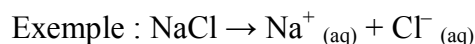


Chapitre 2 : Equilibres acido-basique

Un électrolyte est défini comme une solution aqueuse contenant un composé qui se dissocie en ions, conduisant ainsi le courant électrique.

- Les électrolytes forts sont totalement ionisés en solution.



- Les électrolytes faibles sont partiellement ionisés selon un équilibre chimique. Il s'agit d'un équilibre ionique.

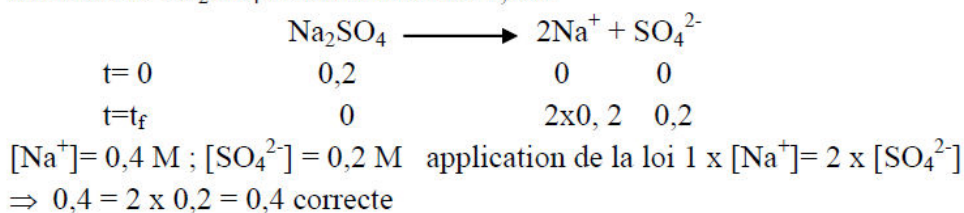


➤ L'électroneutralité des solutions

Une solution est toujours électriquement neutre : $\sum_i Z_i [i] = 0$, le nombre (ou la concentration) des charges positives est égale au nombre (ou à la concentration) des charges négatives. L'électroneutralité d'un mélange de composés ioniques en solution traduit le fait que la charge électrique totale de la solution doit toujours être nulle.

Exemple :

Solution de Na_2SO_4 de concentration 0,2M



Solution contenant Na_2SO_4 de concentration 0,2 M et KCl de concentration 0,3 M ;

1. $[\text{Na}^+] = 2 \times 0,2 = 0,4 \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 \text{ M}$.

2. $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,3 \text{ M}$.

Application de la loi : $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] \Rightarrow 0,4 + 0,3 = 2 \times 0,2 + 0,3$
 $\Rightarrow 0,7 = 0,7$

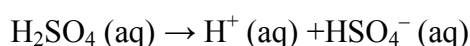
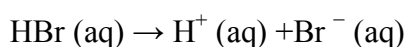
2.1. Les définitions acide, base

1) Définition d'Arrhenius Ostwald (1880)

Selon cette première théorie historique :

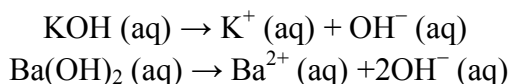
- Un **acide** est une substance contenant des atomes d'**Hydrogène** qui par dissociation dans l'eau vont se transformer en ions **Hydrogène chargé**, H^+ (c'est-à-dire en **proton**.)

Exemples :



- Une **base** est une substance qui par dissociation dans l'eau libérera des **ions hydroxyde** OH^- .

Exemples :



2) Définition de Brønsted Lowry (1923)

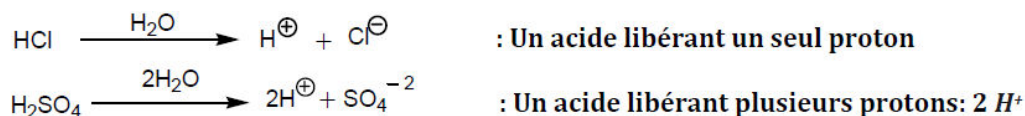
En 1923, les deux chimistes *J.N. Brønsted* (Dnemark) et *J.M. Lowry* (Angleterre) ont proposé simultanément une définition de la notion d'acide et de base, reposant sur les échanges de protons entre espèces.

- Un **acide** est un donneur de proton (s), c'est-à-dire une espèce susceptible de libérer (céder) un ou plusieurs proton H^+ ;

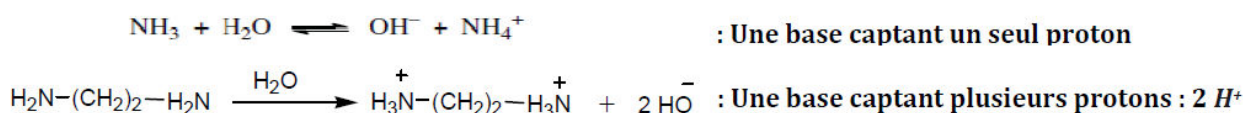
- Une **base** au contraire est une accepteuse de proton (s), donc une espèce susceptible de capter un ou plusieurs proton H^+ .

Exemples :

Les acides



Les bases



3) Définition de Lewis

Cette théorie est beaucoup plus générale que les précédentes :

- Un **acide de Lewis** est une substance (espèce) qui possède une lacune électronique (c'est-à-dire un déficit électronique).

