



Pitié-Salpêtrière

**Université Pierre-et-Marie-Curie**

**Faculté de Médecine  
Pierre-et-Marie-Curie  
PCEM 1**

Support de cours

**CHIMIE GENERALE**

**CHAPITRE VI - EQUILIBRES  
ACIDO-BASIQUES**

*Professeur Antoine GEDEON*

*Professeur Ariel de KOZAK*

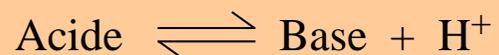
(mise à jour : 28/5/2007)

# CHAPITRE VI : EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

## 1. Définitions.

### 1.1. Monoacide et monobase.

J.N. Brønsted : un acide est une espèce pouvant libérer un proton  $H^+$  pour le donner à une autre espèce; une base est une espèce susceptible de capter un proton en provenance d'une autre espèce.



L'acide et la base sont dits "conjugués" ; ils forment un couple acido-basique noté : **acide / base**.

*Exemple* :  $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$  : couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$

L'ion acétate  $CH_3COO^-$  est la base conjuguée de l'acide acétique  $CH_3COOH$ .

### 1.2. Polyacide et polybase.

Un polyacide est une espèce pouvant libérer 2 ou plusieurs protons; une polybase est une espèce pouvant fixer 2 ou plusieurs protons.

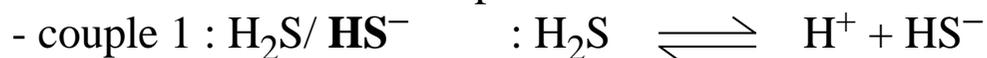
*Exemple* :  $H_2S \rightleftharpoons 2 H^+ + S^{2-}$  ;  $H_2S$  est un diacide capable de libérer deux protons;  $S^{2-}$  est une dibase pouvant fixer deux ions  $H^+$ .

### 1.3. Ampholyte.

Un ampholyte est un composé qui peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base.  
**Les solutions correspondantes sont dites "amphotères".**

*Exemple :*

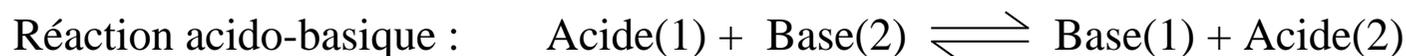
Considérons les deux couples suivants :



L'ion  $\text{HS}^-$  est un ampholyte, car il joue le rôle d'un acide dans le couple  $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$  et se comporte comme une base dans le couple  $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$ .

## 2. Réaction acido-basique.

Une réaction acido-basique implique deux couples acide-base conjugués qui échangent des protons :

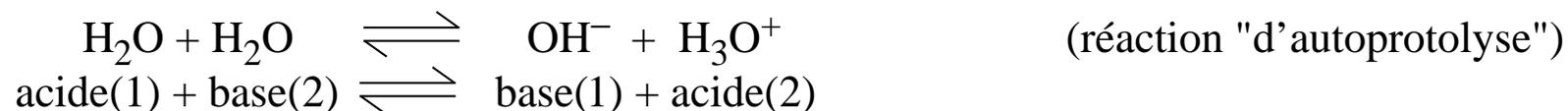


## 2.1. Réaction acido-basique en milieu aqueux.

- L'eau est un ampholyte appartenant aux 2 couples suivants :

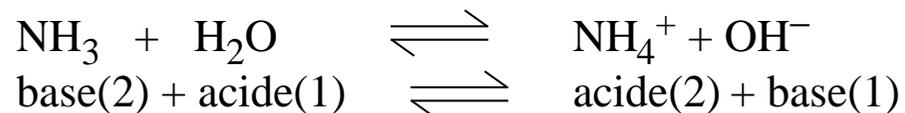
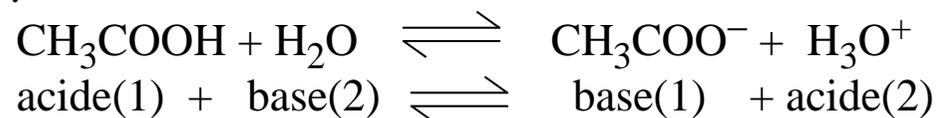


- Le caractère ampholyte de l'eau se traduit alors par la superposition des réactions :



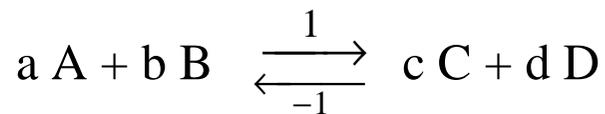
- Lorsqu'on introduit un acide (AH) ou une base (B) dans l'eau, il se produit alors une réaction entre la substance introduite et le solvant (eau) :

*Exemples :*



### 3. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques.

La constante d'équilibre  $K$  de toute réaction acido-basique est donnée par la loi d'action de masse :



$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}$$

où :  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_C$  et  $a_D$  sont les activités des espèces A, B, C et D à l'équilibre et  $[A]_{\text{éq}}$ ,  $[B]_{\text{éq}}$ ,  $[C]_{\text{éq}}$  et  $[D]_{\text{éq}}$  les concentrations de ces mêmes espèces à l'équilibre.

#### 3.1. Equilibre de dissociation de l'eau.

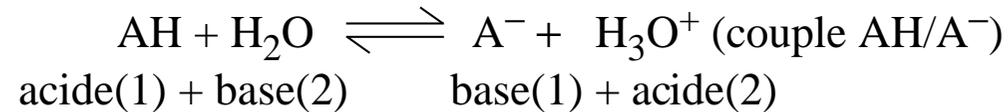
L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  est caractérisé par une constante d'équilibre  $K_e$  appelée "produit ionique" de l'eau.

$$K_e = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (a_{\text{H}_2\text{O}} = 1)$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : K_e = 10^{-14} \Rightarrow \text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

### 3.2. Constante d'acidité.

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

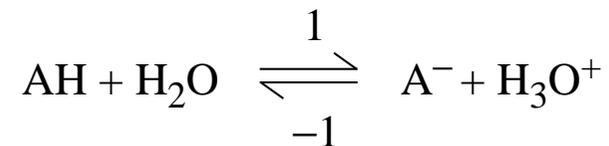


La constante d'équilibre de dissociation de l'acide HA, appelée « constante d'acidité »  $K_a$ , s'écrit :

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{a}_{\text{H}_2\text{O}} = 1) \quad \text{On pose : } \text{p}K_a = -\log K_a$$

### 4. Force des acides et des bases.

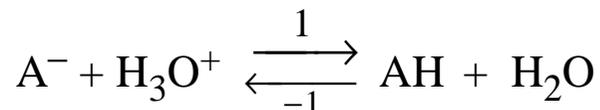
- Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton  $\text{H}^+$ .



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

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

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

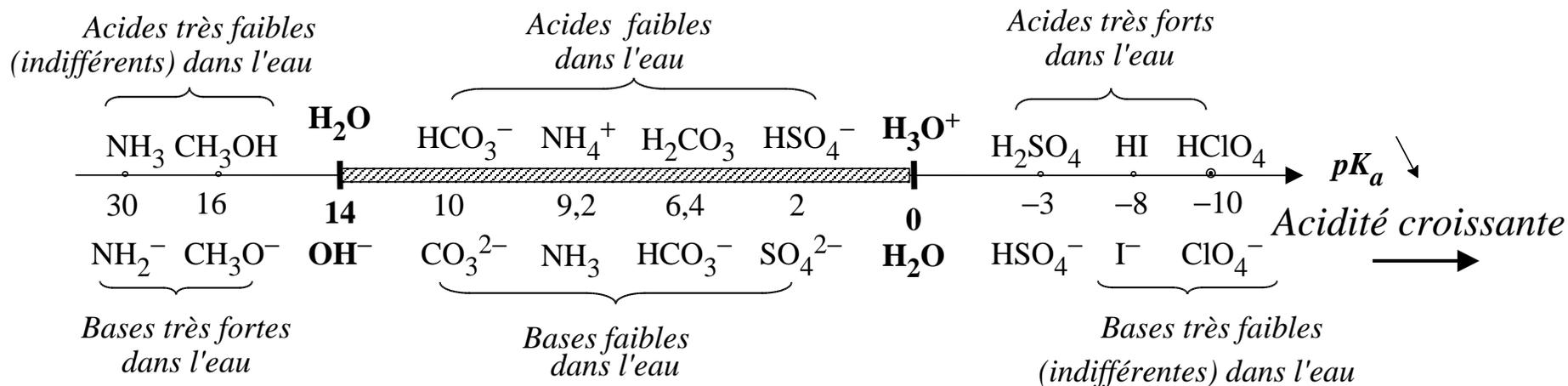


Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus la constante  $K_a$  du couple acido-basique  $AH/A^-$  est faible.

