

Chapitre II : Acides-Bases

Introduction

Dans ce second chapitre nous allons nous intéresser aux acides et aux bases, nous allons d'abord voir les équilibres acido-basiques en solution aqueuse : échelle d'acidité, constante d'acidité (K_a , pK_a), loi de dilution (Oswald), ensuite nous verrons le calcul de pH (solutions simples, mélanges, salines, solutions tampons, solutions ampholytes), prévisions de réaction, dosages acido-basiques (polyacides et polybases) et les indicateurs colorés.

II.1. Notions d'acides et de bases

Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, seules méritent d'être retenues les quatre approches théoriques développées de la fin du XIX^e siècle jusqu'aux années 1960 : les théories d'Arrhenius (1887) et de Brønsted Lowry (1923), ainsi que le modèle de Lewis (1923) complété de la classification de Pearson en 1963 (acides et bases durs et mous).

En chimie des solutions, la théorie la plus adaptée est celle de Brønsted-Lowry, à condition de conserver l'approche d'Arrhenius pour les bases qui sont les hydroxydes métalliques.

II.1.1. Définition des acides et des bases selon la théorie d'Arrhenius-Ostwald (1887)

En milieu aqueux un *acide* libère des ions H^+



En milieu aqueux une *base* libère des ions hydroxyde OH^-



II.1.2. Définitions selon la théorie de Brønsted-Lowry (1923)

Un acide est un corps capable de céder un proton; c'est un donneur de proton (H^+).

Une base est un corps capable de capter un proton; c'est un accepteur de proton.

La réaction acido-basique est définie par un échange de protons.



La base NH_3 capte un proton cédé par l'acide HCl .

II.1.3. Définitions selon la théorie de Lewis (1938)

-Un acide de Lewis est une molécule ou ion (espèce) ion capable d'accepter un doublet d'électrons (lacune électronique ou case vide).

Exemple : Cu^{2+} , Ni^{2+} , AlCl_3 etc)

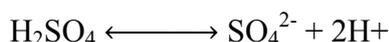
Une base est une molécule ou ion capable de donner un doublet d'électrons (porteur d'un doublet libre).

Exemple : NH_3 .

II.1.4. Polyacide et polybase

-Les acides qui peuvent libérer simultanément ou successivement plusieurs protons sont des polyacides. Exemple : H_2SO_4 , H_3PO_4 ...etc

- Les bases qui peuvent capter simultanément ou successivement plusieurs protons sont appelées polybases. Exemple : SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ...etc



H_2SO_4 est un diacide capable de libérer deux protons (H^+)

SO_4^{2-} est une dibase pouvant fixer deux protons (H^+).

II.1.5. Ampholyte ou amphotère

Un **amphotère** (ou ampholyte) est une espèce chimique susceptible de se comporter comme un acide ou comme une base. Les solutions correspondantes sont dites amphotères.

Exemple : Considérons les deux couples suivants



L'ion : 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 $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$.

Exemple d'application :

Classifier les espèces suivantes selon la définition de Brønsted: (a) HBr , (b) NO_2 , (c) HCO_3^-

Corrigé :

a) Le HBr est comme le HCl est un acide fort qui s'ionise complètement dans l'eau pour donner un proton H^+ selon la réaction : $\text{HBr} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$

Donc le HBr est un acide.

b) En solution l'ion nitrite peut accepter un proton à une molécule d'eau pour former l'acide nitreux: $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HNO}_2$

Par conséquent NO_2^- est une base

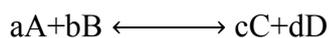
c) L'ion bicarbonate est un acide de Brønsted car il s'ionise en solution en donnant un proton à une molécule d'eau : $\text{HCO}_3^- \longleftarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Il est également une base de Brønsted car il peut arracher un proton d'une molécule d'eau pour former l'acide carbonique : $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \longleftarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

L'ion HCO_3^- est une espèce *ampholyte* car elle est capable de jouer le rôle d'un acide ou d'une base. Les deux flèches montrent que la réaction est réversible.

II.2. Constante d'équilibre d'une réaction chimique

Soit la réaction chimique suivante



A et B sont les réactifs

C et D sont les produits de la réaction

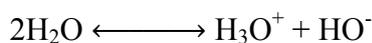
a, b, c et d sont les coefficients stœchiométrique correspondant à A, B, C et D respectivement.

La constante d'équilibre K_e est le produit des concentrations de C et D (les produits de la réaction) divisé par le produit des concentrations de A et B (les réactifs de la réaction), chaque concentration étant élevée à la puissance de son coefficient stœchiométrique correspondant, à savoir *a*, *b*, *c*, ou *d*.

$$K_e = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

II.3. Autodissociation de l'eau (autoprotolyse de l'eau)

L'eau est un électrolyte très faible et par conséquent elle possède une constante diélectrique importante. Cependant, elle peut être l'objet d'une ionisation très faible. L'ionisation de l'eau liquide est traduite par l'équilibre d'autoprotolyse suivant:



Au sein de l'eau ou de toute solution aqueuse, il existe un équilibre chimique entre les trois espèces chimiques H_2O , H_3O^+ et HO^- . Un équilibre chimique est un système dynamique où les

deux réactions inverses (autoprotolyse de l'eau, transfert d'un proton à un ion HO⁻ par H₃O⁺ pour redonner une molécule d'eau) se produisent simultanément et à la même vitesse, les concentrations des différentes espèces restent alors constantes.

Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique K_e *appelée produit ionique* de l'eau.

Dans une eau pure, des mesures conductimétriques, réalisées à 25 °C donnent les résultats suivants : [H₃O⁺] = [HO⁻] = 10⁻⁷ mol.L⁻¹.

$$K_e = \frac{[H_3O^+].[HO^-]}{[H_2O]^2}$$

Cet équilibre est très peu déplacé vers la droite car l'eau est peu dissociée, On peut admettre que [H₂O] est constante (cte), donc K_e . cte = [H₃O⁺].[HO⁻] et finalement :

$$K_e = [H_3O^+].[HO^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Donc à 25°C K_e = 10⁻¹⁴

On peut également définir la constante de dissociation de l'eau pK_e = -log (K_e)= 14.

En générale dans les solutions aqueuses on distinguera alors:

-Solution neutre : [H₃O⁺]=[HO⁻]

- Solution acide : [H₃O⁺] > [HO⁻]

-Solution basique : [H₃O⁺] < [HO⁻]

Le produit ionique de l'eau est une constante thermodynamique qui dépend seulement de la température. Le tableau suivant donne quelques valeurs de K_e (pK_e) en fonction de la température.

Tableau II.1: Valeurs de K_e en fonction de la température(K)

T(k)	K _e	pK _e
273	1.14. 10 ⁻¹⁵	14.94
298	1.01. 10 ⁻¹⁴	13.99
363	3.73. 10 ⁻¹³	12.43

Exemple d'application

La concentration des ions HO⁻ dans les rejets urbaines est de 0.0030 M. Calculer la concentration des ions H⁺ à 25°C et à 0°C. On donne : K_{e25°C} = 1,01.10⁻¹⁴, K_{e0°C} = 1,14.10⁻¹⁵.

Réponse :

On devrait s'attendre que la concentration des ions H⁺ soit très inférieure à celle des ions HO⁻.
En utilisant l'équation du produit ionique de l'eau:

A 25°C: $K_e = [H^+].[HO^-]$, d'où $[H^+] = \frac{Ke}{HO^-} = \frac{1.01.10^{-14}}{0.003} = 3.37.10^{-12} M.$

A 0°C: $K_e = [H^+].[HO^-]$, d'où $[H^+] = \frac{Ke}{HO^-} = \frac{1.14.10^{-15}}{0.003} = 38.10^{-13} M.$

On constate que l'élévation de la température entraîne une augmentation de l'acidité du milieu.

II.4. Couple acide/base dans l'eau

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 :

Réaction d'un acide avec l'eau : $HA + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + A^-$

Réaction d'une base avec l'eau: $B + H_2O \longleftrightarrow BH^+ + OH^-$.

HA et A^- ou (BH^+ et B) forment dans l'eau un couple acide-base conjugués .On écrira couple HA / A^- et BH^+ /B.

On remarque qu'à chaque acide est associée une base et inversement. En générale, les réactions acide-base dans l'eau se manifestent quand un acide réagit avec une base pour former leurs bases et acide conjugué, respectivement:

Acide 1 + Base 2 \longleftrightarrow Base 1 + Acide 2

Exemple : Couples acide/base

L'acide fluorhydrique HF

$HF \longleftrightarrow H^+ + F^-$

Le couple correspondant : (Acide/base conjuguée) = (HF/ F^-)

L'ammoniaque NH_3 (Une base) :

$NH_3 + H^+ \longleftrightarrow NH_4^+$

(Acide/base conjuguée) = (NH_4^+ / NH_3)

Exemple d'application : Donnez la base ou l'acide conjugué de chaque espèce ci-dessous :

a) H_3PO_4 b) $CH_2ClCOOH$ c) $H_2PO_4^-$ d) HCl

Réponse :

a) H_3PO_4 est un triacide, sa base conjuguée est $H_2PO_4^-$

b) CH_2ClCOOH : est un acide, sa base conjuguée: $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$

c) H_2PO_4^- est une espèce ampholyte car elle peut capter un proton pour former l'acide conjugué H_3PO_4 ou céder un proton pour former l'espèce ampholyte HPO_4^{2-} .

d) HCl est un acide, sa base conjuguée: Cl^- .

II.5. Rôle acido-basique de l'eau

L'eau à l'état liquide est un composé amphotère à la fois acide et base au sens de Brønsted (susceptible de capter et de perdre un ions H^+). Il lui correspond les deux couples acido-basiques : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

L'eau est un acide faible qui s'ionise en solution en donnant un proton

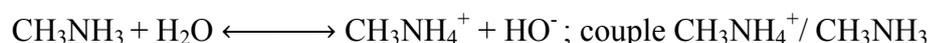
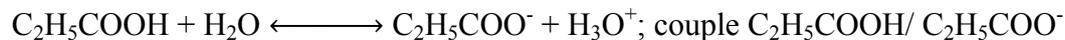


L'eau est une base faible car elle peut arracher un proton de l'ion hydronium



HO^- est la base conjuguée de H_2O . Elle est appelée ion hydroxyde.