Exemples : les métaux de transition (Cu^{2+} , Ni^{2+}), sels métalliques (AlCl_3 , FeBr_3)

- Une **base** est une substance (espèce) possédant un doublet électronique.

Exemples : les amines et ses dérivés (RNH_2), les imines ($-\text{C}=\text{N}$),.....

Cette théorie explique en particulier l'acidité de composés ne possédant pas d'atomes d'hydrogène (ou de protons).

2.2. Couples acide base en solution aqueuse

La définition de *Brønsted* permet de définir la notion de couple acide-base. Lorsque une espèce acide AH cède un proton, il se forme une espèce basique, qui sera notée A^- , selon l'équation de réaction suivante :



Cet équilibre chimique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide AH et la base A^- .

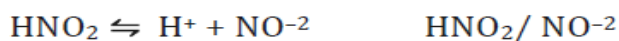
On dit alors que A^- est la **base conjuguée** (ou forme basique) de AH . Inversement, AH est l'**acide conjugué** (ou forme acide) de la base A^- .

Le couple AH/A^- forme un **couple acide-base**.

Rappelons qu'un proton n'existe pas à l'état libre en solution : il est fixé par une molécule d'eau pour donner l'ion **hydronium** H_3O^+ (aq).

Exemples de couples acide/base conjugués

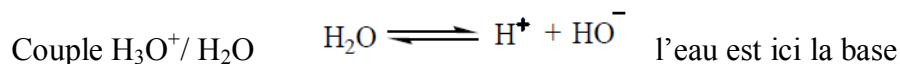
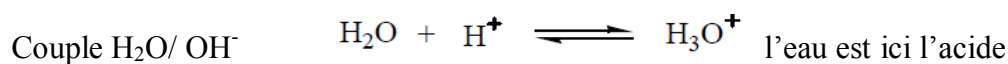
- L'acide nitreux HNO_2 est un acide dont la base conjuguée NO_2^- est l'ion nitrite :



- L'ammoniac NH_3 est la base conjuguée de l'ion ammonium NH_4^+ :



L'eau est une espèce **amphotère** qui peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base vis-à-vis d'une autre espèce. Elle intervient dans les couples H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- .



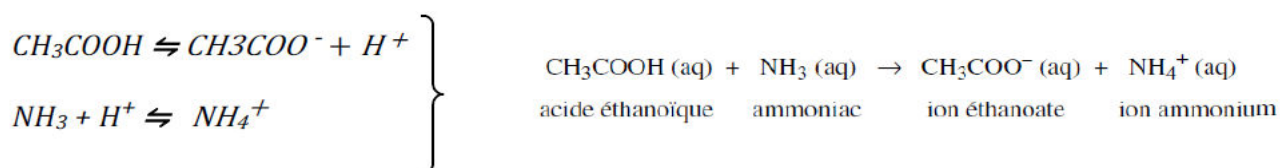
Un amphotère ou ampholyte est une espèce qui peut jouer aussi bien un rôle basique ou acide suivant la réaction proposée

➤ Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique correspond à un échange de proton entre un acide et une base. Elle met en jeu 2 couples.

Exemple :

La mise en solution de l'acide acétique, CH_3COOH avec l'ammoniac, NH_3 dans l'eau conduit à une réaction acido-basique dans laquelle NH_3 joue le rôle d'une base :



2.3. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques.

a) Equilibre de dissociation de l'eau.

En plus d'autres ions, toute solution aqueuse contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- .

La concentration des ions H_3O^+ et OH^- sont reliées entre elles par le **produit ionique de l'eau** K_e avec :

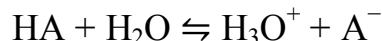
$$[H_3O^+].[HO^-] = K_e = 10^{-14} \quad \text{à } T=25^\circ C$$

$$K_e = 10^{-14}, pK_e = -\log K_e = 14$$

- Dans l'eau pure à 25°C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$.
- Le produit ionique de l'eau K_e ne dépend que de la température.

b) Constante d'acidité K_a

Lorsqu'un acide faible AH est mis dans l'eau, il se produit une dissociation



Un acide peut être caractérisé par sa constante d'acidité.

La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre donne :

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]} ; [H_2O] \text{ étant constante}$$

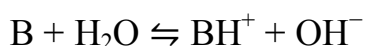
$$K \cdot [H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \rightarrow K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

K_a est par définition la constante d'acidité de l'acide HA, c'est la constante de dissociation de l'acide HA dans l'eau.

c) Constante de basicité K_b

La réaction générale d'une base en milieu aqueux est notée :



K_b est la constante de basicité de la base B. c'est la constante de dissociation de la base B dans l'eau.