**basicité croissante  $\Leftrightarrow K_a \searrow$  ;  $pK_a \nearrow$**

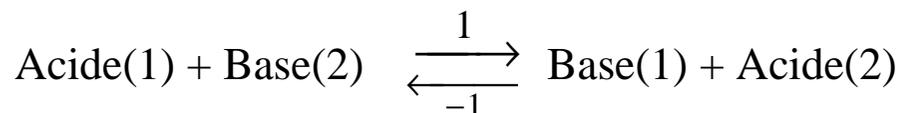
- L'eau est à la fois un acide et une base. Les  $pK_a$  des 2 couples  $H_3O^+/H_2O$  ( $K_a = 1$ ) et  $H_2O/OH^-$  ( $K_a = 10^{-14}$ ) sont respectivement 0 et 14 à 25°C.

*Exemples de couples acido-basiques :*



### 4.1. Sens d'évolution spontané des réactions acido-basiques.

Considérons la réaction entre deux couples acido-basiques :

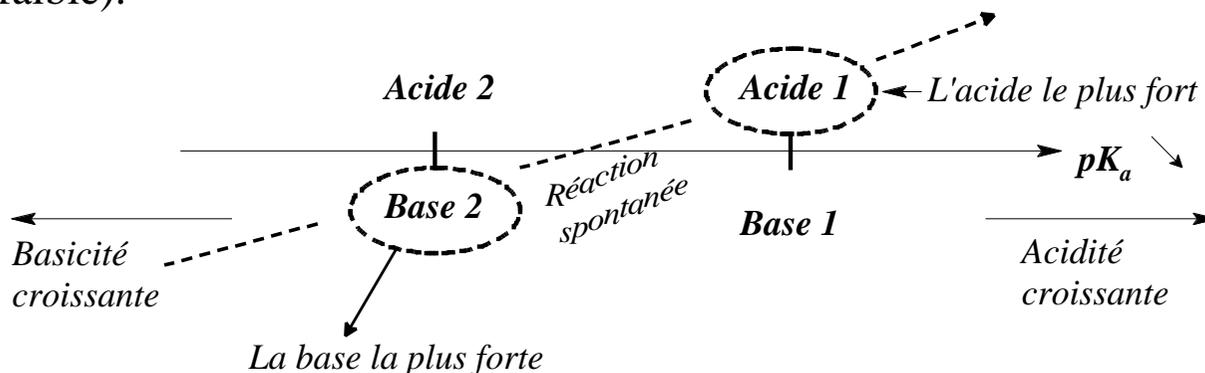


$$K = \frac{[\text{Base}(1)] [\text{Acide}(2)]}{[\text{Acide}(1)] [\text{Base}(2)]} = \frac{[\text{Base}(1)][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}(1)]} \times \frac{[\text{Acide}(2)]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}(2)]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

$$K = 10^{\Delta(pK_a)} ; \text{ avec } \Delta(pK_a) = pK_{a2} - pK_{a1}$$

**Premier cas** :  $K_{a1} > K_{a2}$  ou  $pK_{a2} > pK_{a1}$  : la constante de l'équilibre  $K$  est supérieure à 1. L'équilibre précédent est déplacé dans le sens 1.

**La réaction** se fait donc entre **la base la plus forte** ( $pK_a$  le plus grand) **ET** **l'acide le plus fort** ( $pK_a$  la plus faible).

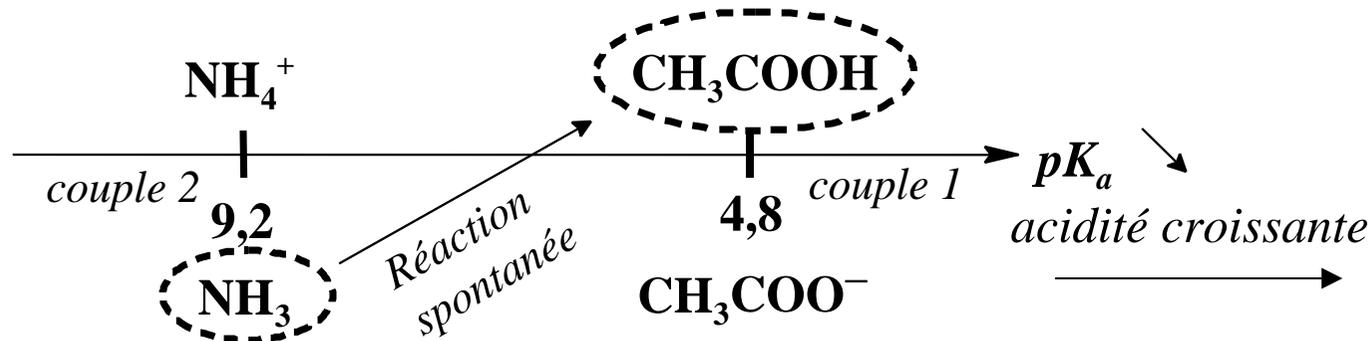


La réaction spontanée est dite quantitative ou totale lorsqu'elle consomme au moins 99 % du réactif limitant. C'est le cas pour  $K > 10^4$  ou  $\Delta(\text{p}K_a) > 4$ .

**Deuxième cas :**  $K_{a1} < K_{a2}$  ou  $\text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a1}$  : la constante d'équilibre  $K$  est inférieure à 1. L'équilibre est déplacé dans le sens  $-1$ .

**Exemple d'application :** On considère les deux couples  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

La réaction acido-basique s'écrit :  $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightleftharpoons[-1]{1} \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$



$$K_{\text{éq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{(\Delta\text{p}K_a)} = 10^{(9,2-4,8)} = 10^{4,4} > 10^4$$

La réaction est quantitative (totale) dans le sens 1.

## 5. Le pH (potentiel d'hydrogène).

### 5.1. Définition du pH.

L'acidité d'une solution aqueuse dépend de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

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

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  est exprimé en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

### 5.2. Domaine ou « diagramme de prédominance ».

Tout couple acide/base faible est caractérisé par sa constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \quad (1)$$

Sachant que :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $\text{p}K_a = -\log K_a$

La relation (1) s'écrit :  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$  : Relation d'Henderson

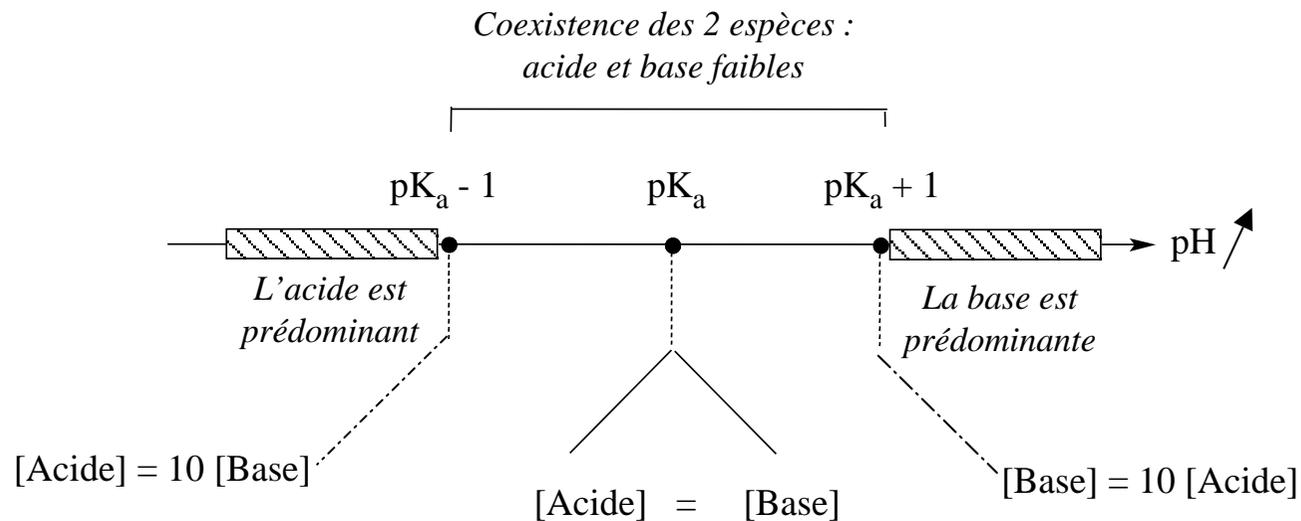
si  $\text{pH} = \text{pK}_a$ ,  $[\text{Acide}] = [\text{Base}]$

si  $\text{pH} > \text{pK}_a$ ,  $[\text{Acide}] < [\text{Base}]$  : la base est l'espèce prédominante.

si  $\text{pH} < \text{pK}_a$ ,  $[\text{Acide}] > [\text{Base}]$  : l'acide est l'espèce prédominante.