Exemples de couples acide/base conjugués dans l'eau:



Remarque :

L'eau se comporte comme une base avec l'acide. (L'eau capte un proton).

L'eau se comporte comme un acide avec la base. (L'eau cède un proton).

II.6. Force des acides et des bases

Lorsqu'on considère un couple Acide/Base noté AH/A^- en solution aqueuse, trois cas peuvent se présenter :

1. Soit AH réagit totalement avec l'eau et A^- ne réagit pas : on dit que AH est un acide fort et A^- une base indifférente.

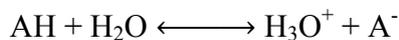
2. Soit A^- réagit totalement avec l'eau et AH ne réagit pas : on dit que A^- est une base forte et AH est un acide indifférent

3. Soit AH et A^- réagissent partiellement avec l'eau : on dit que AH est un acide faible et que A^- est une base faible

La force d'un acide ou d'une base est quantifiée à l'aide des constantes d'équilibres. L'étude de ces constantes s'avère nécessaire pour prévoir le sens des réactions acido-basiques.

II.6.1. Force d'un acide (constante d'acidité pKa)

Soit la réaction de dissociation d'un acide AH dans l'eau :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = K_a ; \text{ avec } K_a \text{ constante d'acidité du couple (AH/A}^-)$$

Comme les valeurs de **Ka** sont généralement petites (ce sont souvent des puissances négatives de 10), on préfère utiliser le logarithme en base 10 de Ka, grandeur que l'on appelle **pKa**, tel que :

$$\text{pKa} = -\log K_a$$

Important

Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité Ka est plus forte (son pKa est plus faible).

Un acide est d'autant plus faible que sa constante d'acidité Ka est plus faible (son pKa est plus fort).

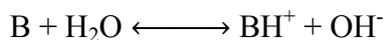
Exemple :

$$\text{pKa (CH}_3\text{COOH/CH}_3\text{COO}^- = 4.8 \text{ et pKa (HCN/CN}^-) = 9.2.$$

l'acide CH₃COOH est plus fort que l'acide HCN

II.6.2. Force d'une base (constante de Basicité pKb)

Soit la réaction de protonation d'une base B par l'eau



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_b ; \text{ avec } K_b \text{ constante de Basicité du couple (BH}^+/\text{B)}$$

$$\text{pKb} = -\log K_b$$

Important

Un base est d'autant plus forte que sa constante de basicité Kb est plus forte (son pKb est plus faible).

Un base est d'autant plus faible que sa constante de basicité Kb est plus faible (son pKb est plus fort).

Exemple :

pKb (CH₃COOH/CH₃COO⁻ = 9.2 et pKa (HCN/CN⁻)= 4.2.

La base CN⁻ est plus fort que la base CH₃COO⁻

II.6.3. Relation entre pKa et pKb

Soit le couple (AH/A⁻) :



Si on multiple les équations (1) et (2), on obtient :

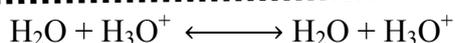
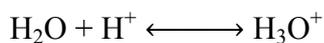
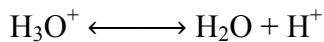
$$K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]} \cdot \frac{[AH].[OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+].[OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

Donc; pKa +pKb = pke = 14. Car log Ka. Log Kb = log Ka-Log Kb

II.7. Les pKa des couples de l'eau

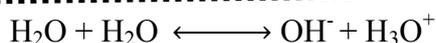
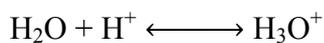
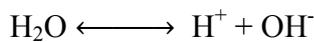
L'eau possède 02 couples : (H₃O⁺/H₂O) et (H₂O/OH⁻) :

-Le couple (H₃O⁺/H₂O) correspond à l'équilibre :



D'après l'équilibre : $K_a = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}=1$ donc pKa = 0 pour le couple (H₃O⁺/H₂O)

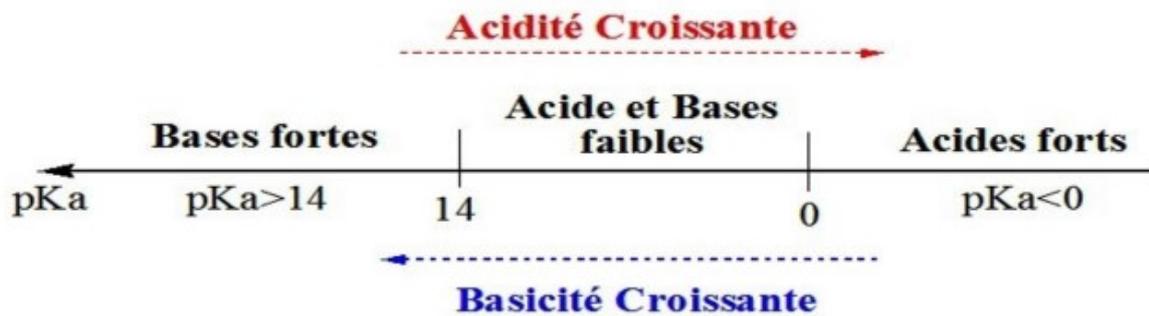
- -Le couple (H₂O/OH⁻) correspond à l'équilibre :



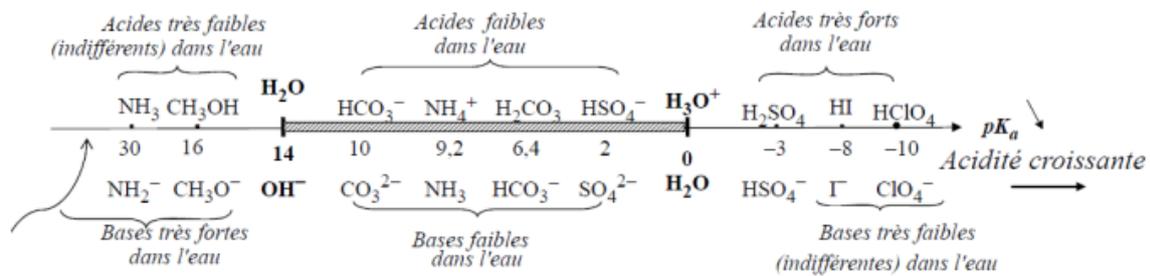
D'après l'équilibre : $K_a = [H_3O^+].[OH^-]=10^{-14}$ donc pKa = 14 pour le couple (H₂O/OH⁻)

II.8. L'échelle de pKa

On peut classer les couples acide/base selon les valeurs de leurs pKa par rapport à celles des couples H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻ et l'eau et établir l'échelle suivante :

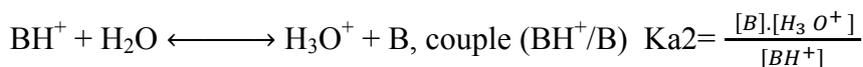
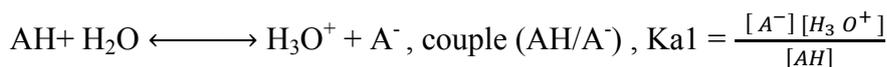


Exemples de couples acido-basiques



II.9. Prédiction des sens d'évolution d'une réaction acidobasique

II.9.1. Par le calcul des constantes d'équilibres (Première méthode)



Soit la réaction acido-basique d'équation bilan : $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}^+$

Les couples correspondants sont : K_{a1} (AH/A^-) et K_{a2} (BH^+/B)

La constante associée est $K_{\text{éq}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{B}]}$

Multiplions le numérateur et le dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_{\text{éq}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{B}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{a1} \cdot \frac{1}{K_{a2}}$$

$$K_{\text{éq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}, \text{ ou encore } K_{\text{éq}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

Cette relation est toujours vraie si l'acide AH est écrit à gauche dans l'équation bilan de la réaction à étudiée :



Si $K_{\text{éq}} \geq 10^4$ ($\Delta pK_a \geq 4$) , La réaction peut être considérée comme étant totale vers la droite donc on aura $[\text{A}^-] \cdot [\text{BH}^+] \gg \gg [\text{AH}] \cdot [\text{B}]$

Si $K_{\text{éq}} \leq 10^{-4}$ ($\Delta pK_a \leq -4$) , La réaction peut être considérée comme quasi-totale vers la gauche, donc on aura $[\text{A}^-] \cdot [\text{BH}^+] \ll \ll [\text{AH}] \cdot [\text{B}]$

Si $10^{-4} \leq K_{\text{éq}} \leq 10^4$, La réaction conduit à un équilibre chimique. Les quatre $[\text{A}^-]$, $[\text{BH}^+]$, $[\text{AH}]$, $[\text{B}]$ espèces sont présentes.

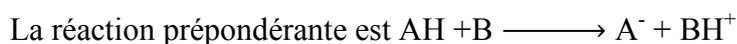
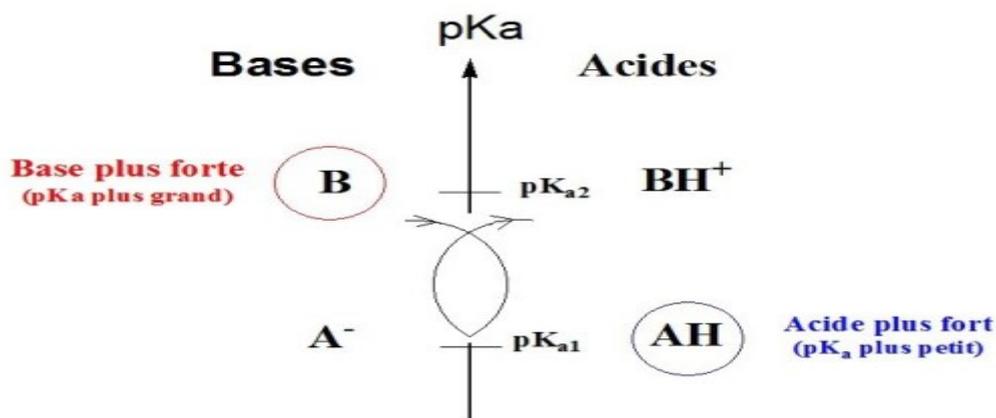
II.9.1. Par la règle de gamma (Deuxième méthode)



Les couples correspondants sont : K_{a1} (AH/A^-) et K_{a2} (BH^+/B)

Sur l'échelle des pKa (bases à gauche, acides à droite) :

- 1- Placer les couples mis en jeu.
- 2- Entourer les espèces qui réagissent
- 3- En partant de l'espèce la plus haute sur l'échelle ; La réaction qui se produit le mieux en solution, appelée réaction prépondérante, est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte entre les deux couples pour donner l'acide et la base les plus faibles La réaction peut être considérée comme étant totale vers la droite si $\Delta pK_a \geq 4$.