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[acide \text{ conjugué}][OH^-]}{[base]} ; pK_b = -\log K_b$$

- K_a et K_b sont en fonction de la température et de la nature du solvant.
- Pour les polyacides ou polybases, on définit plusieurs constantes d'acidité ou de basicité.

d) Relation entre K_a et K_b

- Pour l'équilibre $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$\left. \begin{array}{l} K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{[base][H_3O^+]}{[acide]} \\ K_e = [OH^-][H_3O^+] \rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} K_a = \frac{[base] K_e}{[acide] [OH^-]} \\ \frac{K_e}{K_a} = \frac{[acide] [OH^-]}{[base]} = K_b \end{array}$$

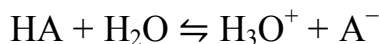
$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = pK_e \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

2.4. Forces des acides et des bases

La force d'un acide ou d'une base est sa tendance à céder ou à capter un proton plus ou moins facilement. Cette force est liée à la valeur de leur constante de dissociation et est mesurée par rapport à un couple de références qui est celui du solvant.

- Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+ .



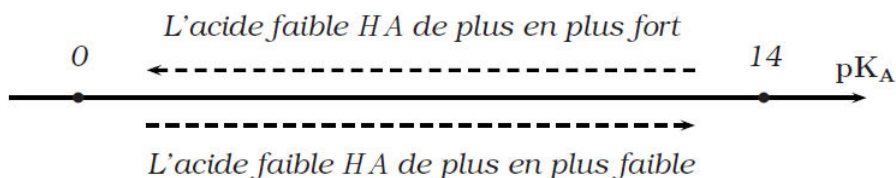
Plus un acide est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 (sens direct) et par conséquent plus K_a est grand :

$$\text{acidité croissante} \Leftrightarrow K_a \nearrow ; pK_a \searrow$$

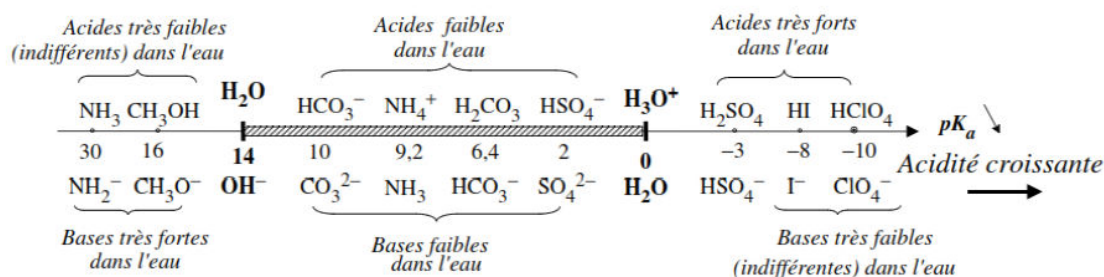
- Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+ (la base se protone).

Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 2 (inverse) et par conséquent plus la constante K_a du couple acido-basique AH/A est faible.

$$\text{Basicité croissante} \Leftrightarrow K_a \searrow ; pK_a \nearrow$$



Exemples de couples acido-basiques :



Relation entre K_a , K_b et α (Coefficient d'ionisation ou de dissociation)

Le coefficient d'ionisation (ou de dissociation) noté α est une autre grandeur qui évalue l'état de dissociation d'un acide ou d'une base. Il représente la fraction de la quantité de matière c'est-à-dire le nombre de moles d'acide ou de base ionisée.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide ou de base ionisée}}{\text{nombre de moles d'acide ou de base introduite initialement}}$$

Soit la réaction suivante : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

nombre de moles initiales n_0 0 0

nombre de moles à l'équilibre $n_0 - \alpha n_0$ αn_0 αn_0

La constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{\frac{\alpha n_0}{V} \cdot \frac{\alpha n_0}{V}}{\frac{n_0 - \alpha n_0}{V}} = \frac{\alpha^2 n_0}{V(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)}$$

Dans le cas où α est très faible : $K_a = \alpha^2 C_0$

Le coefficient d'ionisation α est compris entre 0 et 1. Donc à une concentration donnée : $0 < \alpha < 1$

- plus $\alpha \rightarrow 1$, plus l'acide (ou la base) est fortement ionisé dans l'eau, plus l'acide est fort.
- plus $\alpha \rightarrow 0$, moins l'acide (ou la base) est ionisé dans l'eau, plus il est faible.
- si $\alpha = 0$, le composé n'est pas ionisé.

2.5. Notion de pH

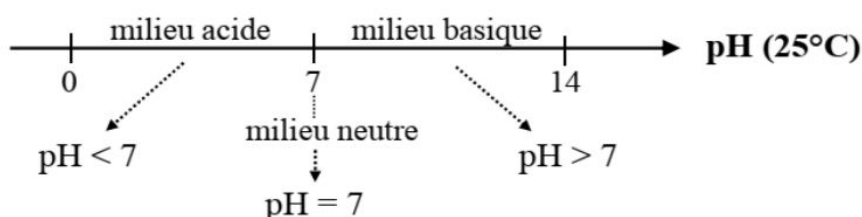
Le pH est une grandeur **sans unité** qui dépend directement de la concentration en ions hydronium H_3O^+ d'une solution aqueuse selon la relation :

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

- Solution acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ et $\text{pH} < 7$; $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$
- Solution basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ et $\text{pH} > 7$; $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$.