On appelle "diagramme de prédominance" une représentation graphique délimitant les domaines de concentration.

Le diagramme de prédominance correspondant à l'exemple précédent est le suivant :



## 6. Détermination du pH.

### 6.1. pH de l'eau.

- Soit l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  avec  $K_e = 10^{-14}$

On remarque que les quantités d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont égales. D'où, dans l'eau pure, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad (K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14})$$

Le pH de l'eau pure sera :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = 7 = \frac{1}{2} \text{p}K_e$

$$\text{pH}_{(\text{eau})} = 7$$

- Les solutions neutres contiennent autant d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$  :

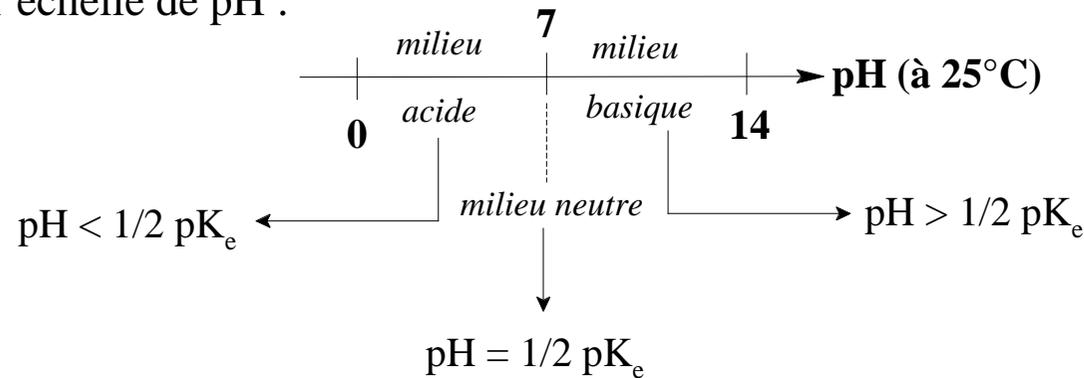
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e = 7 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

- Les solutions acides contiennent plus d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e \quad ; \text{ soit } \text{pH} < 7 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

- Les solutions basiques contiennent moins d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$  :  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} > \frac{1}{2} \text{pK}_e$  ; soit  $\text{pH} > 7$  à  $25^\circ\text{C}$

- D'où l'échelle de pH :



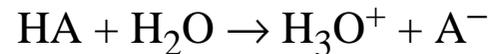
## 6.2. pH d'un monoacide fort.

Lorsque l'on dissout dans l'eau un acide fort HA de concentration initiale  $C_o$ , on a :

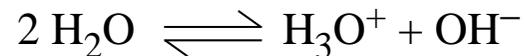
- dissociation totale de l'acide :

à  $t = 0$

à  $t = \text{équilibre}$



- autoprotolyse de l'eau :



**Dans le cas de solutions peu diluées ( $C_o > 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ )** le milieu est suffisamment acide pour que  $[\text{OH}^-]$  issu de l'autoprotolyse de l'eau soit négligeable devant  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

On a :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0$  soit :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_0$

### Validité de l'approximation :

Une espèce telle que  $\text{OH}^-$ , par exemple, est considérée comme minoritaire et par conséquent sa concentration est négligeable devant celle de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  si :

$$[\text{OH}^-] \leq \frac{1}{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

En multipliant les deux membres par  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e \leq \frac{1}{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

à 25°C :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 K_e = 10 \cdot 10^{-14} = 10^{-13}$  ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10^{-6,5}$  ; soit  $\text{pH} \leq 6,5$

Donc la formule :  $\text{pH} = -\log C_0$  est valable jusqu'à un pH égal à 6,5

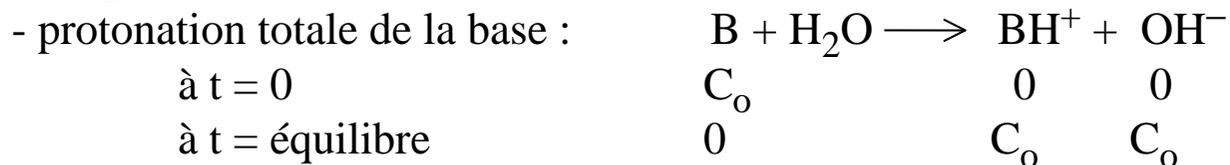
*Exemple :* Acide chlorhydrique HCl de concentration initiale :  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log C_0 = -\log 10^{-3} = 3 < 6,5$ . La formule est donc validée.

En effet, on vérifie que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \gg [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$

### 6.3. pH d'une monobase forte.

Lorsque l'on dissout dans l'eau une monobase forte de concentration initiale  $C_0$ , on a :



**Dans le cas de solutions peu diluées ( $C_0 > 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ )** le milieu est suffisamment basique pour que  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  issu de l'autoprotolyse de l'eau soit négligeable devant  $[\text{OH}^-]$ .

$$\text{On a : } [\text{OH}^-] = C_0 \Rightarrow C_0 = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{C_0} = \frac{10^{-14}}{C_0}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log C_0 = 14 + \log C_0 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Cette formule est valable pour un pH calculé supérieur à 7,5 :  $\text{pH} > 7,5$

*Exemple* : solution de soude NaOH de concentration initiale :  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = 14 + \log C_0 = 14 + \log 10^{-3} = 11$$

## 6.4. pH d'un monoacide faible.

### 6.4.1. Calcul du pH.

Soit une solution d'un monoacide faible HA de concentration initiale  $C_0$ . Deux équilibres se produisent simultanément :



Quatre espèces sont présentes à l'équilibre, en concentration :  $[\text{HA}]$ ,  $[\text{A}^-]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$

On peut écrire quatre relations entre ces quatre inconnues :

- produit ionique de l'eau : 
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (1)$$

- constante d'acidité du couple HA/A<sup>-</sup> : 
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

- conservation des éléments constitutifs du couple acido-basique :

$$C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

- électroneutralité de la solution : 
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Le calcul conduit à une équation du 3<sup>ème</sup> degré en  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_e + K_a C_o) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_a = 0$$

d'où la nécessité de simplifier en faisant **simultanément** les deux approximations suivantes :

**1<sup>ère</sup> approximation : « le milieu est acide » :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$**

Pour un pH inférieur à 6,5 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] > 3 \cdot 10^{-7}$ ),  $[\text{OH}^-]$  devient négligeable devant  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Cette approximation dite "du milieu acide" est applicable sauf au voisinage immédiat de pH = 7.

L'équation (4) devient alors :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

**2<sup>ème</sup> approximation : « l'acide est faible »**

La dissociation de l'acide est faible; la concentration de la monobase conjuguée  $\text{A}^-$  est négligeable devant celle de l'acide HA :  $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$ .

Cette approximation sera vérifiée *a posteriori* (après le calcul du pH).

