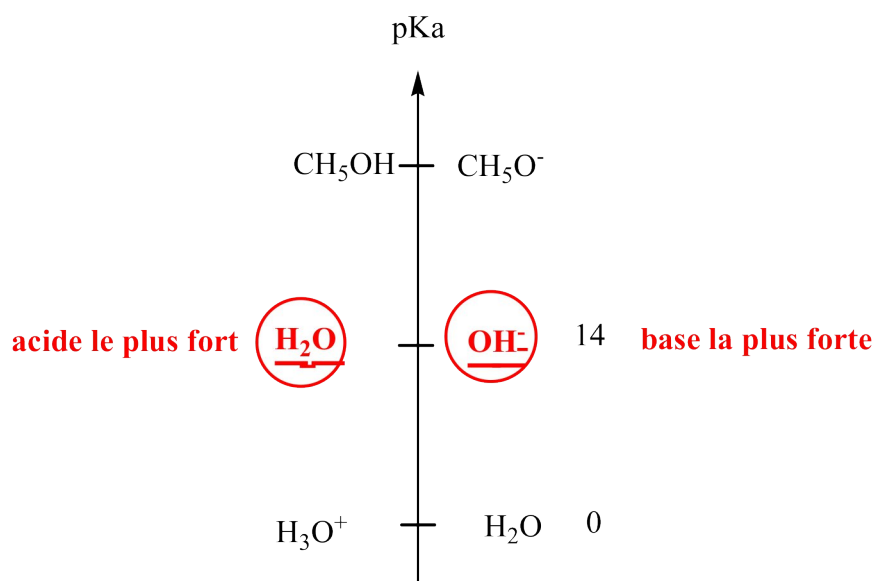
La réaction prépondérante c'est la base la plus forte $C_2H_5O^-$ et l'acide le plus fort H_2O :



3-calculer sa constante :

$$K \gg 1 \longrightarrow \infty \Rightarrow \text{RPQ}$$

On considère qu'il y a disparition complète du réactif limitant et un nouveau système chimique apparaît, soit une solution équivalente au système initial.



La R.P. est : $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = 1$$

$Q_{\text{eq}} = 1 \Rightarrow$ le système obtenu est stable (système n'évolue donc plus)

Cette réaction ne modifie pas l'état chimique du système. On a l'état final du système qui est cette fois ci le même que précédemment :

4. Calcul du pH :

Le pH de la solution est alors immédiat de la R.P. ; étant totale alors $[\text{OH}^-] = C$

$$\text{pH} = 14 + \log(C)$$

- Cette relation est valable tant que $\text{pH} > 7,5$, c'est-à-dire pour $C > 10^{-6,5} \text{ mol/L}$.

- Si le pH est $\leq 7,5$, c'est-à-dire que $c \leq 10^{-6,5} \text{ mol/L}$, alors il convient de prendre en compte la réaction d'autoprotolyse de l'eau dans les calculs, cette dernière ne pouvant être négligée, de sorte que se déroule la réaction secondaire prédominante $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

On obtient : $[\text{OH}^-]^2 - C [\text{OH}^-] - K_e = 0$, Où OH^- est la racine positive

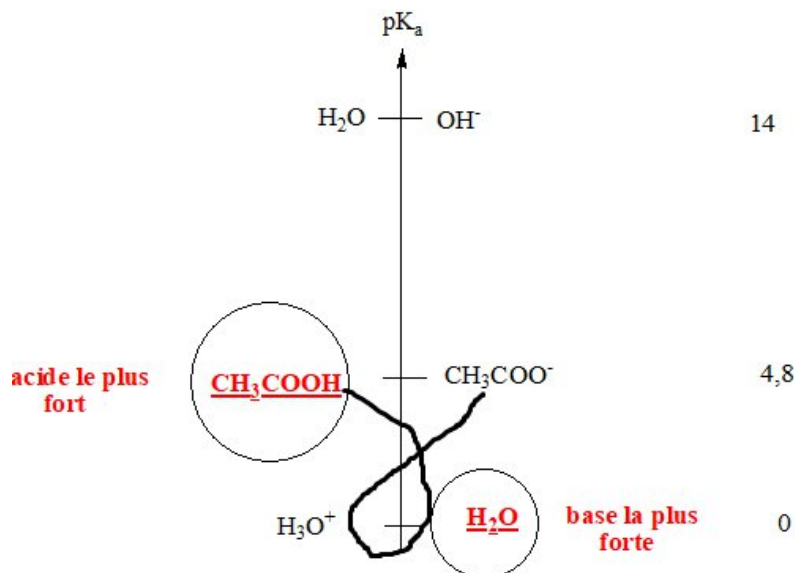
3.3. Solution d'un acide faible

Exemple : Déterminer la composition à l'équilibre chimique et le pH d'une solution aqueuse d'acide acétique CH_3COOH de concentration en quantité de matière $C = 0,01 \text{ mol/L}$.