Le pH évolue en sens inverse de la concentration en $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Plus la concentration en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sera élevée en solution, plus le pH sera faible.

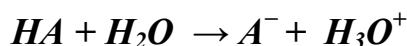
l'échelle de pH :



2.5.1. Calcul du pH

➤ pH d'un monoacide fort

Un acide fort est acide presque totalement ionisé en solution aqueuse.



On écrit les relations existant entre les concentrations des espèces (C_0 est la concentration introduite d'acide) :

- Relation d'électroneutralité : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ {1}
- Relation de conservation des espèces : $[A^-] = C_0$ {2}
- Constantes d'équilibres (pas d'équilibre car la dissociation de l'acide est totale).
- Produit ionique de l'eau : $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = K_e$

Des relations {1, 2} on tire : $[H_3O^+] = C_0 + [OH^-]$
le milieu étant très acide, $[OH^-]$ est négligeable devant C_0 .

Il reste : $[H_3O^+] = C_0$ et **$pH = -\log C_0$**

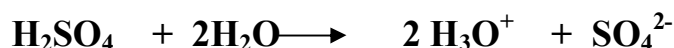
- Si le milieu est très dilué $[OH^-]$ n'est plus négligeable.
- Si le milieu est très concentré, le pH diminue car la dissociation n'est plus totale.

➤ pH d'une monobase forte

Une solution de base forte résulte de la dissolution dans l'eau d'un hydroxyde métallique, soit C_b la concentration de base, on aura alors :

$$[OH^-] = C_b \text{ donc } \boxed{pH = 14 + \log C_b}$$

➤ pH d'un diacide



L'électroneutralité : $2[SO_4^{2-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$

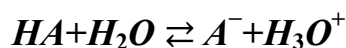
Conservation de masse : $[SO_4^{2-}] = C_a$

Approximation : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

$$2[SO_4^{2-}] + \cancel{[OH^-]} = [H_3O^+] \text{ donc } [H_3O^+] = 2[SO_4^{2-}] = 2C_a$$

Négligeable

$$pH = -\log 2C_a$$

➤ **pH d'un acide faible ou partiellement ionisé**

- Relation d'électroneutralité : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ {1}
- Relation de conservation des espèces : $[A^-] + [HA] = C_0$ {2}
- Constantes d'équilibres : $K_a \cdot [HA] = [H_3O^+] \cdot [A^-]$ {3}
- Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ {4}

Dans la relation {3} on remplace les termes de concentration de HA et A^- évalués respectivement dans {1,2}.

On obtient : $[H_3O^+]^2 - K_e = K_a (C_0 - ([H_3O^+] - [OH^-]))$.

On peut faire les approximations suivantes :

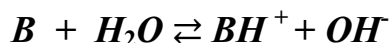
- Le milieu est acide (si K_a n'est pas trop faible) : alors $[OH^-] \ll [H_3O^+]$,

$$\text{il reste : } [H_3O^+]^2 = K_a (C_0 - [H_3O^+])$$

Le milieu est un milieu acide faible (peu dissocié) : $[H_3O^+] \ll C_0$,

$$\text{il reste : } [H_3O^+]^2 = K_a \cdot C_0$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$$

➤ **pH d'une base faible**

Comme pour l'acide partiellement ionisé on aura :

$$\text{Electroneutralité : } [OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$$

$$\text{Conservation de la masse : } [BH^+] + [B] = C_b$$

$$\text{Produit ionique de l'eau : } [H_3O^+][OH^-] = K_e$$

Approximation :

- Le milieu est basique donc : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ donc $[BH^+] \cong [OH^-]$
- La base est faible donc dissociation faible $[BH^+] \ll [B] \rightarrow C_b = [B]$

On remplace les deux approximations dans la constante de basicité :

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \quad ; \quad [OH^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad ; \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$\sqrt{K_b C_b} = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{\sqrt{K_b C_b}}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{\sqrt{K_b C_b}}$$

$$pH = -\log K_e - (-\log \sqrt{K_b C_b}) = -\log K_e + \frac{1}{2}(\log K_b + \log C_b)$$

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}(\log K_b + \log C_b)$$

On a également $pK_e = pK_a + pK_b \rightarrow pK_b = pK_e + pK_a$

On remplace dans la relation du pH

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}(\log C_b - pK_e + pK_a)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(\log C_b + pK_a)$$