L'équation (3) devient alors :  $C_o = [\text{HA}]$

L'expression de  $K_a$  devient :  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_o} \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_o}$

D'où :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_o)$$

### 6.4.2. Domaine de validité de l'approximation $[A^-] \ll [HA]$ .

On considère qu'un acide est faiblement dissocié si :  $\frac{[A^-]}{[HA]} < 10^{-1}$  ou  $\log \frac{[A^-]}{[HA]} < -1$  ;

En portant dans :  $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$  issu de (2) :  $pH < pK_a - 1$

#### • Utilisation du coefficient de dissociation.

L'approximation de l'acide faible repose sur l'hypothèse d'une faible dissociation.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées de HA}}{\text{nombre de moles initiales de HA}} \quad \text{ou} \quad \frac{\text{concentration dissociée}}{\text{concentration initiale}} \quad \alpha = \frac{\xi}{\xi_\infty} = \frac{\xi}{C_0}$$

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_0} \quad \text{si l'autoprotolyse de l'eau est négligée}$$

Bilan de matière :

	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$		
Etat initial	$C_0$	0	0
Etat d'équilibre	$C_0 - \xi$	$\xi$	$\xi$
	$C_0(1-\alpha)$	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$

$\xi$  : avancement de la réaction

$$[H_3O^+] = C_0 \cdot \alpha \Rightarrow pH = -\log(C_0 \cdot \alpha)$$

↓  
si  $[OH^-]$  est négligeable (hypothèse du milieu acide)

$$\text{Comme : } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{C_o \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Si  $\alpha \leq 0,1$  (dissociation faible, inférieure à 10 %) on peut négliger  $\alpha$  devant 1 :

$$\Rightarrow K_a = C_o \alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_o}} \leq 10^{-1}; \text{ soit la condition : } \frac{K_a}{C_o} \leq 10^{-2}$$

**Récapitulation :** la formule qui donne le pH d'un monoacide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_o) \text{ est valable si } [\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$$

$$\Rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

$$\Rightarrow \alpha \leq 0,1 \text{ c'est à dire : } \frac{K_a}{C_o} \leq 10^{-2}$$

*Exemple :* Calculer le pH d'une solution d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_a = 4,8$ ) de concentration  $C_o = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  :

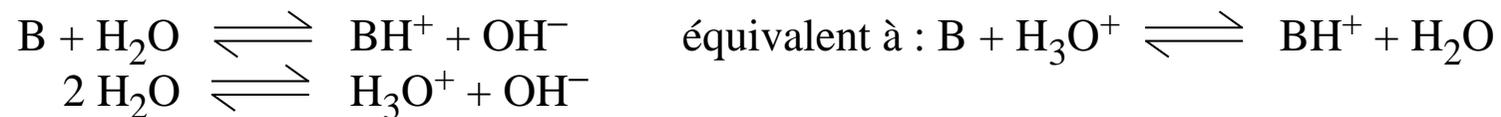
$$\text{pH} = 1/2 (4,8 + 1) = 2,9$$

La formule qui donne le pH est valide, puisque  $\text{pH}=2,9 < 4,8-1=3,8$  et que:  $\frac{K_a}{C_o} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-1}} = 10^{-3,8} < 10^{-2}$

## 6.5. pH d'une monobase faible.

### 6.5.1. Calcul du pH.

Soit une solution d'une monobase faible B telle que l'ammoniaque  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  de concentration initiale  $C_0$ . Deux équilibres se produisent simultanément :



Quatre espèces présentes sont à l'équilibre, en concentration :  $[\text{BH}^+]$ ,  $[\text{B}]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$ .

On peut écrire les quatre relations :

- Produit ionique de l'eau : 
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (1)$$

-  $K_a$  du couple  $\text{BH}^+/\text{B}$  : 
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (2)$$

- Conservation de la matière : 
$$C_0 = [\text{B}] + [\text{BH}^+] \quad (3)$$

- Electroneutralité : 
$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{d'où } [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4)$$

Le calcul conduit à une équation du 3<sup>e</sup> degré en  $[H_3O^+]$  :

$$[H_3O^+]^3 + (C_o + K_a) [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

d'où la nécessité de simplifier en faisant **simultanément** les deux approximations suivantes :

**1<sup>ère</sup> approximation : « le milieu est basique » :  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$**

Pour un pH supérieur à 7,5,  $[H_3O^+]$  devient négligeable devant  $[OH^-]$ . Cette approximation dite "du milieu basique" est applicable sauf au voisinage immédiat de pH = 7.

L'équation (4) devient alors :  $[BH^+] = [OH^-]$

**2<sup>ème</sup> approximation : « la base est peu protonée »**

La protonation de la base est faible; elle fixe peu les protons de l'eau; la concentration de l'acide conjugué  $BH^+$  est négligeable devant celle de la base B :  $[BH^+] \ll [B]$ .

Cette approximation sera vérifiée *a posteriori* (après le calcul du pH).

L'équation (3) devient alors :  $C_o = [B]$

En remplaçant  $[B]$  et  $[BH^+]$  dans  $K_a$ , on a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+].C_o}{[OH^-]} = \frac{[H_3O^+]^2.C_o}{K_e}, \text{ d'où : } [H_3O^+] = (K_a K_e)^{1/2} . C_o^{-1/2}$$

$$\text{D'où : } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_e + \frac{1}{2} \log C_o$$

$$\text{soit : } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_o)$$

$$\text{ou bien : } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_o$$

### 6.5.2. Domaine de validité de l'approximation de la base faible $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$ .

- On estime qu'une base est faible, peu protonée, quand :  $\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} < 10^{-1}$

$$\text{Comme : } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$$

#### Utilisation du coefficient de dissociation.

- Considérons le bilan de matière de l'équilibre de protonation de la base B :

	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$			
Etat initial	$C_o$	0	0	
Etat d'équilibre	$C_o - \xi$	$\xi$	$\xi$	$\xi$ : avancement de la réaction
	$C_o(1 - \alpha_B)$	$C_o \cdot \alpha_B$	$C_o \cdot \alpha_B$	

$$\alpha_B \text{ étant le coefficient de dissociation de la base : } \alpha_B = \frac{\xi}{C_o}$$

La relation (2) donne : 
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{(\text{K}_e/[\text{OH}^-])\cdot[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{\text{K}_e \cdot C_0(1 - \alpha_B)}{(C_0 \cdot \alpha_B)^2} = \frac{\text{K}_e(1 - \alpha_B)}{C_0 \cdot \alpha_B^2}$$

Si la base est faiblement protonée :  $\alpha_B \leq 0,1$  (protonation  $\leq 10\%$ ) on peut négliger  $\alpha_B$  devant 1 :

On peut alors écrire : 
$$K_a = \frac{\text{K}_e}{C_0 \cdot \alpha_B^2} = \frac{10^{-14}}{C_0 \cdot \alpha_B^2} \Rightarrow \alpha_B = \sqrt{\frac{10^{-14}}{\text{K}_a C_0}} \leq 10^{-1}$$

soit la condition : 
$$\frac{10^{-14}}{\text{K}_a C_0} \leq 10^{-2} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

**Récapitulation :** la formule qui donne le pH d'une monobase faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C_0)$$
 est valable si  $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$

$\Rightarrow \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$

$\Rightarrow \alpha_B \leq 0,1$  c'est à dire : 
$$\frac{10^{-14}}{\text{K}_a C_0} \leq 10^{-2}$$

*Exemple :* Calculer le pH d'une solution d'ammoniaque  $\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_a = 9,2$ ) de concentration  $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :

$$\text{pH} = 1/2 (14 + 9,2 - 2) = 10,6$$

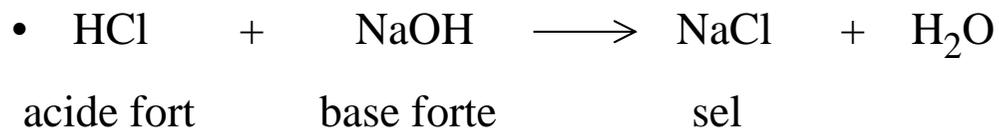
La formule qui donne le pH est valide, puisque  $\text{pH} = 10,6 > 9,2 + 1 = 10,2$  et que : 
$$\frac{10^{-14}}{\text{K}_a C_0} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2} \cdot 10^{-2}} = 10^{-2,8} < 10^{-2}$$



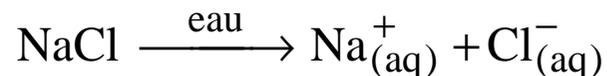
## 6.7. pH des solutions salines.

### 6.7.1. pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base forte.

*Exemple* : NaCl (chlorure de sodium)



- En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



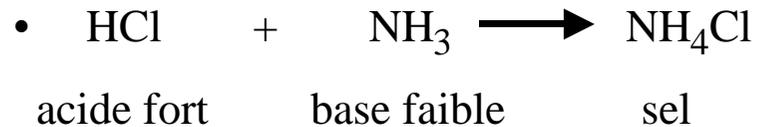
$\text{Cl}^-$  : base conjuguée (très faible) d'un acide fort (HCl).  $\text{Cl}^-$  est un ion indifférent ou spectateur; il ne participe à aucun équilibre acido-basique.

$\text{Na}^+$  : ion spectateur, acide conjugué (très faible) d'une base forte (NaOH); il ne participe à aucun équilibre acido-basique.