Donnée : $pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

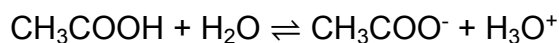
Solution :

1-Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité (pka) où on aura placé les différents couples acide/base engagés. Ne pas oublier les couples de l'eau.



2- Ecrire la réaction prépondérante :

La réaction prépondérante c'est l'acide CH_3COOH et H_2O



3-calculer sa constante :

$$Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\Delta pK_a} = 10^{0 - 4,8} = 10^{-4,8} = K_a$$

$Q_{\text{eq}} \ll 1 \Rightarrow$ réaction prépondérante équilibrée ;

4- faire un tableau de matière

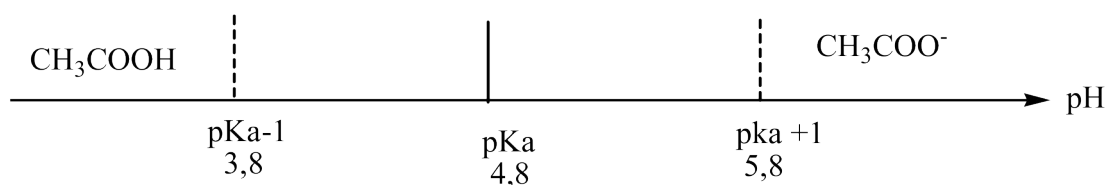
mol/l	CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_3O^+
EI	C		excès		0		≈ 0
EF	C-x		excès		x		x

4- condition d'équilibre chimique (lois d'action de masse) :

$$Q_{\text{éq}} = K_a = \frac{x \cdot x}{C-x} = \frac{x^2}{C-x}$$

5- hypothèse : vu la valeur de $Q_{\text{éq}}$ (K_a), on fait l'hypothèse que la réaction est très peu avancée (acide faible faiblement dissocié), on considère que $x \ll C$ (sera validé si $x < \frac{C}{10}$)

6-Vérification des hypothèses :



-si $\text{pH} < \text{pKa} - 1$, l'hypothèse est validée $\Rightarrow C-x \approx C \Rightarrow x^2 = K_a \cdot C$

$$\Leftrightarrow x = \sqrt{K_a \cdot C}$$

Application numérique :

$$x = \sqrt{10^{-4,8} \cdot 10^{-2}}$$

$$x = 10^{-4,3} \text{ mol/l} < \frac{C}{10} = 10^{-3}$$

$\Rightarrow$ l'hypothèse est validée

7- calculer le pH :

$$\text{pH} = -\log x = -\log 10^{-3,4} = 3,4 < \text{pKa} - 1$$

8- vérification des hypothèses secondaire : $\text{pH} \notin [6,5-7,5]$, donc l'auto protolyse de l'eau est bien négligeable.

$\Rightarrow \text{pH} < \text{pKa} - 1$, l'hypothèse de l'acide faiblement dissocié est acceptable.

$\Rightarrow$ calcul validé

$$\text{pH} = -\log x \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log C)$$

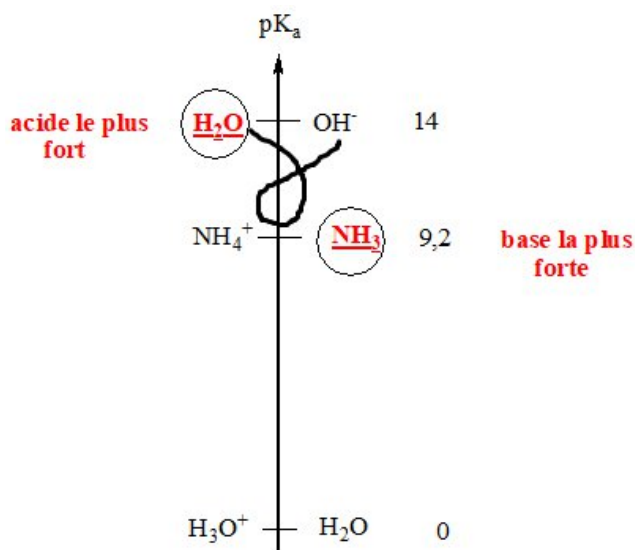
3.4. Solution d'une base faible

Exemple : Déterminer la composition à l'équilibre chimique et le pH d'une solution aqueuse de NH_3 de concentration en quantité de matière $C = 0,01 \text{ mol/L}$.