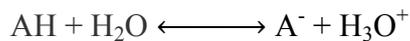
II.10. Loi de dilution d'Ostwald

Dans les réactions acido-basiques, la dissociation d'un acide faible **AH** et la protonation d'une base faible **B** dans l'eau augmentent par leur dilution.

II.10.1. Cas d'un acide faible

Un acide faible, de pK_a connu, peut plus ou moins se dissocier suivant sa concentration initiale C_0 . On définit le coefficient de dissociation α de l'acide comme le rapport de la quantité d'acide dissociée sur la quantité initiale d'acide.

Soit la réaction de dissociation d'un acide faible AH de concentration C_0 dans l'eau :



t0	C_0	Excès	0	0
téq	$C_0 - x$		x	x
téq	$C_0 - C_0\alpha$		$C_0\alpha$	$C_0\alpha$
téq	$C_0(1-\alpha)$		$C_0\alpha$	$C_0\alpha$

La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K_{\text{éq}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = K_a \text{ avec } K_a \text{ constante d'acidité du couple (AH/A}^-)$$

$$K_a = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{(1-\alpha)} \text{ avec } \alpha \text{ coefficient de dissociation de l'acide AH}$$

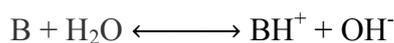
$$\text{Donc } \frac{K_a}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Si C_0 diminue $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$ augmente ainsi que le coefficient de dissociation α de l'acide AH

Donc la dissociation d'un acide augmente avec la diminution de sa concentration initiale C_0

II.10.2. Cas d'une base faible

Soit la réaction de protonation d'une base faible B de concentration C_0 dans l'eau :



t0	C_0	Excès	0	0
téq	$C_0 - x$	Excès	x	x
téq	$C_0 - C_0\beta$	Excès	$C_0\beta$	$C_0\beta$

téq $C_0(1-\beta)$ Excés $C_0\beta$ $C_0\beta$

La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} = K_b \text{ avec } K_b \text{ constante de basicité du couple } (BH^+/B)$$

$$K_a = \frac{(C_0\beta)^2}{C_0(1-\beta)} = \frac{C_0\beta^2}{(1-\beta)} \text{ avec } \beta \text{ coefficient de protonation de la base B}$$

$$\text{Donc } \frac{K_b}{C_0} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)}$$

Si C_0 diminue $\frac{\beta^2}{(1-\beta)}$ augmente ainsi que le coefficient de protonation de la base B.

Donc la protonation d'une base faible augmente avec la diminution de sa concentration initiale C_0

II.11. Notions de potentiel d'Hydrogène (pH)

II.11.1. Définition du pH

C'est Soren Peter SORENSEN, chimiste Danois, qui a introduit, en 1909, la notion de pH. Le pH d'une solution aqueuse correspond à la mesure de la quantité des ions H_3O^+ libres en solution selon :

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

En assimilant les activités aux concentrations ($\gamma_{H_3O^+} = 1$ (solution diluée $\gamma=1$))

$$pH = -\log [H_3O^+] \text{ soit } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

La concentration en ion H_3O^+ est exprimée en mol.l⁻¹

On étend l'emploi du symbole de Sorensen à la désignation d'autres grandeurs : $pX = -\log X$.

$pOH = -\log[OH^-]$, comme $[OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$, il suit que $pH + pOH = 14$.

II.11.2. Echelle de pH dans l'eau

Dans l'eau pure, du fait de l'autoprotolyse, on a $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

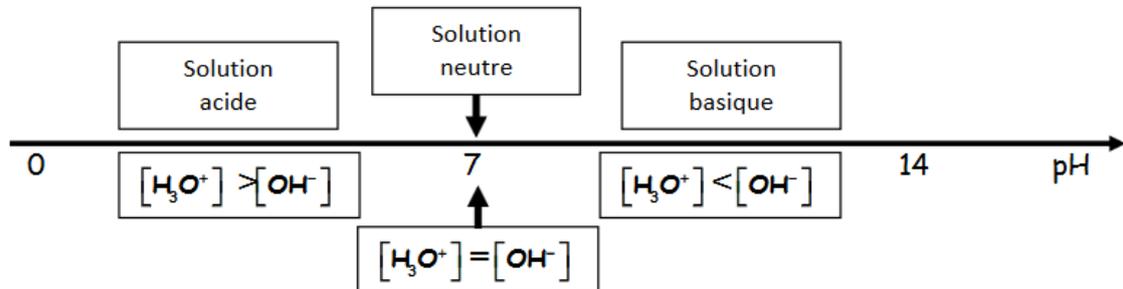
-Une solution est dite **acide** lorsque $[H_3O^+] > [OH^-] > 10^{-7}$ M, soit $pH < 7$

- Une solution est dite **basique** lorsque $[H_3O^+] < [OH^-] < 10^{-7}$ M, soit $pH > 7$

La valeur max pour $[H_3O^+] = 1M \Rightarrow pH = 0$ car $[OH^-] = 10^{-14}$ M

La valeur min pour $[H_3O^+] = 10^{-14}M \Rightarrow pH = 14$ car $[OH^-] = 1M$

On peut donc définir une échelle de pH entre 0 et 14



On utilise souvent le diagramme d'existence à 10 % dans les problèmes acido-basiques.

Les ions H_3O^+ sont **ultra-majoritaires** si

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \geq 10, [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \geq 10 \Rightarrow \frac{[H_3O^+]}{Ke} \geq 10 \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10 Ke \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10 Ke$$

$$\text{Donc } [H_3O^+]^2 \geq 10 \cdot 10^{-14} \text{ et } [H_3O^+] \geq 10^{-6.5}$$

$$\text{Donc } \text{pH} \leq 6.5$$

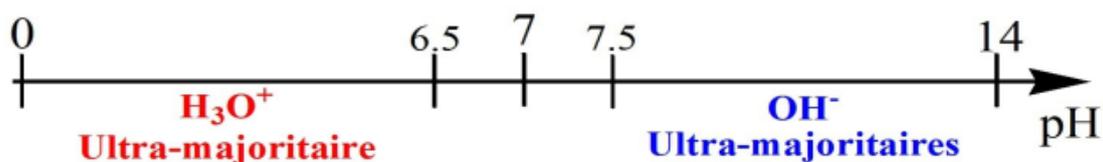
Les ions OH^- sont **ultra-majoritaires** si

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} \geq 10, [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{1}{[H_3O^+]} \geq 10 \Rightarrow \frac{1}{[H_3O^+]} \geq 10 \Rightarrow [H_3O^+] \leq \frac{1}{10} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq \frac{1}{10}$$

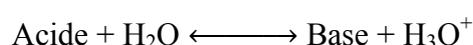
$$[H_3O^+]^2 \leq \frac{10^{-14}}{10} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \leq 10^{-15} \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5}$$

$$\text{Donc } \text{pH} \geq 7.5$$



II.11.3. domaine ou Diagramme de prédominance pour un couple acide /base

Soit le couple Acide/Base caractérisé par l'équilibre :



La constante d'acidité K_a du couple Acide/Base est défini par $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$

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

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

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_a \cdot [\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \text{ donc } -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_a \cdot \frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]})$$

On a $\log (a \cdot b) = \log (a) + \log (b)$

$$\text{Donc } -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \text{ ou encore } -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

Donc finalement l'éq 1 devient **$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$** Relation d'**Henderson**

Cette relation montre que :

Si $\text{pH} = \text{p}K_a$; $[\text{Acide}] = [\text{Base}]$

Si $\text{pH} > \text{p}K_a$; $[\text{Acide}] < [\text{Base}]$; la base est l'espèce prédominante

Si $\text{pH} < \text{p}K_a$; $[\text{Acide}] > [\text{Base}]$; l'acide est l'espèce prédominante

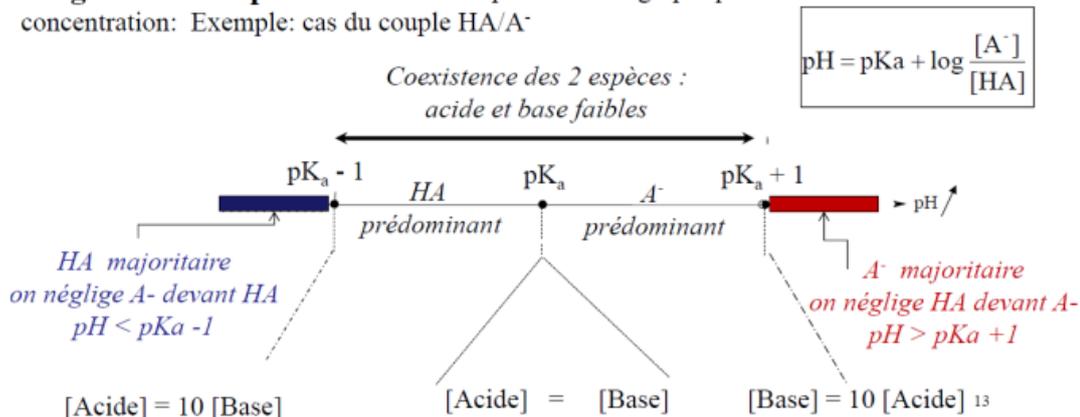
On utilise souvent le diagramme d'existence à 10 % dans les problèmes acido-basiques

L'**acide** est ultra-majoritaire si

$$\frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \geq 10 ; K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \text{ donc } \text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

$$\frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \leq 10 ; K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base}]}{[\text{Acide}]} \text{ donc } \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$$

Diagramme de prédominance: représentation graphique délimitant les domaines de concentration: Exemple: cas du couple HA/A⁻