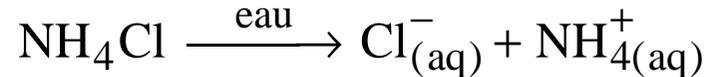
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{NaCl}) = \text{pH}(\text{eau pure}) = \frac{1}{2} \text{pK}_e = 7 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

### 6.7.2. pH d'une solution d'un sel d'acide fort et de base faible.

Exemple :  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (chlorure d'ammonium)



- En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



$\text{Cl}^-$  : ion spectateur, base conjuguée très faible d'un acide fort (HCl)

$\text{NH}_4^+$  : acide conjugué (faible) de la base faible  $\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_a = 9,2$ )

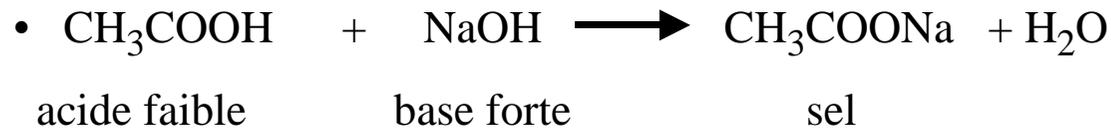
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \text{pH}(\text{NH}_4^+) \Rightarrow \text{pH d'un acide faible}$$

$$\text{si } \begin{cases} [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{NH}_3] \ll [\text{NH}_4^+] \text{ (acide faiblement dissocié)} \end{cases}$$

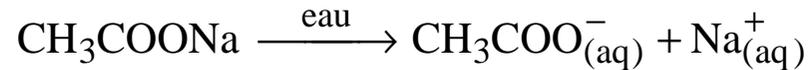
$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log[\text{NH}_4^+])$$

### 6.7.3. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base forte.

Exemple :  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (acétate de sodium)



- En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



$\text{Na}^+$  : ion spectateur, acide conjugué très faible d'une base forte (NaOH)

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  : base conjuguée (faible) de l'acide faible  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4,8$ )

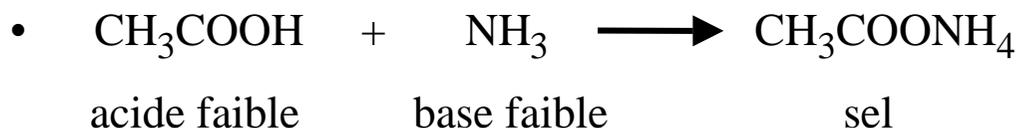
$$\Rightarrow \text{pH}(\text{CH}_3\text{COONa}) = \text{pH}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \Rightarrow \text{pH d'une base faible}$$

$$\text{si } \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ (base faiblement protonée)} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log[\text{CH}_3\text{COO}^-])$$

#### 6.7.4. pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base faible.

Exemple :  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (acétate d'ammonium) de concentration C ( $C = [\text{CH}_3\text{COONH}_4]$ )



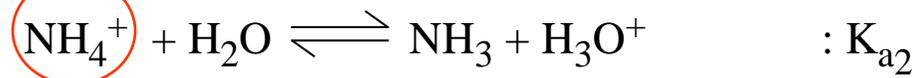
- En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel :



- $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est la base conjuguée faible de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , acide faible.



- $\text{NH}_4^+$  est l'acide conjugué faible de  $\text{NH}_3$ , base faible.



Or, le mélange d'un acide faible et d'une base faible donne une solution faiblement acide ou faiblement basique  $\Rightarrow$  pH est voisin de 7.

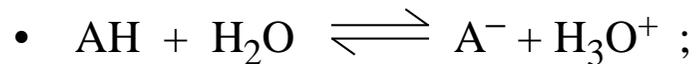
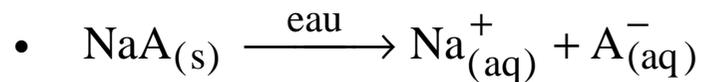
On montre que si :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C$  et  $[\text{OH}^-] \ll C$ , en faisant le produit  $K_{a1} \cdot K_{a2}$  :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) : \text{le pH est indépendant de C. Ici : } \text{pH} = 1/2 (4,8 + 9,2) = 7$$

## 7. Solution tampon.

• Solution tampon = mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A<sup>-</sup> dans des proportions égales ou voisines (couple AH/A<sup>-</sup>).

• *Exemple* : HA + sel NaA (solide)



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

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

ou bien :  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^{-}]}{[\text{AH}]}$  : relation d'Henderson

• Si [A<sup>-</sup>] = [AH]

⇒ pH = pK<sub>a</sub> : efficacité maximale de la solution tampon.

- En général le pH d'une solution tampon est compris entre  $4 \leq \text{pH (solution tampon)} \leq 10$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{OH}^-] < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Pour des raisons d'efficacité tampon : **les concentrations  $C_1$  de l'acide faible AH et  $C_2$  du sel NaA** sont relativement élevées  $\Rightarrow > 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  donc  $>$  à  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$ .

Etant donné que  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$  sont négligeables devant  $[\text{AH}]$  et  $[\text{NaA}]$ , on peut écrire :

$$C_1 = [\text{AH}] \quad \text{AH : acide faible, peu dissocié dans l'eau}$$

$$C_2 = [\text{A}^-] \quad \text{NaA : sel entièrement dissous dans l'eau}$$

Le pH devient alors :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_2}{C_1}$$

- Propriétés des solutions tampons.

- Les solutions tampons ont la propriété de minimiser les variations de pH provoquées par :

- une addition (modérée) d'acide ou de base.

- une addition (modérée) de solvant (eau) : dilution.

- Réalisation d'une solution tampon :

- acide faible HA + sel NaA (base faible A<sup>-</sup>)

- acide faible HA + base forte (OH<sup>-</sup>), car OH<sup>-</sup> «consomme» HA → A<sup>-</sup>

- base faible A<sup>-</sup> (sel NaA) + acide fort (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), car H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> «consomme» A<sup>-</sup> → HA

Exemple : Mélange de CH<sub>3</sub>COOH (C<sub>1</sub>) et de CH<sub>3</sub>COONa (C<sub>2</sub>), avec : C<sub>1</sub> = C<sub>2</sub> = 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>

pH du mélange tampon : 
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_a + \log \frac{C_2}{C_1} = \text{pK}_a = 4,8$$

On rajoute dans 1 L de ce tampon, n<sub>1</sub> moles de HCl (acide fort) (avec : n<sub>1</sub> = 10<sup>-2</sup> mol).

Quel est le nouveau pH ? (on suppose que le volume reste égal à 1 L après ajout de HCl).

L'ajout de HCl provoque la réaction : CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → CH<sub>3</sub>COOH

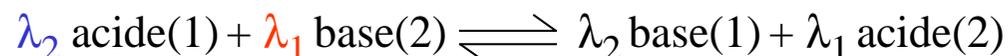
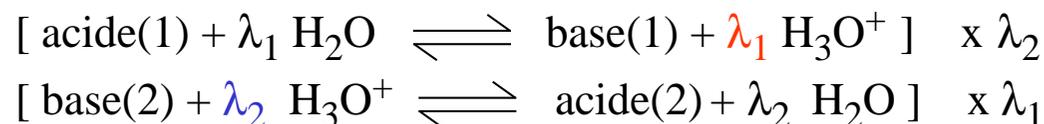
n<sub>1</sub> moles de CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> sont «consommées» et n<sub>1</sub> moles de CH<sub>3</sub>COOH sont formées :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{10^{-1} - 10^{-2}}{10^{-1} + 10^{-2}} = \text{pK}_a + \log \frac{0,09}{0,11} = 4,7$$

## 8. Dosages acido-basiques.

### 8.1. Equivalence acido-basique.

- Dans le cas où chaque molécule d'acide (ou de base) libère (ou capte) un ou plusieurs protons, l'équation-bilan du dosage s'écrit :



On définit ainsi des « équivalences successives » et une « équivalence globale » :  
1<sup>ère</sup> équivalence, 2<sup>ème</sup> équivalence, *etc...*

- A l'équivalence, le nombre de protons libérés par l'acide(1), est égal au nombre de protons fixés par la base(2) :

$$\lambda_1 \cdot n_{\text{acide}(1)} = \lambda_2 \cdot n_{\text{base}(2)} \quad (n = \text{nb de moles})$$

soit à l'équivalence :

$$\lambda_1 C_1 V_1 = \lambda_2 C_2 V_2 \quad \text{ou} \quad \lambda_a C_a V_a = \lambda_b C_b V_b$$

avec :  $\lambda_a$  = nombre de protons libérés par une mole d'acide et  
 $\lambda_b$  = nombre de protons fixés par une mole de base.