➤ Coefficient de dissociation α d'un acide

Départ	AH	A ⁻	+ H ⁺
	C ₀	0	0
Equilibre	C ₀ (1- α)	C ₀ . α	C ₀ . α

$$K_a = \frac{C_0 \times \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

	Fort	Moyen	Faible
Acides	$\alpha = 1$	$0,1 < \alpha < 1$	$\alpha < 0,1$
	$K_a \rightarrow \infty$	$K_a > 10^{-2}$	$K_a < 10^{-2}$

Pour les acides faibles α est petit devant 1. De ce fait :

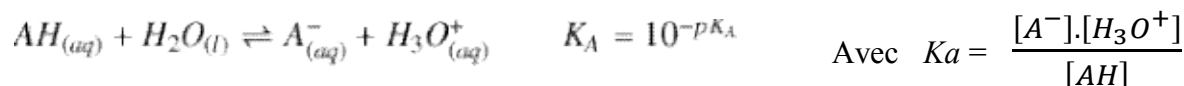
$$K_a \cong C_0 \times \alpha^2 \quad \text{ou encore} \quad \alpha \cong \left(\frac{K_a}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}}$$

2.5.2. Domaine de prédominance

Le domaine de prédominance concerne les couples acide/base AH/ A⁻ pour lesquels on observe un équilibre quand l'acide réagit avec l'eau, c'est à dire dont le **pKa** est compris entre 0 et 14.

Il permet de connaître quelle forme est prédominante dans un couple AH/ A⁻ en fonction du pH.

L'acide et sa base conjuguée coexistent pour tout pH mais dans de très faibles quantités pour des pH extrêmes.



$$\text{Donc : } -\log K_a = -\log \left(\frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]} \right)$$

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+] - \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \quad \text{avec} \quad -\log K_a = pK_a \quad \text{et} \quad -\log [H_3O^+] = p\text{H}$$

$$\text{Donc } pK_a = pH - \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

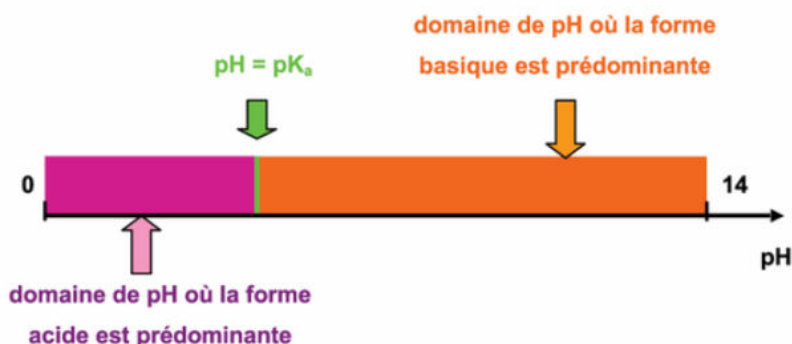
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

de façon plus générale :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[base]}{[acide]} \right)$$

- si $[A^-] = [HA] \Rightarrow pH = pK_a$.
- si $[A^-] > [HA]$ (la base prédomine) $\Rightarrow pH > pK_a$.
- si $[A^-] < [HA]$ (l'acide prédomine) $\Rightarrow pH < pK_a$.

On représente ces relations sous la forme d'un diagramme de prédominance :



2.5.3. pH des sels

On appelle sel toute espèce neutre qui, en solution, est dissociée en ions de signes contraires qui ne sont ni H^+ ni OH^-

- Ce sont généralement des composés ioniques.
- Les sels utilisés ici sont totalement dissociés dans l'eau

Exemples: $NaCl$, NH_4NO_3

➤ Sel d'acide fort et de base forte

Donnent en solution des ions aprotiques $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

La solution est neutre, $pH = 7$

➤ Sel d'acide faible et de base forte

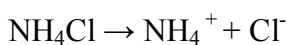
Donne en solution de cations aprotiques et des anions basiques :



La solution est basique, $pH > 7$

➤ Sel d'acide fort et de base faible

Donne en solution de cations aprotiques et des anions acides :



la solution est acide, $pH < 7$

➤ Sel d'acide faible et de base faible

NH_4CN : Donne en solution des anions basiques et des cations acides: la solution peut être acide ou basique selon leurs forces relatives. (ion aprotique = ne réagit pas avec l'eau = indifférent)

2.5.4. pH des mélange

a) Mélange de deux acides forts

Une solution d'un acide (HX) de volume V_1 et de concentration C_1^0 .

Une solution d'un acide (HY) de volume V_2 et de concentration C_2^0 .