II.12. Prédiction et détermination de pH d'une solution aqueuse

II.12.1. Protocole général

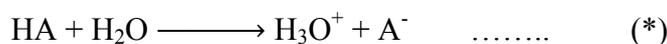
La prédiction du pH d'une solution aqueuse d'un acide ou d'une base consiste à passer par ces étapes

- a) Etablir les équations ou **réactions chimiques** qui se déroulent au sein de la solution ;
 - b) Dénombrer les espèces (**ions**) présents en solution ;
 - c) Etablir les relations mathématiques : il doit y avoir autant de relations que d'espèces dénombrées pour que le système soit déterminé ; les différents types de relations sont :
 - 1) les bilans matière (**BM**), ou conservation de la matière ;
 - 2) l'électro-neutralité (**EN**), ou bilan des charges ;
 - 3) Les relations relatives aux équilibres chimiques (**Ka** en particulier)
 - d) Résoudre par le calcul en faisant éventuellement, pour simplifier ce calcul, des approximations qui seront toujours vérifiées à postériori.
- Le but est d'exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction des grandeurs connues : Ka, Ke et C0**

II.12.2. pH d'un monoacide fort

Dans l'eau pure, un monoacide fort (AH) de concentration C_0 est complètement dissocié en A⁻ et H₃O⁺

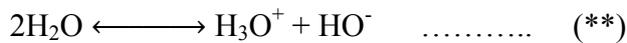
1- Réaction chimique :



t0 C₀ Excès 0 0

téq C₀ Excés C₀ C₀

la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2-Les ions présents en solution aqueuse: H₃O⁺, A⁻, HO⁻

3-Equations mathématiques

Il y'a donc 3 inconnues : [A⁻]_{éq}, [HO⁻]_{éq} et [H₃O⁺]_{éq}, ce qui nécessite 3 équations.

-Bilan matière (BM) sur l'acide : C₀ = [A⁻]_{éq} + [HA]_{éq} = [A⁻]_{éq}1

(AH acide fort, dissociation complète [HA]_{éq} = 0)

- Bilan de charge ou bilan d'électroneutralité (EN) : [A⁻]_{éq} + [HO⁻]_{éq} = [H₃O⁺]_{éq}2

-Produit ionique de l'eau : Ke = [HO⁻]_{éq}·[H₃O⁺]_{éq}3

On remplace (1) dans (2) on aura : C₀ + [HO⁻]_{éq} = [H₃O⁺]_{éq}4

4-Approximations

AH acide fort ⇒ [H₃O⁺] >>>> [HO⁻],

Nous pouvons négliger [HO⁻] devant si [H₃O⁺] ≥ 10 [HO⁻].....(5)

On utilise la relation (3) dans (5). En multipliant les deux membres de l'inéquation (5) par [H₃O⁺], on obtient:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 \text{Ke}$$

À 25°C, Ke = 10⁻¹⁴ ⇒ [H₃O⁺]² ≥ 10⁻¹³ et [H₃O⁺] ≥ 10^{-6.5} M soit pH ≤ 6.5.

A cette approximation, en négligeant [HO⁻] devant [H₃O⁺], la relation (4) devient :

C₀ = [H₃O⁺]_{éq}, soit : pH = - log [H₃O⁺]

Et finalement : **pH= -log [C₀]** si pH ≤ 6.5

Si l'approximation n'est pas vérifiée c'est-à-dire

[H₃O⁺] < 10 [HO⁻] ou pH > 6.5, nous nous pouvons pas négliger [HO⁻] devant [H₃O⁺].

Equation 4 : C₀ + [HO⁻]_{éq} = [H₃O⁺]_{éq}

Injectons 3 dans 4 c'est-à-dire remplacer [OH⁻] par $\frac{Ke}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ on aura :

$$C_0 + \frac{Ke}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

Multiplions cette expressions par $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ on aura

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} C_0 + \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} [H_3O^+]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}} \quad \text{ou encore}$$

$$C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} + Ke = [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 \quad \text{ou alors } [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 - C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} - Ke = 0$$

Equation du deuxième degré de la forme $ax^2 + bx + c$, sa résolution revient à calculer le discriminant $\Delta = b^2 - 4ac$.

Par analogie on aura $a = 1$, $b = -C_0$ et $c = -Ke$

Donc $\Delta = b^2 - 4ac = C_0^2 + 4Ke$, Si $\Delta > 0$: Deux solutions à l'équation $S = \{(-b - \text{racine}(\Delta))/2a, (-b + \text{racine}(\Delta))/2a\}$.

La solution envisageable est $(-b + \text{racine}(\Delta))/2a$. car $C_0 > 0$ $[H_3O^+]_{\text{éq}} > 0$

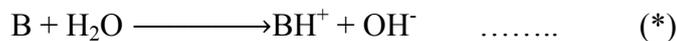
$$\text{Donc on aura : } [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2}$$

$$\text{Au final : } \text{pH} = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log \left(\frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2} \right) \quad \text{si } \text{pH} > 6.5$$

II.12.3. pH d'une solution d'une monobase forte

1- Réaction chimique

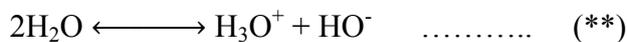
La base **B** étant **forte**, elle est **complètement** protonée dans l'eau :



t0 C₀ Excés 0 0

téq C₀ Excés C₀ C₀

la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2-Les ions présents en solution aqueuse: H_3O^+ , BH^+ , HO^-

3-Equations mathématiques

Il y'a donc 3 inconnues : $[BH^+]_{\text{éq}}$, $[HO^-]_{\text{éq}}$ et $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite 3 équations.

-Bilan matière (BM) sur la base : $C_0 = [B]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} = [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(1)$

(Base forte, protonation complète $[B]_{\text{éq}} = 0$)

-Bilan d'électroneutralité (EN) : $[OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(2)$

-Produit ionique de l'eau : $K_e = [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(3)$

On remplace (1) dans (2) on aura : $[HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0 \dots\dots\dots(4)$

4-Approximations

B base forte $\Rightarrow [HO^-] \gg \gg [H_3O^+]$,

Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$ si $[HO^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (5)

On utilise la relation (3) dans (5). C'est-à-dire remplacer $[OH^-]$ par $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ on aura

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \text{ donc } [H_3O^+] \frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \cdot [H_3O^+] \text{ et } K_e \geq 10 [H_3O^+]^2 \text{ d'où}$$

$$\frac{K_e}{10} \geq [H_3O^+]^2 \text{ ou } 10^{-15} \geq [H_3O^+]^2 \text{ alors } [H_3O^+]^2 \leq 10^{-15} \text{ et finalement}$$

$$[H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ et donc } pH \geq 7.5$$

A cette approximation, en négligeant $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$, la relation (4) devient :

$$C_0 = [HO^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[OH^-]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{C_0}$$

soit : $pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{C_0} = -(\log K_e - \log C_0) = -\log K_e + \log C_0$ (car $\log(a/b) = \log a - \log b$)

Et finalement : **$pH = pK_e + \log C_0 = 14 + \log C_0$** si $pH \geq 7.5$

Si l'approximation n'est pas vérifiée c'est-à-dire

$[H_3O^+] > 10 [HO^-]$ ou $pH < 7.5$, nous nous pouvons pas négliger $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$.

Equation 4 : $[HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0$

Injectons 3 dans 4 c'est-à-dire remplacer $[OH^-]$ par $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ on aura :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0$$

Multiplions cette expressions par $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ on aura

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}} + C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} \text{ ou encore}$$

$$K_e = [H_3O^+]^2 + C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} \text{ ou alors } [H_3O^+]^2 + C_0 [H_3O^+]_{\text{éq}} - K_e = 0$$

Equation du deuxième degré de la forme $ax^2 + bx + c$, sa résolution revient à calculer le discriminant $\Delta = b^2 - 4ac$.

Par analogie on aura $a = 1$, $b = C_0$ et $c = -K_e$

Donc $\Delta = b^2 - 4ac = C_0^2 + 4Ke$, Si $\Delta > 0$: Deux solutions à l'équation $S = \{(-b-\text{racine}(\Delta))/2a, (-b+\text{racine}(\Delta))/2a\}$.

La solution envisageable est $(-b+\text{racine}(\Delta))/2a$. car $C_0 > 0$ $[H_3O^+]_{\text{éq}} > 0$

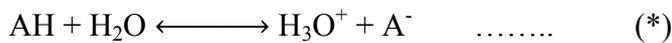
Donc on aura : $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2}$

Au final : $\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log \left(\frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4Ke}}{2} \right)$ si $\text{pH} < 7.5$

II.12.4. pH d'une solution d'un acide faible

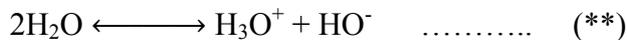
1- Réaction chimique

L'acide AH, étant faible, il est partiellement dissocié dans l'eau :



t0	C₀	Excès	0	0
téq	C₀-x	Excès	x	x

la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2-Les ions présents en solution aqueuse: A⁻, AH, HO⁻, H₃O⁺

3-Equations mathématiques

Il y'a donc 4 inconnues : $[A^-]_{\text{éq}}$, $[HO^-]_{\text{éq}}$, $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ et $[AH]_{\text{éq}}$ ce qui nécessite 4 équations.

-Bilan matière (BM) : $C_0 = [HA]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(1)$

(AH acide faible, dissociation partielle de AH)

- Bilan d'électroneutralité (EN) : $[A^-]_{\text{éq}} + [HO^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(2)$

-Produit ionique de l'eau : $Ke = [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(3)$

-La constante d'acidité(Ka) : $Ka = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(4)$

4-Approximations

1^{ère} approximation

Milieu acide $\Rightarrow [H_3O^+] \gg \gg [HO^-]$,

Nous pouvons négliger $[HO^-]$ devant $[H_3O^+]$ si $[H_3O^+] \geq 10 [HO^-]$(5)

On utilise la relation (3) dans (5). En multipliant les deux membres de l'inéquation (5) par $[H_3O^+]$, on obtient:

$$[H_3O^+]^2 \geq 10 [H_3O^+] \cdot [HO^-] \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10 K_e$$

À 25°C, $K_e = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10^{-13}$ et $[H_3O^+] \geq 10^{-6.5}$ M soit $pH \leq 6.5$.