A l'équivalence, l'acide et la base ont échangé le même nombre de protons :

$$\lambda_a n_{\text{acide}(1)} (\text{initial}) = \lambda_b n_{\text{base}(2)} (\text{versé à l'équivalence})$$

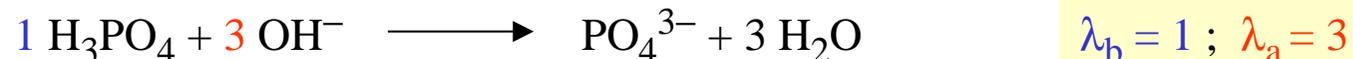
*Exemple 1* : Dosage de la 1<sup>ère</sup> acidité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par la base forte  $\text{OH}^-$ .

Volume de base forte à verser pour atteindre la 1<sup>ère</sup> équivalence ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  met en jeu 1 proton) :



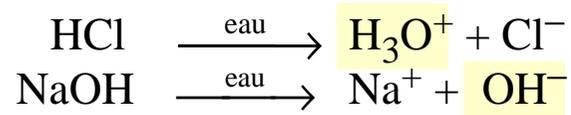
A la première équivalence :  $\lambda_a C_{\text{H}_3\text{PO}_4} V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \lambda_b C_{\text{OH}^-} V_{\text{OH}^-} \Rightarrow 1 n_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{initial})} = 1 n_{\text{OH}^-}(\text{équivalence})$

*Exemple 2* : Volume de base forte versé à l'équivalence globale (3<sup>e</sup> acidité de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 3 protons mis en jeu par mole d'acide) :

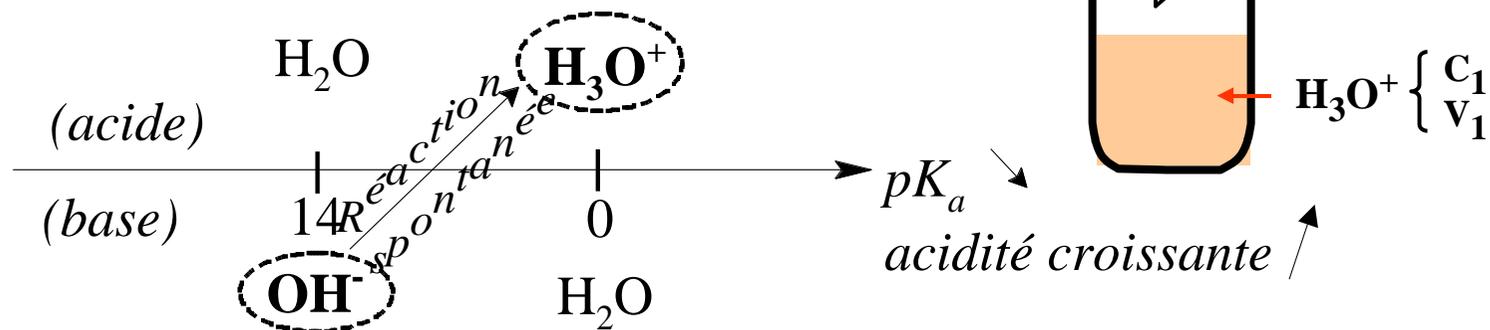


A l'équivalence globale :  $\lambda_a [\text{H}_3\text{PO}_4] V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \lambda_b [\text{OH}^-] V_{\text{OH}^-} \Rightarrow 3 n_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{initial})} = 1 n_{\text{OH}^-}(\text{équivalence})$

## 8.2. Dosage d'un monoacide fort par une monobase forte.



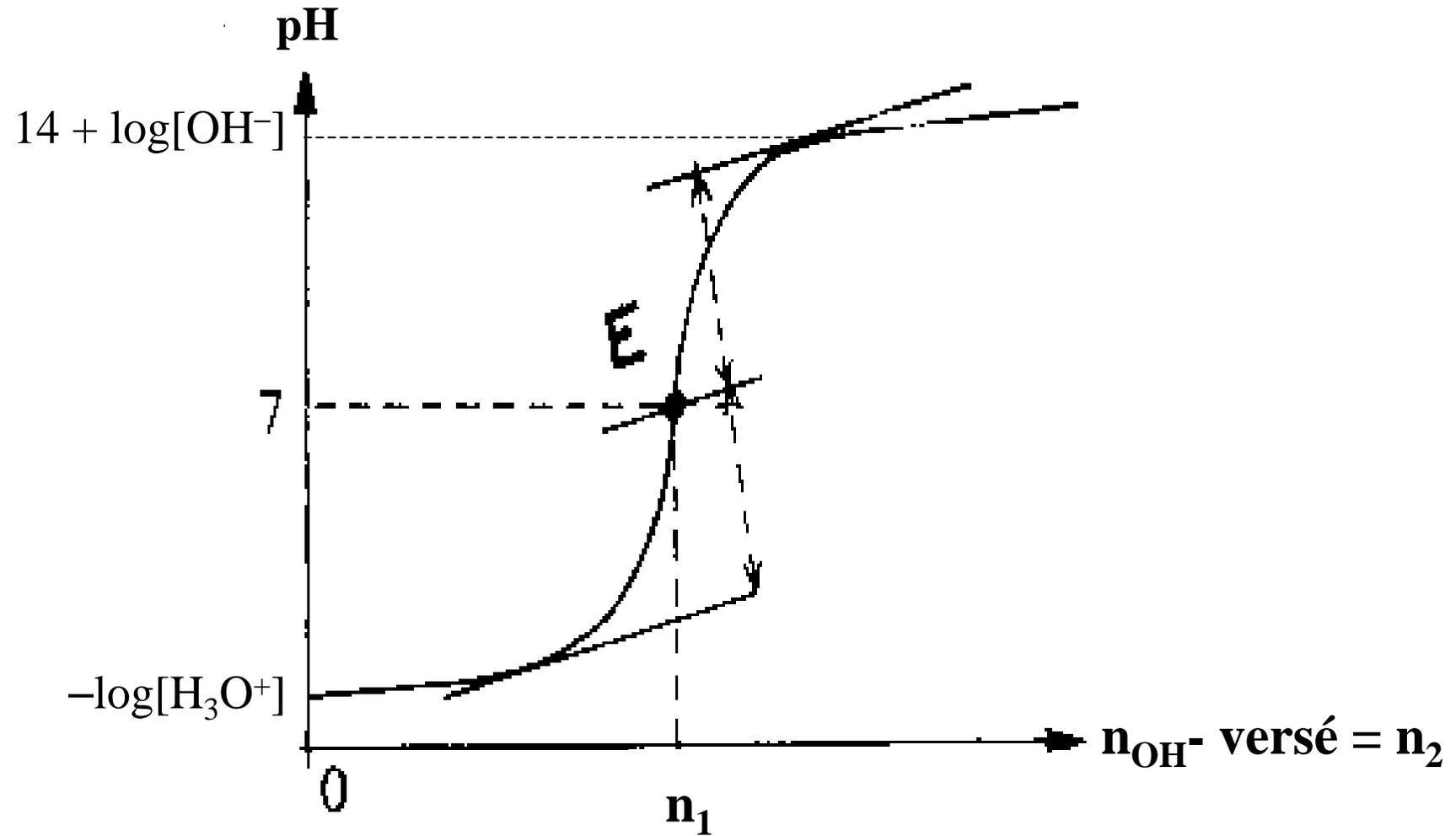
Les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  étant indifférents, la réaction globale qui se produit est donc :



$K > 10^4$ , on peut donc considérer que la réaction est totale (quantitative) :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

L'étude d'une réaction de dosage acide-base consiste en général à suivre l'évolution du pH de la solution en fonction du volume  $V_2$  de réactif ajouté (ou du nombre de moles  $n_2 = C_2 V_2$ ).