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

$$C.M\ 1 : C_1 = [X^-] = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$C.M\ 2 : C_2 = [Y^-] = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2)$$

$$N.E.: [OH^-] + [X^-] + [Y^-] = [H_3O^+]$$

➤ Approximation:

Si $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ (C_1 ou $C_2 > 10^{-6.5} M$)

$$[H_3O^+] = C_1 + C_2$$

$$pH = -\log (C_1 + C_2)$$

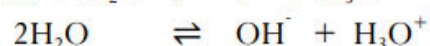
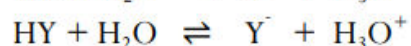
b) Mélange d'un acide fort et un acide faible

Une solution d'un acide fort (HX) de volume V_1 et de concentration C_1^0 .

Une solution d'un acide faible (HY) de volume V_2 et de concentration C_2^0 .

➤ Espèces chimiques présentes

HY, X^- , Y^- , H_3O^+ , OH^-



➤ Relations entre les concentrations :

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

$$K_a = [Y^-] [H_3O^+] / [HY]$$

$$C.M\ 1 : C_1 = [X^-] = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$C.M\ 2 : C_2 = [HY] + [Y^-] = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2)$$

$$E.N : [X^-] + [Y^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

➤ Approximation 1: $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

➤ Approximation 2: $[Y^-] \ll [HY]$.

Le plus souvent, la quantité d'ions H_3O^+ produite par l'ionisation de l'acide faible est négligeable devant celle provenant de l'acide fort et $[H_3O^+]$ dans la solution est très proche de C_1 concentration de l'acide fort.

Dans ce cas:

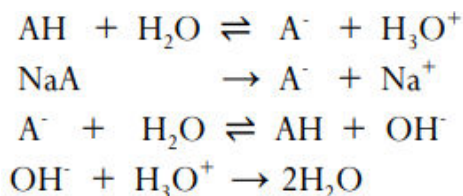
$$pH \approx -\log C_1$$

Ceci est possible dans le cas où les concentrations initiales des deux acides ne sont pas très différentes, on dit que le pH de la solution est imposé par l'acide le plus fort.

c) Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

On considère une solution contenant un acide faible AH de concentration C_a et le sel NaA de concentration C_b .

➤ Réactions chimiques qui ont lieu



➤ Espèces chimiques présentes en solution $\text{Na}^+; \text{AH}; \text{A}^-; \text{H}_2\text{O}; \text{H}_3\text{O}^+; \text{OH}^-$

➤ Relations entre les concentrations

$$\begin{array}{llll} K_c = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] & (1) & \text{(C.M.)} & [\text{AH}] + [\text{A}^-] = c_a + c_b & (3) \\ K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} & (2) & \text{(C.M.)} & [\text{Na}^+] = c_b & (4) \\ & & \text{(N.E.)} & [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] & (5) \end{array}$$

➤ Approximation

Les ions H_3O^+ et OH^- provenant des deux réactions acido-basiques de AH et A^- avec l'eau, se combinent pour donner H_2O .

Les quantités restantes de H_3O^+ et OH^- sont très faibles et sont donc négligeables par rapport aux autres concentrations.

$$(5) \rightarrow [\text{A}^-] \approx [\text{Na}^+]$$

$$(3) \text{ et } (4) \rightarrow [\text{A}^-] \approx c_b \text{ et } [\text{AH}] \approx c_a$$

$$(2) \rightarrow K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{c_b}{c_a}$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_b}{c_a}}$$

C'est le pH d'une solution tampon

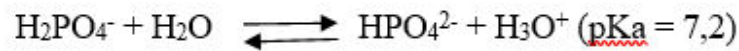
Une **solution tampon** est une solution qui a la propriété de conserver son pH à peu près constant par addition d'acide ou de base.

Une solution tampon est préparée :

- par **mélange équimolaire** d'un acide faible et de sa base conjuguée,
- à partir de l'acide faible sur lequel on fait réagir une base forte pour former la forme basique conjuguée de cet acide,

- à partir de la base faible sur laquelle on fait réagir un acide fort pour former la forme acide conjuguée de cette base.

Le pH varie peu avec les fluctuations du rapport $[B]/[A]$ comme le montre l'exemple du mélange tampon phosphate monosodique - phosphate disodique.



Si à un tel mélange équimolaire de $\text{pH}=7,2$, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration de $0,1\text{M}$, le pH devient :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right)$$

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,2 + \log \frac{(1-0,1)}{(1+0,1)} = 7,1$$

Exercices d'application

1) Calculons le pH d'une solution contenant $0,4\text{ M}$ d'acide formique HCO_2H et $0,1\text{ M}$ de sa base conjuguée HCO_2Na avec $\text{p}K_a = 3,75$.