A cette approximation, en négligeant $[HO^-]$ devant $[H_3O^+]$, la relation (2) devient :

$$[A^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots(6)$$

2^{ème} approximation

AH est un acide faible peu dissocié $\Rightarrow [AH] \gg \gg [A^-]$

Nous pouvons négliger $[A^-]$ devant $[AH]$ si : $[AH] \geq 10 [A^-]_{\text{éq}}$

ou encore $\frac{[AH]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}}} \geq 10$, il vient, $\frac{[A^-]}{[AH]} \leq 10^{-1} \dots\dots(7)$

comparons (4) et (7)

$$\text{On a } K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]}{[AH]} \text{ donc } \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[A^-]}{[AH]} \leq 10^{-1} \text{ et } \log\left(\frac{K_a}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}\right) \leq \log(10^{-1})$$

$$\Rightarrow \log K_a - \log [H_3O^+] \leq -1 \text{ car } \log(a/b) = \log a - \log b$$

On aura $-\log [H_3O^+] \leq -\log K_a - 1$ et finalement $pH \leq pK_a - 1$.

A cette approximation ($[AH]_{\text{éq}} \gg \gg [A^-]_{\text{éq}}$), la relation (1) devient

$$C_0 = [AH] \dots\dots\dots(8)$$

1^{ère} approximation + 2^{ème} approximation : remplaçons (6) et (8) dans (4)

C'est-à-dire remplacer $[AH]$ par C_0 et $[A^-]$ par $[H_3O^+]$ dans $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$

$$\text{On aura : } K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [H_3O^+]}{C_0} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} = \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a C_0$$

$$\text{Donc } [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0} \text{ ou } [H_3O^+] = (K_a \cdot C_0)^{1/2} \text{ donc } -\log [H_3O^+] = -\log (K_a \cdot C_0)^{1/2}$$

$$\text{Donc } pH = \frac{1}{2} (-\log K_a - \log C_0) \text{ et finalement}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0) \text{ si } pH \leq 6.5 \text{ et } pH \leq pK_a - 1$$

Si la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée, on applique que la 1^{ère} approximation, c'est-à-dire $pH \leq 6.5$ et $pH > pK_a - 1$, nous nous ne pouvons pas donc négliger $[A^-]$ devant $[AH]$

Equation (1) $C_0 = [HA]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}} \Rightarrow [AH] = C_0 - [A^-]$

De la première approximation on $[A^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$ donc

$[AH] = C_0 - [H_3O^+] \dots\dots\dots(9)$

Remplaçons (6) et (9) dans (4) c'est-à-dire remplacer $[A^-]$ par $[H_3O^+]$ et $[AH]$ par $C_0 - [H_3O^+]$

dans $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$ on aura $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [H_3O^+]}{C_0 - [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]}$

$\Rightarrow K_a (C_0 - [H_3O^+]) = [H_3O^+]^2$ et $[H_3O^+]^2 - K_a C_0 + [H_3O^+] \cdot K_a = 0$ donc

$[H_3O^+]^2 + K_a \cdot [H_3O^+] - K_a C_0 = 0$, Equation de deuxième degré sa résolution donne :

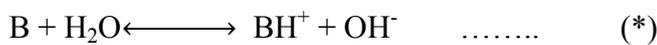
$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a C_0}}{2}$ donc au final $pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a C_0}}{2} \right)$

$pH = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a C_0}}{2} \right)$ si $pH \leq 6.5$

II.12.5. pH d'une solution d'une base faible

1- Réaction chimique

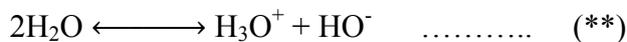
La base **B** étant **faible**, elle est **partiellement** protonée dans l'eau :



$t_0 \quad C_0 \quad \text{Excés} \quad 0 \quad 0$

$t_{\text{éq}} \quad C_0 - x \quad \text{Excés} \quad x \quad x$

la réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2-Les espèces présentes en solution aqueuse: H_3O^+ , BH^+ , HO^- , **B**

3-Equations mathématiques

Il y'a donc 4 inconnues : $[BH^+]_{\text{éq}}$, $[HO^-]_{\text{éq}}$ et $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $B_{\text{éq}}$ ce qui nécessite 4 équations.

-Bilan matière (BM) sur la base : $C_0 = [B]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(1)$

- Bilan d'électroneutralité (EN) : $[OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(2)$

-Produit ionique de l'eau : $K_e = [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(3)$

-La constante de basicité (Kb) : $K_b = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}$ (4)

-La constante d'acidité (Ka) : $K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}}$ (5)

4-Approximations

1^{ère} approximation

Milieu basique $\Rightarrow [HO^-] \gg \gg [H_3O^+]$,

Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$ si $[HO^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (6)

On utilise la relation (3) dans (6). C'est-à-dire remplacer $[OH^-]$ par $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ on aura

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \text{ donc } [H_3O^+] \frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \cdot [H_3O^+] \text{ et } K_e \geq 10 [H_3O^+]^2 \text{ d'où}$$

$$\frac{K_e}{10} \geq [H_3O^+]^2 \text{ ou } 10^{-15} \geq [H_3O^+]^2 \text{ alors } [H_3O^+]^2 \leq 10^{-15} \text{ et finalement}$$

$$[H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ et donc } pH \geq 7.5$$

A cette approximation, en négligeant $[H_3O^+]$ devant $[HO^-]$, la relation (2) devient :

$$[HO^-]_{\text{éq}} = [BH^+]_{\text{éq}} \text{(7)}$$

2^{ème} approximation

Base faible peu protonée $\Rightarrow [B] \gg \gg [BH^+]$

Nous pouvons négliger $[BH^+]$ devant $[B]$ si $[B] \geq 10 [BH^+]$ (8)

$$\text{ou encore } \frac{[B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}} \geq 10, \text{(8)}$$

injectons (5) et (8)

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}}, \text{ donc } \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[BH^+]_{\text{éq}}} \geq 10 \text{ et } \log \left(\frac{K_a}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \right) \geq \log (10)$$

$$\Rightarrow \log K_a - \log [H_3O^+] \geq 1 \text{ car } \log(a/b) = \log a - \log b$$

On aura $-\log [H_3O^+] \geq -\log K_a + 1$ et finalement $pH \geq pK_a + 1$.

A cette approximation ($[AH]_{\text{éq}} \gg \gg [A^-]_{\text{éq}}$), la relation (1) devient

$$C_0 = [B] \text{ (9)}$$

1^{ère} approximation + 2^{ème} approximation : remplaçons (3), (7) et (9) dans (4) c'est-à-dire

remplacer dans $K_b = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} \cdot [OH^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}$, K_b par K_e/K_a , $[BH^+]$ par $[OH^-]$ et $[B]$ par C_0 .

On aura $\frac{Ke}{ka} = \frac{[OH^-]^2}{[C_0]}$, on multiplie et on divise par $(Ke)^2$ c'est-à-dire $([HO^-].[H_3O^+])^2$ ou $[HO^-]^2.[H_3O^+]^2$ on aura $\frac{Ke}{ka} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \cdot \frac{[OH^-]^2[H_3O^+]^2}{[OH^-]^2[H_3O^+]^2} = \frac{[OH^-]^2}{C_0} \cdot \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2} = \frac{Ke^2}{C_0[H_3O^+]^2}$

Donc $\frac{Ke}{ka} = \frac{Ke^2}{C_0[H_3O^+]^2} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = \frac{Ke^2.Ka}{C_0.Ke} = \frac{Ke.Ka}{C_0}$ donc $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{Ke.Ka}{C_0}}$ ou encore

$[H_3O^+] = \left(\frac{Ke.Ka}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ donc $-\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{Ke.Ka}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ et $pH = \frac{1}{2} (-\log ke -\log ka + \log C_0)$

Finalement $pH = \frac{1}{2} (pKe + pKa + \log C_0)$ si $pH \geq 7.5$ et $pH \geq pKa + 1$. Ou alors

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pKa + \log C_0) \text{ si } pH \geq 7.5 \text{ et } pH \geq pKa + 1$$

Si la deuxième l'approximation n'est pas vérifiée, on applique que la deuxième approximation c'est-à-dire $pH \geq 7.5$ et $pH < pKa + 1$.

nous nous pouvons pas négliger $[BH^+]$ devant $[B]$.

Equation 1 : $C_0 = [B]_{\text{éq}} + [BH^+]_{\text{éq}} \Rightarrow [B] = C_0 - [BH^+]$

On utilisant l'équation 7 ($[HO^-]_{\text{éq}} = [BH^+]_{\text{éq}}$ on aura :

$$[B] = C_0 - [HO^-] \dots\dots\dots(10)$$

Nous n'appliquons que la première approximation : remplaçons (7) et (10) dans (4) c'est-à-dire remplacer $[BH^+]_{\text{éq}}$ par $[HO^-]$ et B par $C_0 - [HO^-]$ dans $Kb = \frac{[BH^+]_{\text{éq}}.[OH^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}$ on aura :

$Kb = \frac{[OH^-].[OH^-]}{C_0 - [OH^-]}$, on sait $Ke = Kb.Ka$ donc $Kb = \frac{Ke}{Ka}$ donc $\frac{Ke}{Ka} = \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]}$ et on sait également que $[H_3O^+].[OH^-] = Ke$ donc $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$ donc

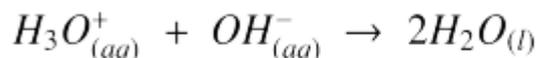
$$\frac{Ke}{Ka} = \frac{\left[\frac{Ke}{[H_3O^+]}\right]^2}{C_0 - \left[\frac{Ke}{[H_3O^+]}\right]} \text{ donc } . C_0[H_3O^+]^2 - Ke [H_3O^+] - KeKa = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4.KaKeC_0}}{2C_0}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} \text{ donc } pH = -\log \left(\frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4.KaKeC_0}}{2C_0} \right) \text{ si } pH \geq 7.5$$

II.12.6. pH d'un mélange d'un acide fort et d'une base forte

La réaction du dosage d'un acide fort par une base forte est :



La constante d'équilibre pour ce dosage est :

$$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} > 10^4 \implies \text{Réaction totale}$$

Considérons un volume V_a d'acide fort de concentration C_a à doser par une base forte de concentration C_b . Notons $V_{\text{éq}} = V_b$ le volume équivalent.