## Allure du graphe $\text{pH} = f(n_{\text{OH}^- \text{ versé}})$

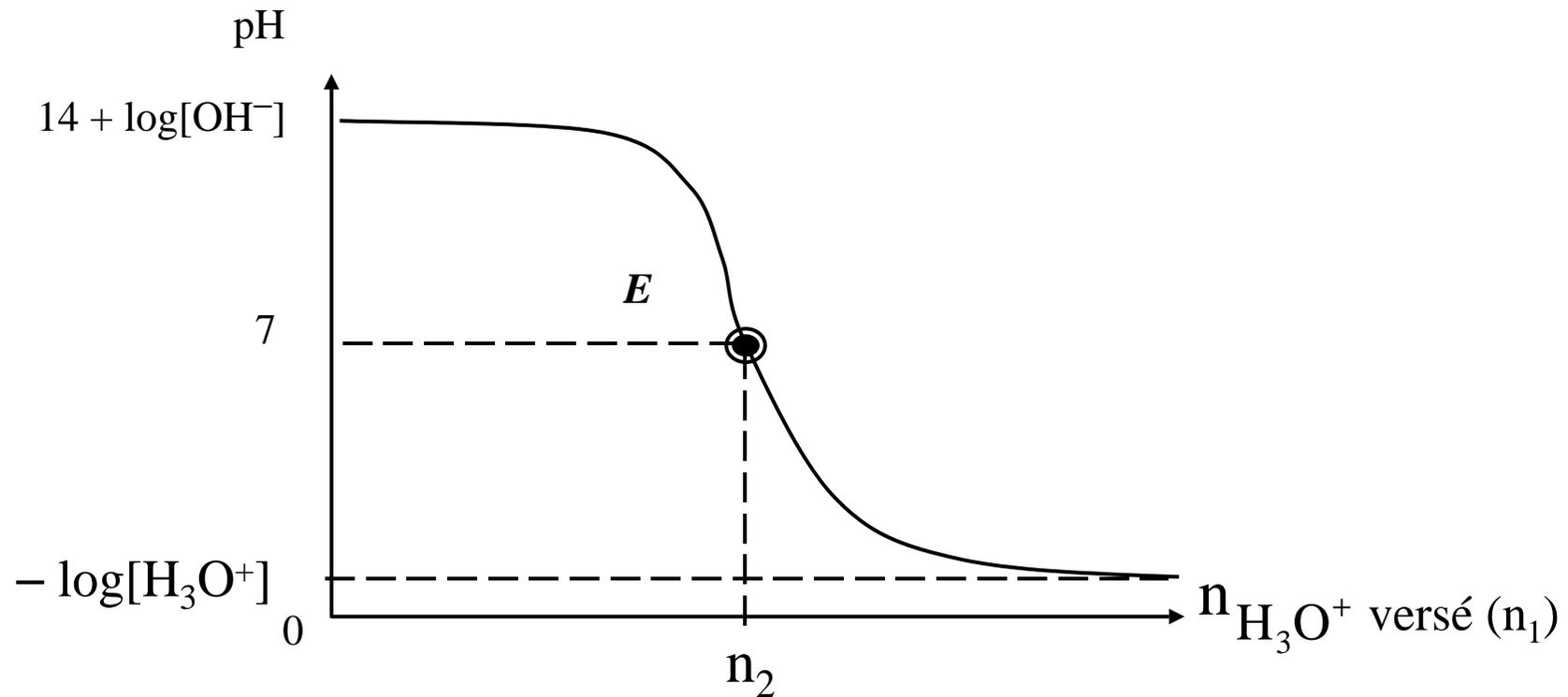


La réaction est totale

	Avant l'équivalence : $n_1 > n_2$	Equivalence $n_1 = n_2$	Après l'équivalence : $n_1 < n_2$
Nbre de moles	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		
Etat initial	$C_1V_1$ $C_2V_2$ —	$C_1V_1$ $C_2V_2$ —	$C_1V_1$ $C_2V_2$
Etat final	$C_1V_1 - C_2V_2$ $\sim 0$ —	$\sim 0$ $\sim 0$ eau	$\sim 0$ $C_2V_2 - C_1V_1$
Etat final : $\text{H}_3\text{O}^+$ $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{n\text{H}_3\text{O}^+}{V_{\text{tot}}}$ $\text{pH} = -\log \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_{\text{tot}}}$	$\text{pH} = 7$		Etat final : $\text{OH}^-$ $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$ $= 14 + \log \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_{\text{tot}}}$

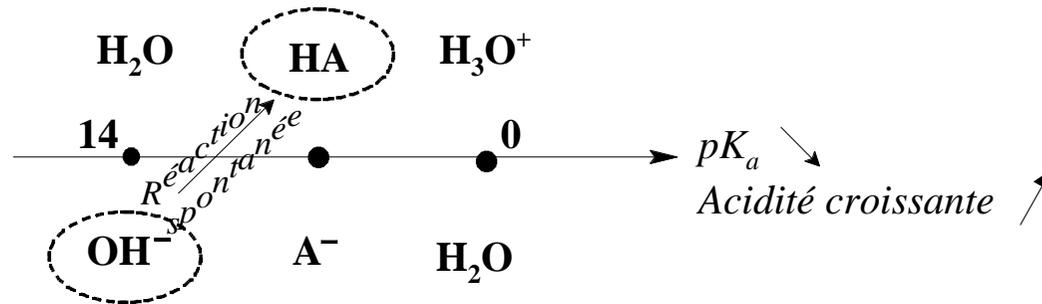
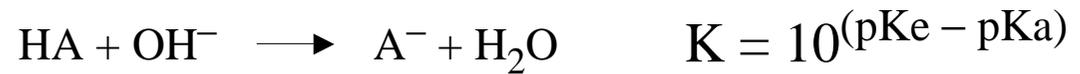
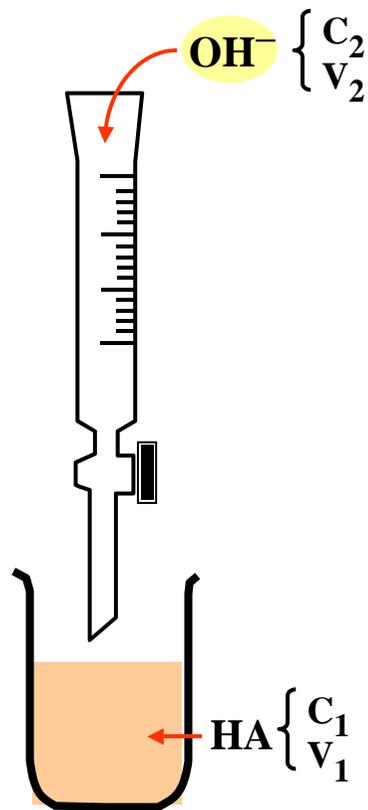
### 8.3. Dosage d'une monobase forte par un monoacide fort.

Des calculs tout à fait similaires permettent de déterminer le pH au cours du dosage. On obtient le graphe :



### 8.4. Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte.

L'équation-bilan de la réaction de dosage entre l'acide faible HA et la base forte OH<sup>-</sup> s'écrit :



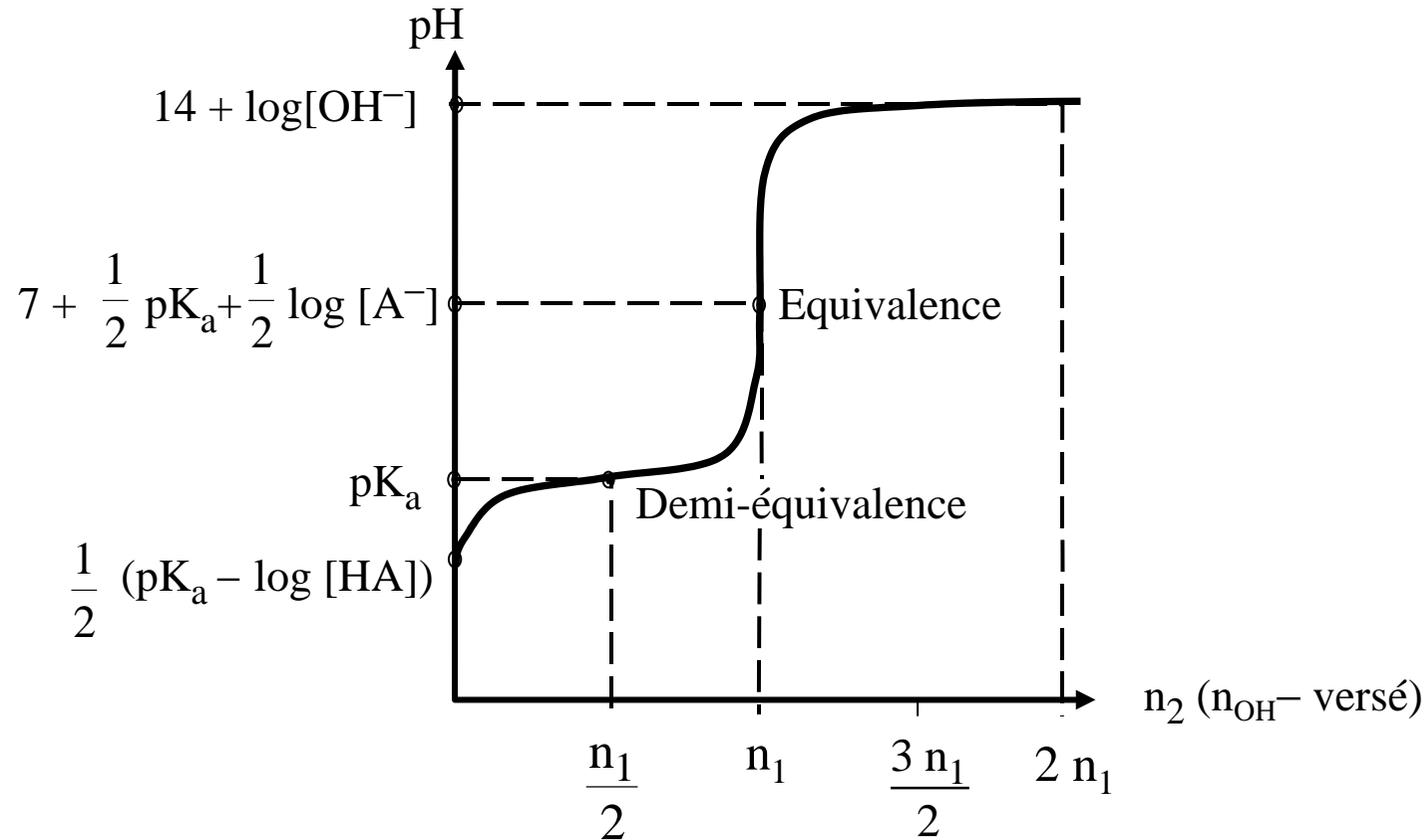
Si  $K$  est supérieur à  $10^4$ , on considère que la réaction est quantitative (totale).