Donnée : $\text{pKa}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$; $\text{pK}_b(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 4,8$

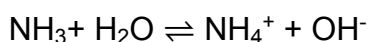
Solution :

1-Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité (pKa) où on aura placé les différents couples acide/base engagés. Ne pas oublier les couples de l'eau.



2- Ecrire la réaction prépondérante :

La réaction prépondérante c'est l'acide H_2O et la base NH_3



3-calculer sa constante :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{\Delta \text{pKb}} = 10^{0 - 4,8} = 10^{-4,8} = K_b$$

$Q_{\text{éq}} \ll 1 \Rightarrow$ réaction prépondérante équilibrée ;

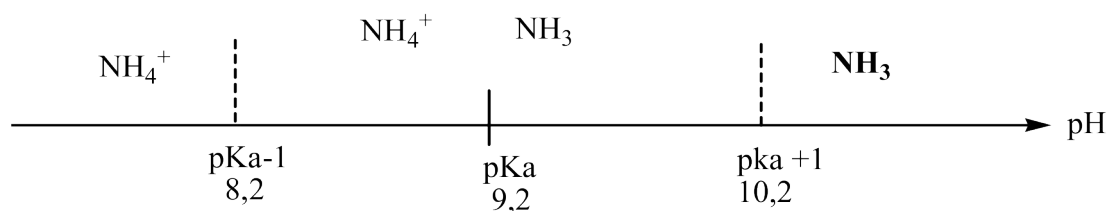
4- faire un tableau de matière

mol/l	NH_3	$+$	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	$+$	OH^-
EI	C		excès		0		≈ 0
EF	C-x		excès		x		x

4- condition d'équilibre chimique (lois d'action de masse) :

$$Q_{\text{éq}} = K_b = \frac{x \cdot x}{C-x} = \frac{x^2}{C-x}$$

5- hypothèse : vu la valeur de $Q_{\text{éq}}$ (K_b), on fait l'hypothèse que la réaction est très peu avancée (base faible faiblement dissocié), on considère que $x \ll C$ (sera validé si $x < \frac{C}{10}$)



-si $\text{pH} > \text{pKa} + 1$, l'hypothèse est validée $\Rightarrow C-x \approx C \Rightarrow x^2 = K_b \cdot C$

$$\Leftrightarrow x = \sqrt{K_b \cdot C}$$

Application numérique :

$$x = \sqrt{10^{-4,8} \cdot 10^{-2}}$$

$$x = 10^{-4,3} \text{ mol/l} < \frac{C}{10} = 10^{-3}$$

$\Rightarrow$ l'hypothèse est validée

7- calculer le pH :

$$\text{pOH} = -\log x = -\log 10^{-3,4} = 3,4$$

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

$$\text{pH} = 14 - 3,4 = 10,6$$

8- vérification des hypothèses secondaire : $\text{pH} \notin [6,5-7,5]$, donc l'auto protolyse de l'eau est bien négligeable.

$\Rightarrow \text{pH} > \text{pKa} + 1$

$\Rightarrow$ l'hypothèse de la base faiblement dissocié est acceptable.

$\Rightarrow$ calcul validé

$$\text{pOH} = -\log x \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log x \Leftrightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pKa} + \log C)$$