A l'équilibre, le nombre de moles la base titrante n_b est égal le nombre de moles de l'acide présent initialement n_a :

$$n_a = n_b$$

$$\text{soit : } C_a V_a = C_b V_b$$

Le tableau d'avancement de la réaction est :

	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$OH^-_{(aq)}$	\rightarrow	$2H_2O_{(l)}$	pH
Etat initial	C_a				Excès	$pH = -\log C_a$ si : $pH \leq 6.5$
Avant éq.	$C_a - C_b$		ϵ		Excès	$pH = -\log (C_a - C_b)$ si : $pH \leq 6.5$
à l'éq.	ϵ		ϵ		Excès	$pH = 7$
Après l'éq.			$C_b - C_a$		Excès	$pH = pK_e + \log(C_b - C_a)$ si : $pH \geq 7.5$

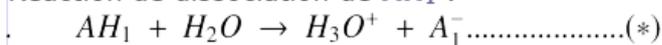
II.12.7. pH d'un mélange de deux acides Fort

Méthode : Mélange de deux acides forts

1- Réactions chimiques :

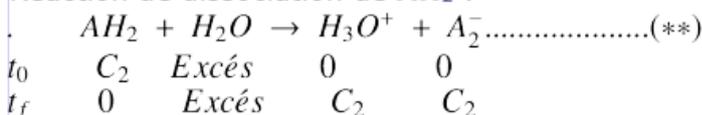
Soit un mélange de deux acides forts AH_1 et AH_2 , ils sont **complètement** dissociés dans l'eau :

Réaction de dissociation de AH_1 :

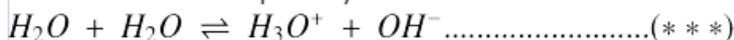


t_0	C_1	Excès	0	0
t_f	0	Excès	C_1	C_1

Réaction de dissociation de **AH₂** :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : **A⁻₁, A⁻₂, H₃O⁺, OH⁻**.

3- Équations mathématiques :

il y a donc quatre inconnues : $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[OH^-]_{\text{éq}}$, $[A_1^-]_{\text{éq}}$, $[A_2^-]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite quatre équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$$C_1 = [AH_1]_{\text{éq}} + [A_1^-]_{\text{éq}} = [A_1^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (1) \quad (AH_1 \text{ acide fort} \Rightarrow [AH_1]_{\text{éq}} = 0)$$

$$C_2 = [AH_2]_{\text{éq}} + [A_2^-]_{\text{éq}} = [A_2^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \quad (AH_2 \text{ acide fort} \Rightarrow [AH_2]_{\text{éq}} = 0)$$
- Bilan d'électroneutralité (**EN**) :

$$[A_1^-]_{\text{éq}} + [A_2^-]_{\text{éq}} + [OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (3)$$
- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\text{éq}} [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (4)$

Injectons (1) et (2) dans (3) : $C_1 + C_2 + [OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (5)$

4- Approximations :

- Milieu acide $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$
 \Rightarrow Nous pouvons négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ Si : $[H_3O^+] \geq 10 [OH^-] \dots\dots\dots (6)$

Injectons (4) dans (6) :

$$[H_3O^+] \geq 10 \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10^{-6.5} \text{ ou } pH \leq 6.5$$

Avec cette approximation, la relation (5) devient :

$$C_1 + C_2 = [H_3O^+]_{\text{éq}} \Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = -\log (C_1 + C_2) \text{ Si : } pH \leq 6.5$$

- Si l'approximation n'est pas vérifiée, c'est-à-dire :
 $[H_3O^+] < 10 [OH^-]$ ou $pH > 6.5$
 \Rightarrow Nous ne pouvons pas négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$

Équation (5) $\Rightarrow C_1 + C_2 + [OH^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$

Injectons (4) dans (5) :

$$C_1 + C_2 + \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

Multiplions cette expression par $[H_3O^+]_{\text{éq}}$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 - (C_1 + C_2)[H_3O^+]_{\text{éq}} - Ke = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times Ke}}{2}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log \left(\frac{(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times Ke}}{2} \right) \quad \text{Si : } pH > 6.5$$

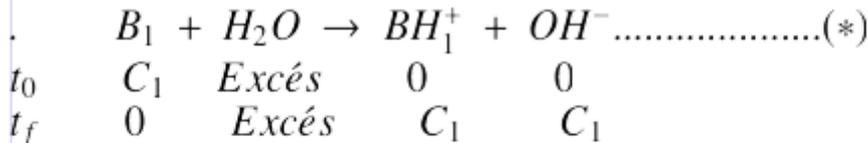
II.12.8. pH d'un mélange de deux bases fortes

Méthode : Mélange de deux bases fortes

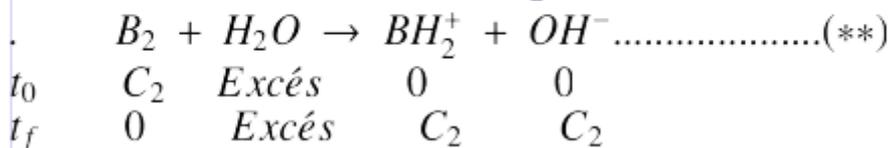
1- Réactions chimiques :

soit un mélange deux bases fortes B_1 et B_2 , elles sont **complètement** protonées dans l'eau.

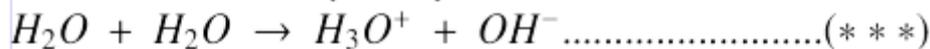
Réaction de dissociation de B_1 :



Réaction de dissociation de B_2 :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : BH_1^+ , BH_2^+ , H_3O^+ , OH^- .

3- Équations mathématiques :

il y a donc quatre inconnues : $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$, $[OH^-]_{\acute{e}q}$, $[BH_1^+]_{\acute{e}q}$, $[BH_2^+]_{\acute{e}q}$, ce qui nécessite quatre équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$C_1 = [B_1]_{\acute{e}q} + [BH_1^+]_{\acute{e}q} = [BH_1^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (1)$	$(B_1 \text{ base forte} \Rightarrow [B_1]_{\acute{e}q} = 0)$
$C_2 = [B_2]_{\acute{e}q} + [BH_2^+]_{\acute{e}q} = [BH_2^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (2)$	$(B_2 \text{ base forte} \Rightarrow [B_2]_{\acute{e}q} = 0)$
- Bilan d'électroneutralité (**EN**) :

$$[BH_1^+]_{\acute{e}q} + [BH_2^+]_{\acute{e}q} + [H_3O^+]_{\acute{e}q} = [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (3)$$
- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\acute{e}q} [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (4)$

Injectons (1) et (2) dans (3) : $C_1 + C_2 + [H_3O^+]_{\acute{e}q} = [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (5)$

4- Approximations :

- Milieu basique $\Rightarrow [OH^-] \gg [H_3O^+]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$ Si : $[OH^-] \geq 10 [H_3O^+] \dots\dots\dots (6)$

Injectons (4) dans (6) :

$$\frac{Ke}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ ou } pH \geq 7.5$$

Avec cette approximation, la relation (5) devient :

$$C_1 + C_2 = [OH^-]_{\acute{e}q} = \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}} \Rightarrow [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{Ke}{C_1 + C_2}$$

$$\Rightarrow pH = pKe + \log (C_1 + C_2) \quad \text{si : } pH \geq 7.5$$

- Si l'approximation n'est pas vérifiée, c'est-à-dire :
- $[H_3O^+] > 10[OH^-]$ ou $pH < 7.5$
 \Rightarrow Nous ne pouvons pas négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$

Équation (5) $\Rightarrow [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} + C_1 + C_2$

Injectons (4) dans (5) :

$$\Rightarrow \frac{Ke}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} + C_0$$

Multiplions cette expression par $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2 + (C_1 + C_2)[H_3O^+]_{\acute{e}q} - Ke = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{-(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4 \times Ke}}{2}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{-(C_1 + C_2) + \sqrt{(C_1 + C_2)^2 + 4Ke}}{2} \right) \quad \text{Si : } pH < 7.5$$

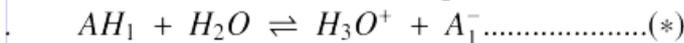
II.12.9. pH d'un mélange de deux acides faibles

Méthode : pH du mélange de deux acide faibles

1- Réactions chimiques :

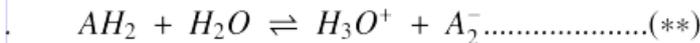
Soit un mélange de deux acides faibles **AH₁** et **AH₂**, ils sont **partiellement** dissociés dans l'eau :

Réaction de dissociation de **AH₁** :



t_0	C_1	Excés	0	0
t_f	$C_1 - x$	Excés	x	x

Réaction de dissociation de **AH₂** :



t_0	C_2	Excés	0	0
t_f	$C_2 - x$	Excés	x	x

La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : **A₁⁻**, **A₂⁻**, **H₃O⁺**, **OH⁻**, **AH₁**, **AH₂**.