$$K = 10^{(14 - 4,8)} = 10^{9,2} > 10^4 \Rightarrow \text{réaction totale}$$

## Dosage d'un monoacide faible par une monobase forte

Allure du graphe :  $\text{pH} = f(n_{\text{OH}^- \text{ versé}})$



La réaction est quantitative (totale), le réactif minoritaire va totalement réagir.

	$n_2 < n_1$	$n_2 = n_1$	$n_2 > n_1$
Nbre de moles	$\text{HA} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$		
Etat Initial	$C_1V_1$ $C_2V_2$ $\sim 0$ $\sim 0$	$C_1V_1$ $C_2V_2$ $\sim 0$ $\sim 0$	$C_1V_1$ $C_2V_2$ $\sim 0$ $\sim 0$
Etat final	$C_1V_1 - C_2V_2$ $\sim 0$ $C_2V_2$ —	$\sim 0$ $\sim 0$ $C_1V_1$ — ou $C_2V_2$	$\sim 0$ $C_2V_2 - C_1V_1$ $C_1V_1$ —
	Etat final : $[\text{HA}] ; [\text{A}^-]$  Le pH se calcule à l'aide du couple $\text{HA}/\text{A}^-$ ; soit : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	Etat final : $[\text{A}^-]$ et $[\text{HA}] = [\text{OH}^-] = \varepsilon \sim 0$  $\Rightarrow$ la base $\text{A}^-$ impose le pH si $[\text{HA}] \ll [\text{A}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$	Etat final : $[\text{A}^-]$ et $[\text{OH}^-]$  Le pH est imposé par la base forte : $\text{OH}^-$
	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_2V_2 / V_{\text{total}}}{(C_1V_1 - C_2V_2) / V_{\text{total}}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log \frac{C_2V_2}{V_{\text{total}}}$	$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_2V_2 - C_1V_1}{V_{\text{total}}}$

- Avant l'équivalence :  $n_2 < n_1$

Le milieu est acide :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ . A l'équilibre, on a :

$$n_{\text{HA}} = n_1 - n_2 : \quad [\text{HA}] = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

$$n_{\text{A}^-} = n_2 : \quad [\text{A}^-] = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2}$$

Le pH du mélange est donné par :

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

- A la demi-équivalence :  $n_2 = \frac{1}{2}n_1 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$     puisque :  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$

c'est un mélange tampon

- A l'équivalence :  $n_1 = n_2$

D'après le bilan, on voit que le pH de la solution est alors imposé par la monobase faible  $A^-$ . En supposant  $[HA] \ll [A^-]$  et  $[OH^-] \gg [H_3O^+]$  :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log [A^-]) = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log [A^-]$$

*N.B. : A l'équivalence, la solution est basique.*

- Après l'équivalence :  $n_2 > n_1$  : ( $n_{OH^-} > n_{H_3O^+}$ )

La solution à l'équilibre est constituée d'un mélange de 2 bases  $OH^-$  et  $A^-$  :

- une base forte  $OH^-$  de concentration :  $[OH^-] = \frac{n_2 - n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

- une base faible  $A^-$  de concentration :  $[A^-] = \frac{n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

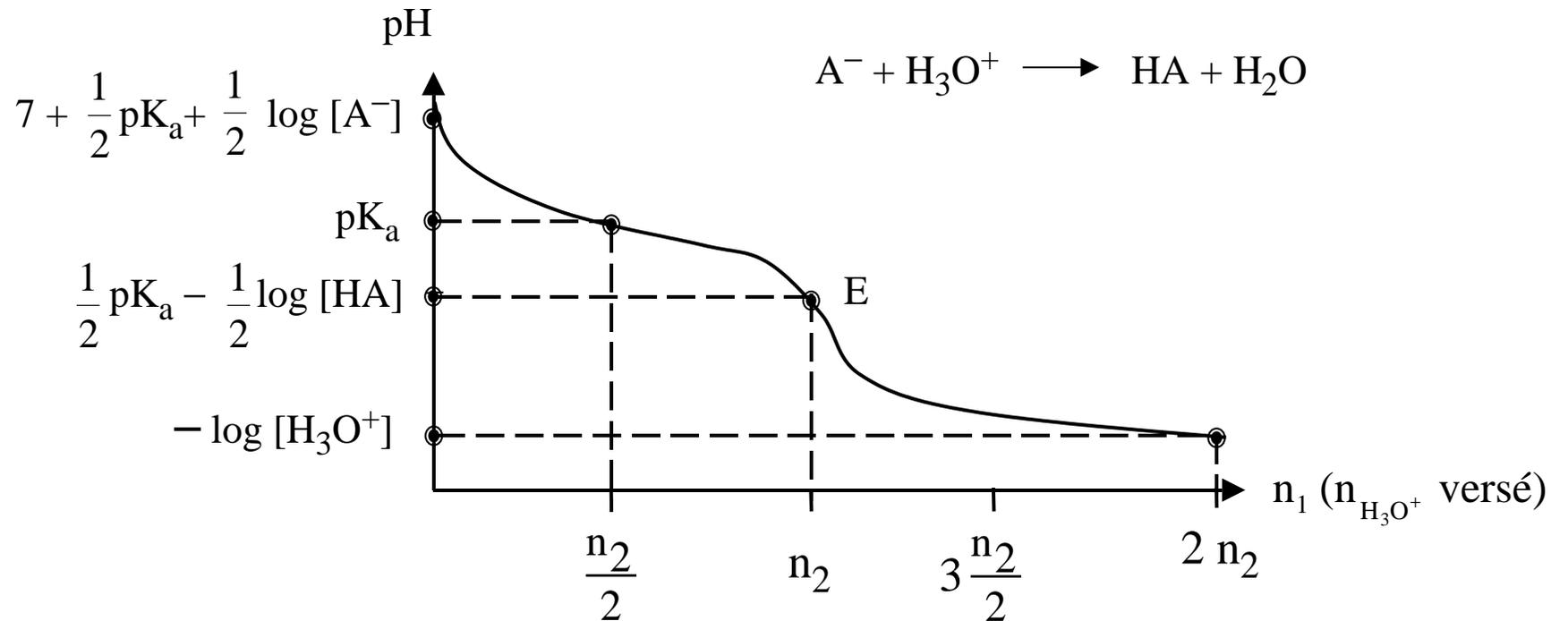
**Le pH du mélange des deux bases est imposé par celui de la base forte :**

d'où :  $pH = 14 + \log [OH^-]$  soit :  $pH = 14 + \log \frac{C_2 V_2 - C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

## 8.5. Dosage d'une monobase faible par un monoacide fort.

### Dosage d'une monobase faible par un monoacide fort

Allure du graphe  $\text{pH} = f(n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ versé}})$



A l'équivalence, le milieu est acide (le pH est imposé par l'acide faible HA).