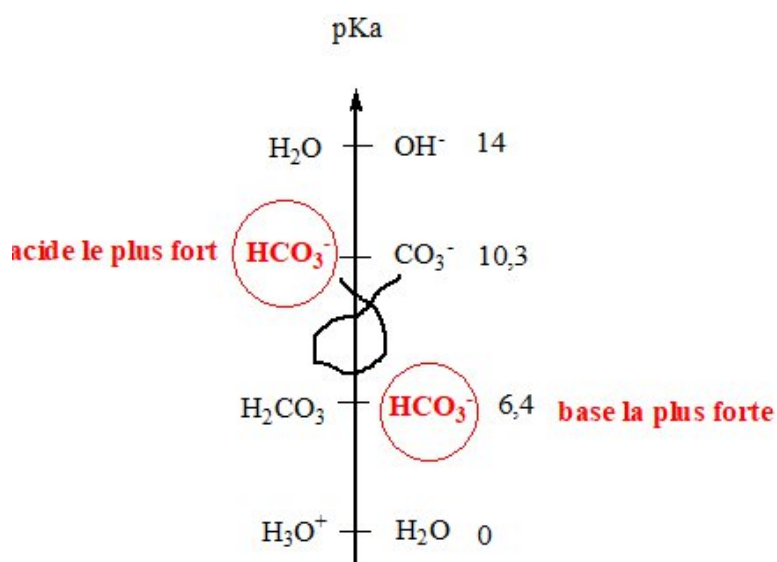
6. solution d'ampholyte

Exemple : Déterminer la composition à l'équilibre chimique et le pH d'une solution aqueuse de NaHCO_3 de concentration en quantité de matière $C = 0,001 \text{ mol/L}$.

Donnée : $\text{pKa} (\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pKa} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,6$.

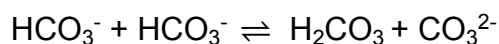
Solution

1-Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité (pKa) où on aura placé les différents couples acide/base engagés. Ne pas oublier les couples de l'eau.



2- Ecrire la réaction prépondérante :

La réaction prépondérante c'est l'acide H_2O et la base NH_3



3-calculer sa constante :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{k_{a2}}{K_{a1}} 10^{\Delta \text{pKa}} = 10^{6,4 - 10,3} = 10^{-3,9}$$

$K_{\text{eq}} = 10^{-9,3} \ll 1 \Rightarrow$ réaction prépondérante équilibrée ;

4- tableau de matière

mol/l	2HCO_3^-	$\rightleftharpoons$	H_2CO_3 +	CO_3^{2-}
EI	C		0	≈ 0
EF	C-2x		x	x

4- condition d'équilibre chimique (lois d'action de masse) :

$$Q_{\text{éq}} = K = \frac{k_{a2}}{K_{a1}} \Leftrightarrow \frac{x \cdot x}{C-2x} = \frac{x^2}{C-x} = K$$

5- hypothèse : vu la valeur de $Q_{\text{éq}}$ (K), on fait l'hypothèse que la réaction est très peu avancée, on considère que $2x \ll C \Rightarrow C-2x \approx C$.

$$\Rightarrow \left(\frac{x}{C}\right)^2 = K \Rightarrow x = C\sqrt{K}$$

A.N : $x = 10^{-3} \cdot \sqrt{10^{-3,9}} = 10^{-4,95} \text{ mol.l}^{-1}$

$$\Rightarrow 2x \ll C$$

$\Rightarrow$ Hypothèse validée

6. Calculer le pH

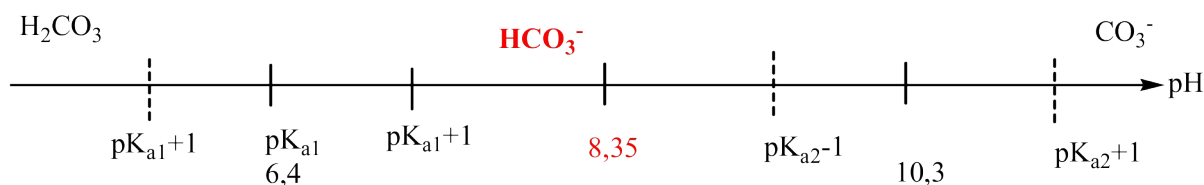
$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = x = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C - 2x = 10^{-3} - 2 \times 1,12 \cdot 10^{-5} \approx 9,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{p}K_{a1} + \log \left(\frac{C-2x}{x}\right)$$

A.N : pH = 8,34

$\Rightarrow$ accord avec le diagramme de prédominance



-Autre méthode pour le cas des ampholytes :

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

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log.[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

6. Solution tampon

6.1) Définition

Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu :

- Lorsqu'on ajoute un acide ou une base.
- Lorsqu'on effectue une dilution.

Ce sont des solutions formées d'un mélange, en quantité voisine soit :

- D'acide faible et de sa base conjuguée : $[AH] + [A^-]$
- De base faible et de son acide conjugué : $[B] + [BH^+]$

Le rôle des solutions tampons est particulièrement important dans les milieux biologiques où le pH doit être maintenu constant.

6.2) Préparation d'une solution tampon.

Une solution tampon est un mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A^- ; Le choix du couple acide base dépend du pH souhaité. On choisit un couple acide base dont le pK_a est proche du pH souhaité (moins d'une unité).

Trois méthodes :

1 – On mélange une solution **A** de l'acide faible AH et une solution **B** de la base faible A^- .