3- Équations mathématiques :

il y a donc six inconnues : $[H_3O^+]_{\acute{e}q}$, $[OH^-]_{\acute{e}q}$, $[A_1^-]_{\acute{e}q}$, $[A_2^-]_{\acute{e}q}$, $[AH_1]_{\acute{e}q}$, $[AH_2]_{\acute{e}q}$, ce qui nécessite six équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$$C_1 = [AH_1]_{\acute{e}q} + [A_1^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (1)$$

$$C_2 = [AH_2]_{\acute{e}q} + [A_2^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (2)$$

- Bilan d'électroneutralité (**EN**) :

$$[A_1^-]_{\acute{e}q} + [A_2^-]_{\acute{e}q} + [OH^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (3)$$

- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\acute{e}q} [OH^-]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots(4)$

- La constante d'acidité (**K_{a1}**) du couple (AH₁/A₁⁻) :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} [A_1^-]_{\acute{e}q}}{[AH_1]_{\acute{e}q}} \dots\dots\dots(5)$$

- La constante d'acidité (**K_{a2}**) du couple (AH₂/A₂⁻) :

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} [A_2^-]_{\acute{e}q}}{[AH_2]_{\acute{e}q}} \dots\dots\dots(6)$$

4- Approximations :

- 1^{ère} approximation :

Milieu acide $\Rightarrow [H_3O^+] \gg [OH^-]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$ Si : $[H_3O^+] \geq 10 [OH^-] \dots\dots\dots(7)$

Injectons (4) dans (7) :

$$[H_3O^+] \geq 10 \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] \geq 10^{-6.5} \text{ ou } pH \leq 6.5$$

Avec cette approximation, la relation (3) devient :

$$[A_1^-]_{\acute{e}q} + [A_2^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} \dots\dots\dots (8)$$

- 2^{ème} approximation :

AH_1 et AH_2 sont des acides faibles \Rightarrow peu dissociés $\Rightarrow \begin{cases} [AH_1] \gg [A_1^-] \\ [AH_2] \gg [A_2^-] \end{cases}$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[A_1^-]$ et $[A_2^-]$ devant $[AH_1]$ et $[AH_2]$ respectivement

Si : $\begin{cases} [AH_1] \geq 10 [A_1^-] \dots\dots\dots (9) \\ [AH_2] \geq 10 [A_2^-] \dots\dots\dots (10) \end{cases}$

Injectons (5) et (6) dans (9) et (10) respectivement :

$$\Rightarrow \begin{cases} pH \leq pK_{a1} - 1 \\ pH \leq pK_{a2} - 1 \end{cases}$$

Avec cette approximation, les relations (1) et (2) deviennent :

$$(1) \Rightarrow C_1 = [AH_1] \dots\dots\dots (11)$$

$$(2) \Rightarrow C_2 = [AH_2] \dots\dots\dots (12)$$

1ère approx + 2ème approx :

La relation (4) devient :

$$(4) \Rightarrow [A_1^-]_{\text{éq}} + [A_2^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} \Rightarrow \frac{Ka_1 [AH_1]}{[H_3O^+]} + \frac{Ka_2 [AH_2]}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \dots\dots\dots (13)$$

Remplaçons (11) et (12) dans (13) :

$$\frac{Ka_1 C_1}{[H_3O^+]} + \frac{Ka_2 C_2}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+]^2 = \sqrt{Ka_1 C_1 + Ka_2 C_2}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} [(pKa_1 + pKa_2) - (\log C_1 + \log C_2)]$$

si : $pH \leq 6.5$, $pH \leq pKa_1 - 1$; $pH \leq pKa_2 - 1$

II.12.10. pH d'un mélange de deux bases faibles

Méthode

1- Réactions chimiques :

Soit un mélange de deux acides faibles **B₁** et **B₂**, ils sont **partiellement** protonnés dans l'eau :

Réaction de protonation de **B₁** :



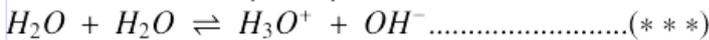
t_0	C_1	Excés	0	0
t_f	$C_1 - x$	Excés	x	x

Réaction de protonation de **B₂** :



t_0	C_2	Excés	0	0
t_f	$C_2 - x$	Excés	x	x

La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



2- Les ions présents en solution sont : **B₁**, **B₂**, **H₃O⁺**, **OH⁻**, **BH₁⁺**, **BH₂⁺**.

3- Équations mathématiques :

Il y a donc six inconnues : $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[OH^-]_{\text{éq}}$, $[B_1]_{\text{éq}}$, $[B_2]_{\text{éq}}$, $[BH_1^+]_{\text{éq}}$, $[BH_2^+]_{\text{éq}}$, ce qui nécessite six équations :

- Bilan de matière (**BM**) :

$$C_1 = [B_1]_{\text{éq}} + [BH_1^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (1)$$

$$C_2 = [B_2]_{\text{éq}} + [BH_2^+]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2)$$

- Bilan d'électroneutralité (**EN**) :

$$[BH_1^+]_{\text{éq}} + [BH_2^+]_{\text{éq}} + [H_3O^+]_{\text{éq}} = [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (3)$$

- Le produit ionique de l'eau (**Ke**) : $Ke = [H_3O^+]_{\text{éq}} [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (4)$

- La constante d'acidité (**K_{a1}**) du couple (BH₁⁺/B₁) :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B_1]_{\text{éq}}}{[BH_1^+]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(5)$$

- La constante d'acidité (**K_{a2}**) du couple (BH₂⁺/B₂) :

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B_2]_{\text{éq}}}{[BH_2^+]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(6)$$

4- Approximations :

- **1^{ère} approximation :**

Milieu basique $\Rightarrow [OH^-] \gg [H_3O^+]$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$ Si : $[OH^-] \geq 10 [H_3O^+]$ (7)

Injectons (4) dans (7) :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} \geq 10 [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] \leq 10^{-7.5} \text{ ou } pH \geq 7.5$$

Avec cette approximation, la relation (3) devient :

$$[BH_1^+]_{\text{éq}} + [BH_2^+]_{\text{éq}} = [OH^-]_{\text{éq}} \dots\dots\dots(8)$$

- **2^{ème} approximation :**

B_1 et B_2 sont des bases faibles \Rightarrow peu protonées $\Rightarrow \begin{cases} [B_1] \gg [BH_1^+] \\ [B_2] \gg [BH_2^+] \end{cases}$

\Rightarrow Nous pouvons négliger $[BH_1^+]$ et $[BH_2^+]$ devant $[B_1]$ et $[B_2]$ respectivement

Si : $\begin{cases} [B_1] \geq 10 [BH_1^+] & \dots\dots\dots(9) \\ [B_2] \geq 10 [BH_2^+] & \dots\dots\dots(10) \end{cases}$

Injectons (5) et (6) dans (9) et (10) respectivement :

$$\Rightarrow \begin{cases} pH \geq pK_{a1} + 1 \\ pH \geq pK_{a2} + 1 \end{cases}$$

Avec cette approximation, les relations (1) et (2) deviennent :

(1) $\Rightarrow C_1 = [B_1]$ (11)

(2) $\Rightarrow C_2 = [B_2]$ (12)

1^{ère} approx + 2^{ème} approx :

La relation (8) devient :

$$[BH_1^+] + [BH_2^+] = [OH^-] \Rightarrow \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B_1]_{\text{éq}}}{K_{a1}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [B_2]_{\text{éq}}}{K_{a2}} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(13)$$

Remplaçons (11) et (12) dans (13) :

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}}^2 = \frac{K_e}{\left[\frac{C_1}{K_{a1}} + \frac{C_2}{K_{a2}} \right]} = \frac{K_e}{\left[\frac{K_{a2}C_1 + K_{a1}C_2}{K_{a1}K_{a2}} \right]} = \frac{K_e K_{a1} K_{a2}}{K_{a2}C_1 + K_{a1}C_2}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} [pK_e + pK_{a1} + pK_{a2} + \log(K_{a2}C_1 + K_{a1}C_2)]$$

si : $pH \geq 7.5$, $pH \geq pK_{a1} + 1$; $pH \geq pK_{a2} + 1$

II.12.11. pH de polyacides et polybases

Définition : pH de polyacides

- Un polyacide est une espèce chimique qui est capable de libérer plusieurs protons H^+ par molécule.

Exemple : polyacides

- L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide avec 3 fonctions acides faibles :
$$\text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}^- \quad pK_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2.1$$
$$\text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}^- + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{HPO}_{4(aq)}^{2-} \quad pK_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7.2$$
$$\text{HPO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{PO}_{4(aq)}^{3-} \quad pK_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12.4$$

On constate que la première acidité est plus forte que la seconde ($pK_{a1} < pK_{a2}$), elle même supérieure à la troisième ($pK_{a1} < pK_{a3}$).

- **Approximation :**

Nous pouvons négliger la deuxième et la troisième acidité devant la première si :

$$\Rightarrow |\Delta pKa| = |pK_{a1} - pK_{a2}| \geq 2 \quad \text{ou} \quad K_{a1} \geq 10^2 K_{a2}$$

Application Numérique $\Rightarrow |pK_{a1} - pK_{a2}| = |2.1 - 7.2| = 5.1 > 2$ (Vérifiée)

On peut négliger la deuxième et la troisième acidité devant la première et on considère que l'acide phosphorique H_3PO_4 est un monoacide faible de $pK_{a1} = 2.1$

H_3PO_4 est un monoacide **faible** de concentration C_0

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{a1} - \log C_0) \quad \text{si : } \text{pH} \leq 6.5 ; \text{pH} \leq pK_{a1} - 1$$

Définition : pH de polybases

- Une polybase est une espèce chimique qui est capable d'accepter plusieurs protons H^+ par molécule.

Exemple : Polybases

- PO_4^{3-} est une polybase avec 3 fonctions bases faibles :
$$\text{PO}_{4(aq)}^{3-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{OH}_{(aq)}^- + \text{HPO}_{4(aq)}^{2-} \quad pK_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12.4$$
$$\text{HPO}_{4(aq)}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HO}_{(aq)}^- + \text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}^- \quad pK_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7.2$$
$$\text{H}_2\text{PO}_{4(aq)}^- + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HO}_{(aq)}^- + \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} \quad pK_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2.1$$

On constate que la première basicité est plus forte que la seconde ($pK_{a3} > pK_{a2}$), elle même supérieure à la troisième ($pK_{a3} > pK_{a1}$).