Réponse: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log [B] / [A] = 3,75 + \log (0,1 / 0,4) = 3,14$

2) Déterminons le pH:

a) d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à $0,01\text{ M}$

b) d'un mélange d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à $0,01\text{ M}$ à une solution d'acide acétique et l'acétate de sodium $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}] = 0,1\text{ M}$. ($\text{p}K_a = 4,8$)

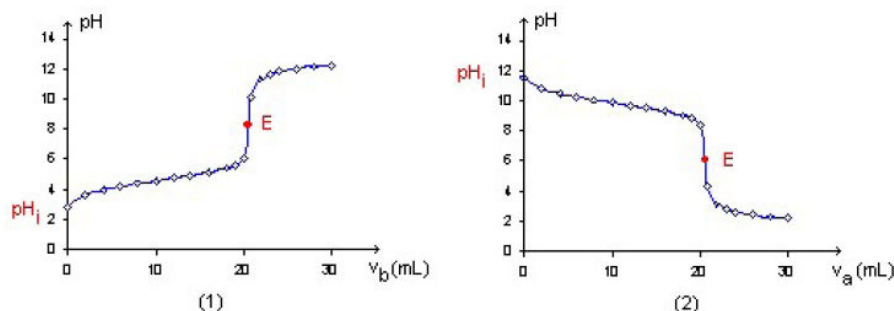
Réponses :

a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01\text{ M}$ alors $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2$

b) Tampon $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. $\text{pH} = 4,8 + \log [(0,1 - 0,01) / (0,1 + 0,01)] = 4,71$

2.6. Titrages acido-basiques

Titre une solution d'acide consiste à déterminer la concentration de l'acide dans cette solution. On utilise pour cela une solution de base de concentration connue appelée **solution titrante**. Allure générale de la **courbe de titrage**, (Suivi pH métrique).



Avant l'**équivalence** la solution titrée est en excès (بالزيادة) dans le bécher; après l'équivalence la solution titrante est en excès dans le bécher. On écrira à l'équivalence E:

Quantité de matière d'acide = Quantité de matière de base ; soit $C_a V_a = C_b V_b$.

2.6.1. Méthodes pour déterminer le point d'équivalence

méthode colorimétrique	méthode conductimétrique	méthode pH-métrique
Par changement de couleur du mélange réactionnel ou de l'indicateur coloré, très utilisé pour les titrages d'oxydoréduction.	Par changement brutal de la pente de la courbe suivant la conductivité du mélange réactionnel au cours du dosage.	Par variation brutale de la valeur du pH du mélange réactionnel : méthode utilisée pour les titrages acido-basiques.

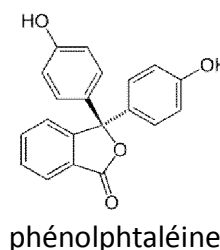
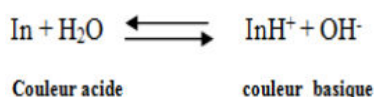
2.6.2. Indicateurs colorés

Un indicateur coloré est un acide (une base) faible organique dont la forme non dissociée a une couleur différente de sa forme basique (ou acide) conjuguée.

Indicateur acide



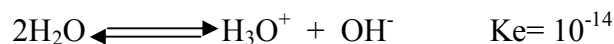
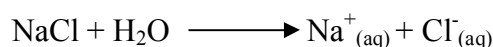
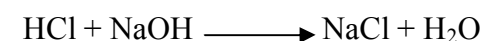
Indicateur basique



Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	pK_A	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	3,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	4,9	Bleu
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,0 – 7,6	7,1	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	8,5	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 10,0	9,4	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	≈ 11	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,8 – 14,0	12,8	Jaune

2.6.3. Titrage d'une solution d'acide fort (ou de base forte) par une solution de base forte (ou d'acide fort)

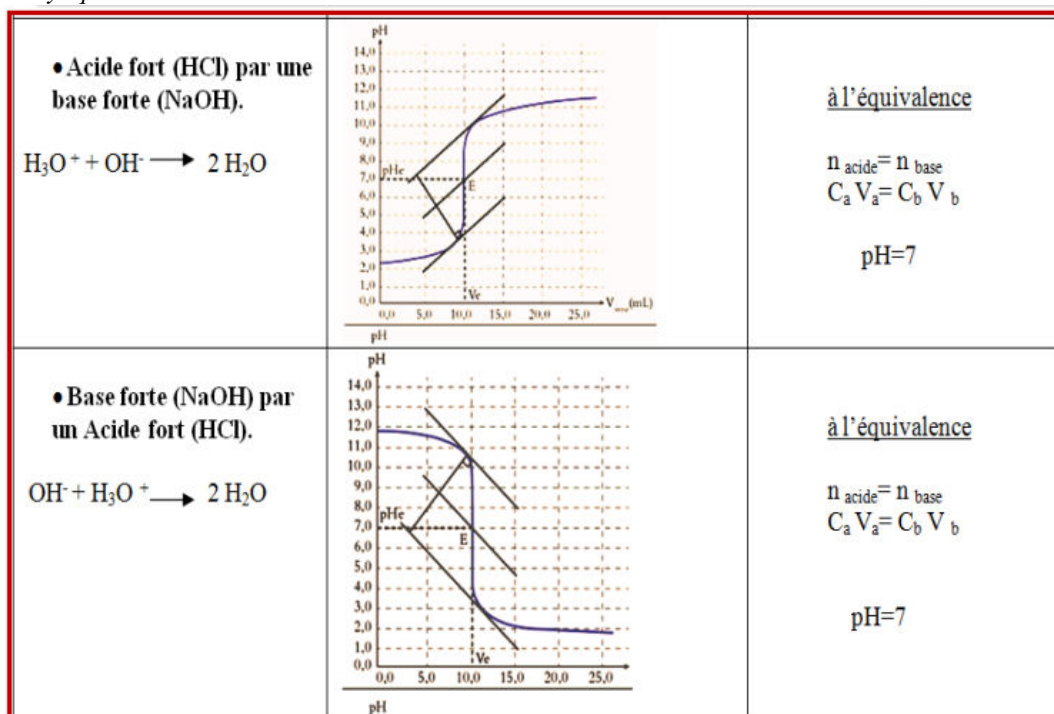
Soit la réaction de neutralisation suivante:



($Na^+_{(aq)}$ ne modifie pas le pH de la solution: Na^+ est inactif)

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} ; [H_3O^+] = [OH^-] \quad [H_3O^+] = 10^{-7} \quad pH = 7 \quad \text{à } 25^\circ C.$$

Les sels d'acides forts et de bases fortes se dissocient dans l'eau sans modifier le pH. la solution reste **neutre**.



2.6.4. Titrage d'une solution d'acide faible AH par une solution de base forte représentée par l'ion HO^-

L'équation de la réaction de neutralisation est donnée comme suit:



La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et OH^- ont totalement disparu. La solution ne contient alors que la base A^- . Le pH est donc supérieur à 7.

Soit une solution d'acide faible HA d'une concentration C_0 et d'une constante d'acidité K_a et on veut la neutraliser par une base forte OH^- . Supposons que la quantité de la base ajoutée pendant la neutralisation est $x C_0$, nous pouvons résumer les étapes de neutralisation (titrage) dans le tableau suivant :

x	[AH]	[A ⁻ _{aq}]	[OH ⁻]	milieu	pH
x=0	C_0			Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_0)$
$0 < x < 1$	$C_0(1-x)$	$x C_0$		Solution tampon	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(x/1-x)$
x=1		C_0		Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{p}K_a - \log C_0)$
x>1		C_0	$C_0(x-1)$	Mélange base faible base forte	$\text{pH} = 14 + \log(x-1)C_0$

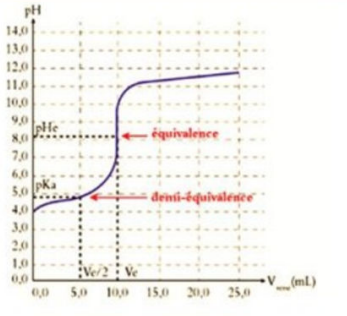
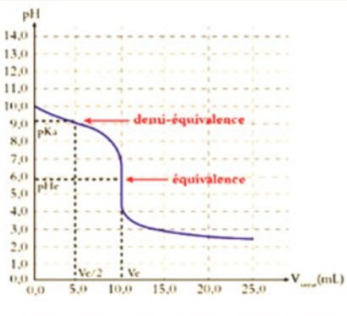
La solution aqueuse d'un sel de base forte et d'acide faible a un pH basique ($\text{pH} > 7$)

2.6.5. Titrage d'une solution de base faible A^- par une solution d'acide fort représentée par l'ion H_3O^+

L'équation de la réaction est : $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces A^- et H_3O^+ ont totalement disparu. La solution ne contient alors que l'acide faible AH. Le pH est donc inférieur à 7.

La solution aqueuse d'un sel d'acide fort et de base n'est pas neutre.
Elle a un pH acide ($pH < 7$).

Acide faible (du couple HA/A-) Par une base forte $HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$		<u>A l'équivalence</u> $(V=V_e) : pH > 7$. - La solution est une solution de base faible A^-. <u>A la demi-équivalence</u> $(V=V_e/2)$ et $pH = pK_a$ donc $[A^-] = [AH]$ La solution est une solution tampon.
une base faible (du couple HA/A-) Par Acide forte $A^- + H_3O^+ \longrightarrow AH + H_2O$		<u>A l'équivalence</u> $(V=V_e) : pH < 7$. - La solution est une solution de acide faible <u>HA</u>. <u>A la demi-équivalence</u> $(V=V_e/2)$ et $pH = pK_a$ donc $[AH] = [A^-]$. La solution est une solution tampon.