2 – On mélange une solution **A** de l'acide faible AH et une solution **B** de base forte : on neutralise partiellement la solution de l'acide faible.

3 – On mélange une solution **B** de la base faible A^- et une solution **A** d'acide fort : on neutralise partiellement la solution de la base faible.

dans tous les cas, la concentration $C(AH)$ de l'acide faible et la concentration $C(A^-)$ de la base faible doivent être proches : $C(AH) \approx C(A^-)$.

pH des solutions tampons :

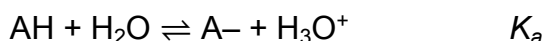
La solution comporte :

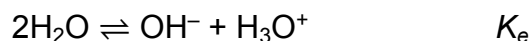
- Un acide AH à la concentration C_A .
- Sa base conjuguée A^- à la concentration C_B introduite sous forme de sel, $NaA(s)$.

Le sel est totalement dissocié en solution aqueuse.



En plus de la dissociation on a les équilibres suivants :





A l'équilibre les espèces chimiques présentes en solution sont : AH, A⁻, H₃O⁺, Na⁺ et OH⁻

- L'équilibre de dissociation de l'acide est caractérisé par : $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$
- Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C
- Conservation de masse : $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C_A + C_B$
- Electroneutralité de la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$
- Le sel se dissocie totalement on a : $[\text{Na}^+] = C_B$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$[\text{A}^-] = C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{AH}] = C_A - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{C_A - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}$$

Équation générale : Une équation du second degré en [H₃O⁺] qui permet alors de déterminer la concentration exacte en ion H₃O⁺.

Approximation de Henderson–Hasselbalch

On fait l'hypothèse que la dissociation de HA est faible devant les apports initiaux, c'est-à-dire que :

$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ dissocie $\ll C_A, C_B$, et négliger l'autoprotolyse de l'eau :

$$[\text{HA}] \approx C_A,$$

$$[\text{A}^-] \approx C_B,$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx K_a \frac{C_A}{C_B}.$$

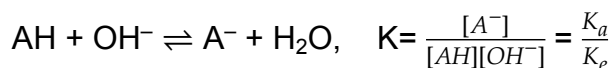
En passant en pH et en pK_a, on obtient la **formule de Henderson–Hasselbalch** :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \text{p}K_a + \log \frac{C_B}{C_A}$$

6.3) Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon définit l'aptitude que possède une solution tampon à maintenir le pH constant.

Soit une solution d'acide faible AH et de base faible A⁻ dont les concentrations apportées sont respectivement égales à C_A et C_B. On ajoute une petite quantité de solution d'hydroxyde de sodium.



mol/l	AH+	OH ⁻	A ⁻	H ₂ O
EI	C _a	dC	C _b	excès
EF	C _a -dC	0	C _b +dC	excès

Le pH augmente : soit dpH sa variation. On définit le pouvoir tampon par :

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = - \frac{dC_a}{dpH}$$

Dans cette expression, dC_a et dC_b sont, respectivement, les variations de concentration d'un acide fort ou d'une base forte ajoutées, entraînant une variation ΔpH du pH du milieu.

Plus la capacité tampon β est élevée, plus la solution tampon est efficace. On constate que β dépend des espèces acido-basiques considérées et de leurs concentrations.

- Un ajout de base (dC_B) provoque une faible augmentation de pH (dpH > 0).
- Un ajout d'acide (dC_A) provoque une faible diminution de pH (dpH < 0).

On peut démontrer que le pouvoir maximum d'une solution tampon correspond à des quantités équimolaires d'acide et de sa base conjuguée.

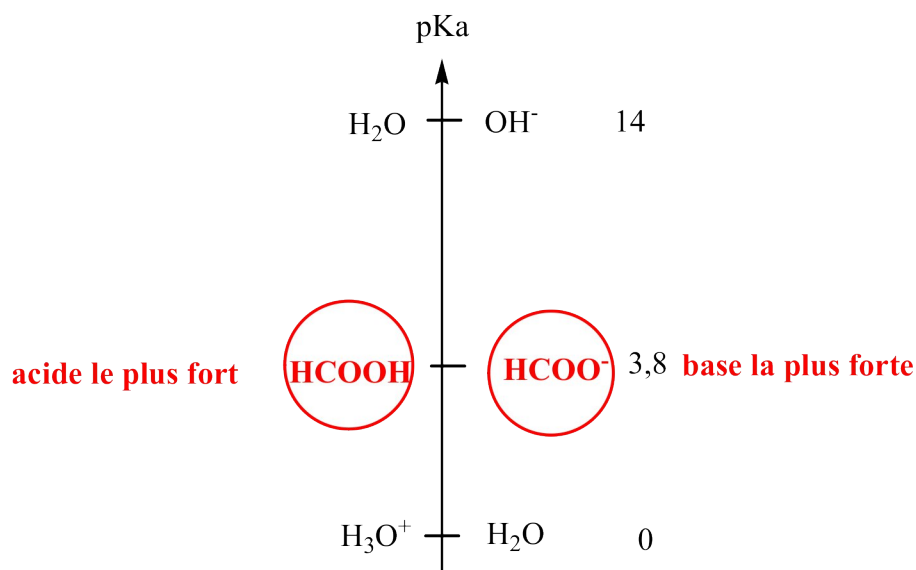
Exemple : calculer le pH d'une solution tampon

Soit une solution contenant de l'acide méthanoïque et du éthanoate de sodium aux concentrations apportées respectivement égales à C1 et C2.

Donnée : HCOOH/HCOO⁻ : pK_a = 3,8

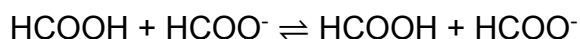
1-Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité (pK_a) où on aura placé les différents couples acide/base engagés. Ne pas oublier les couples de l'eau.





2- Décrire la réaction prépondérante :

La réaction prépondérante c'est l'acide HCOOH et la base HCOO⁻



3-calculer sa constante :

$$K = \frac{[\text{HCOOH}][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}][\text{HCOO}^-]} = 1$$

$K=1 \Rightarrow$ le système obtenu est stable (système n'évolue donc plus)

Cette réaction ne modifie pas l'état chimique du système, La composition du système n'est pas modifiée ou les concentrations de l'acide et de la base restent inchangées.

Calculer le pH

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

Réalisation d'un tampon par ajout d'une base forte à un acide faible :

Exemple :

On dispose d'une solution d'acide éthanoïque à 2 mol.l⁻¹, d'une solution de potasse 2,5mol.l⁻¹ et d'eau distillé. Comment préparer 5L d'une solution tampon de concentration totale $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ et de pH = 4,5.

Donnée : $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/ \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

Solution

Pour préparer cette solution, on souhaite satisfaire les deux relations :

$$\begin{cases} [CH_3OOH] + [CH_3COO^-] = 0,3 \text{ mol}^{-1} \dots(1) \\ pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3OOH]} \dots\dots\dots(2) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3OOH]} = 10^{pH-pK_a} = 10^{-0,3}$$

$$\Rightarrow [CH_3COO^-] = 10^{-0,3} [CH_3COOH] \dots\dots\dots(3)$$

On remplace (3) dans (1), on obtient :

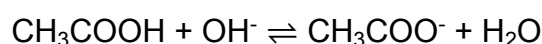
$$[CH_3COOH] + 10^{-0,3} [CH_3COOH] = 0,3$$

$$[CH_3COOH](1 + 10^{-0,3}) = 0,3$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH] = \frac{0,3}{1 + 10^{-0,3}} = 0,20 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow [CH_3COO^-] = 0,3 - 0,2 = 0,10 \text{ mol}^{-1}$$

Les ions CH_3COO^- sont obtenus par la réaction entre KOH et CH_3COOH



Calculer la constante d'équilibre de la réaction :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3OOH][OH^-]} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2} \Rightarrow \text{réaction quantitative et le réactif}$$

limitant et OH^-

mol	$CH_3COOH +$	$OH^- \rightleftharpoons$	CH_3COO^-	H_2O
			+	
EI	$n_a = C_a V_a$	$n_b = C_b V_b$	0	excès
EF	$C_a V_a - C_b V_b$	0	$C_b V_b$	excès

$$V_{total} = V_a + V_b + V_{H_2O} = 5L$$

$$\begin{cases} V_{totale} = V_a + V_b + V_{H_2O} \\ [CH_3OOH] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_{total}} \Rightarrow V_a = \frac{[CH_3OOH] V_{total} - C_b V_b}{C_a} \\ [CH_3COO^-] = \frac{C_b V_b}{V_{total}} \Rightarrow V_b = \frac{[CH_3COO^-] \times V_{total}}{C_b} \end{cases}$$

$$AN : V_b = 200 \text{ mL}, V_a = 750 \text{ mL}, V_{H_2O} = 4,050 \text{ mL}$$