- **Approximation :**

Nous pouvons négliger la deuxième et la troisième basicité devant la première si :

$$\Rightarrow |\Delta pKa| = |pK_{a3} - pK_{a2}| \geq 2 \quad \text{ou} \quad K_{a2} \geq 10^2 K_{a3}$$

Application Numérique $\implies |pK_{a3} - pK_{a2}| = |12.4 - 7.2| = 5.2 > 2$ (Vérifiée)

On peut négliger la deuxième et la troisième basicité devant la première et on considère que PO_4^- est une monobase faible de $pK_{a3} = 12.4$

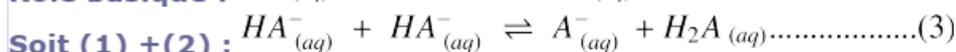
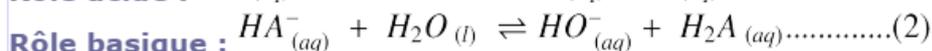
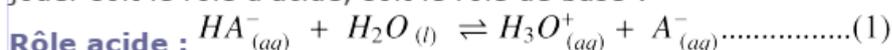
PO_4^- est un monobase **faible** de concentration C_0

$$\implies pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_{a3} + \log C_0) \quad \text{si : } pH \geq 7.5 ; pH \geq pK_{a1} + 1$$

II.12.12. pH d'ampholytes

Définition : pH d'ampholytes

Un ampholyte, que nous noterons HA^- , est une espèce chimique susceptible de jouer soit le rôle d'acide, soit le rôle de base :



Or :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HA}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{A}^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{HA}^-]_{\text{éq}}}$$

soit :

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 [\text{A}^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}} \dots \dots \dots (*)$$

D'après la réaction bilan (3) : $[\text{A}^{2-}]_{\text{éq}} = [\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}$

L'équation (*) devient : $K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2$

$$\text{HA}^- \text{ est un ampholyte } \implies pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Remarque

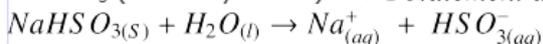
- Le pH d'une solution d'ampholyte est indépendant de la concentration.

Exemple : pH d'ampholytes

Soit une solution du bisulfite de sodium NaHSO_3 (électrolyte fort) de concentration $C_0 = 0.1 \text{ M}$.

$$pK_{a1} (\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1.76 ; pK_{a2} (\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7.2$$

NaHSO_3 (électrolyte fort) \implies *Totalement dissocié dans l'eau*

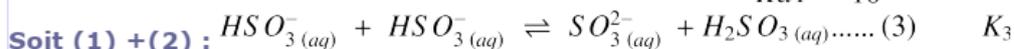


HSO_3^- est un ampholyte \rightarrow Les différentes réactions possibles après la dissociation du NaHSO_3 dans l'eau sont :

Rôle acide :



Rôle basique :



avec :

$$K_3 = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{HSO}_3^-]^2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-5.44}$$

On remarque que : $K_3 > K_2 > K_1 \rightarrow$ **La troisième réaction est favorable.**

$$\implies \text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

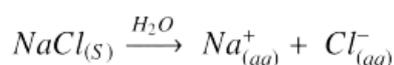
Application Numérique : $\implies \text{pH} = \frac{1}{2} (1.76 + 7.2) = 4.48 \rightarrow$ Le pH est indépendant de concentration initiale.

II.12.13. pH des solutions salines

II.12.13.1. pH de Sel d'acide fort et de base forte

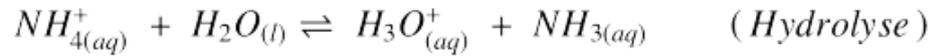
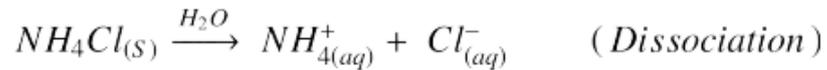
Le solution d'un sel d'acide fort et de base forte est neutre

Exemple :



Na^+ et Cl^- ne présentent aucun caractère acido-basique \implies La solution est neutre
pH = 7

II.12.13.2. Sel d'acide fort et de base faible



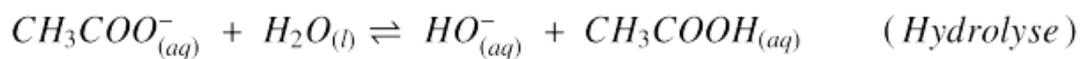
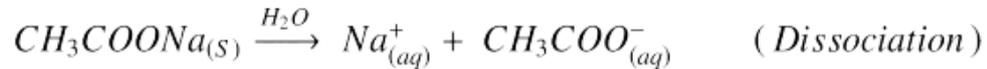
Le pH est celui de l'acide faible NH_4^+ :

$$pH = \frac{1}{2} (pKa - \log C_0) \quad \text{si : } pH \leq 6.5 \text{ et } pH \leq pKa - 1$$

II.12.13.3. Sel d'acide faible et de base forte

La solution d'un acide faible et de base forte est acide

Exemple :

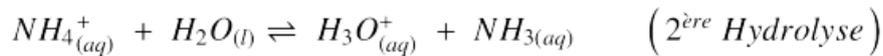
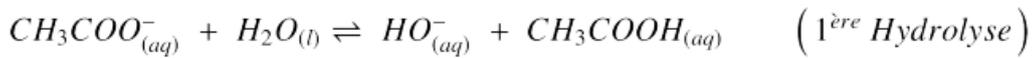
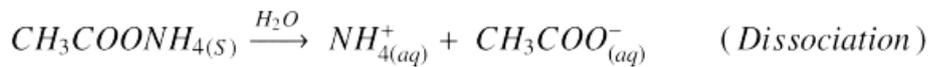


Le pH est celui de la base faible CH_3COO^- :

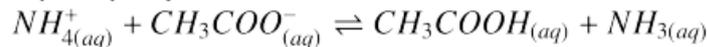
$$pH = \frac{1}{2} (pke + pKa + \log C_0) \quad \text{si : } pH \geq 7.5 \text{ et } pH \geq pKa + 1$$

II.12.13.4. Sel d'acide faible et de base faible

Soit $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ un sel d'acide faible et de base faible :



soit (1^{ère} + 2^{ème} hydrolyse) \Rightarrow Réaction Bilan :



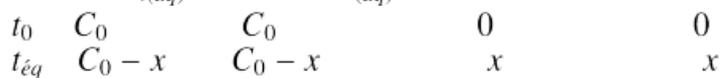
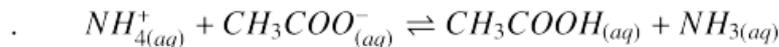
1^{ère} hydrolyse

$$\Rightarrow K_1 = K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10^{-9.2} \Rightarrow K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ hydrolyse } \Rightarrow K_2 = K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9.2}$$

$$\text{Réaction bilan } \Rightarrow K_3 = \frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-4.8}} = 10^{-4.4}$$

- On remarque que : $K_3 > K_2 = K_1 \rightarrow$ **La troisième réaction est favorable.**



Nous avons : $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \dots\dots\dots(*)$

D'après la réaction bilan :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = x \quad \text{et} \quad [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = C_0 - x$$

L'équation (*) devient : $K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2$

$$\text{Sel d'acide faible et de base faible } \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Application Numérique : $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (9.2 + 4.8) = 7.5 \rightarrow$ Le pH est indépendant de concentration initiale.

II.13. Solution tampon

II.13.1. Notion du tampon

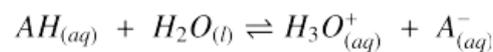
Définition : Solution Tampon

Une solution tampon est un mélange constitué d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantité égales ou proches, et dont le pH varie faiblement :

- Soit par ajout modéré d'acide fort ou de base forte.
- Soit par dilution modérée.

II.13.2. pH d'une solution tampon

Un solution tampon est constituée d'un mélange d'acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻. l'équilibre est le suivant :



La constante d'acidité **K_a** du couple **AH/A⁻** est défini par : $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

Le logarithme décimal de **K_a** nous conduit à la relation de **Henderson-Hasselbach** :

$$\begin{aligned} -\log K_a &= -\log \left(\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \right) \\ \Rightarrow pH &= pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{AH}} \end{aligned}$$

- La zone tampon est comprise dans le domaine :

$$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 \quad \text{ou} \quad 0.1 < \frac{[A^-]}{[AH]} < 10$$

⇒ Dans ce domaine, le pH de la solution tampon varie peu par l'ajout d'un acide fort ou de base forte ou par faible dilution.

II.13.3. Réalisation d'un tampon

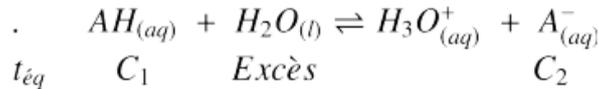
Il existe trois méthodes pour préparer une solution tampon :

- **1^{ère} méthode : Mélange de l'acide faible et de la base conjuguée**

Soit :

AH : Acide faible de concentration **C₁** dans le mélange ; **A⁻** : base conjuguée de concentration **C₂** dans le mélange.

L'équilibre de la réaction est :



Le pH de la solution est donné par la relation suivante :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{C_2}{C_1} \quad \text{avec : } pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

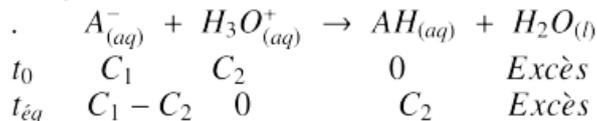
- **2^{ème} méthode : Ajout d'acide fort à la base conjuguée du couple**

Soit :

A⁻ : base conjuguée de concentration **C₁** dans le mélange ; **H₃O⁺** : acide fort de concentration **C₂** dans le mélange.

Avec : **C₁ > C₂**

L'équilibre de la réaction est le suivant :



Le pH de la solution est donné par la relation suivante :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{C_1 - C_2}{C_2} \quad \text{avec : } pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

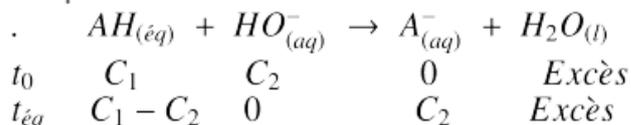
- **3^{ème} méthode : Ajout de base forte à la acide faible du couple**

Soit :

AH : Acide faible de concentration **C₁** dans le mélange ; **OH⁻** : base forte de concentration **C₂** dans le mélange.

Avec : **C₁ > C₂**

L'équilibre de la réaction est le suivant :



Le pH de la solution est donné par la relation suivante :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{C_2}{C_1 - C_2} \quad \text{avec : } pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

II.13.4. Pouvoir tampon

Définition : Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon, noté β , a été introduit par Van Slyke en 1922. On le définit comme le nombre de moles d'acide ou de base forte à ajouter à 1 L de solution tampon pour faire varier le pH d'une unité.

$$\beta = \left| -\frac{dC_A}{dpH} \right| = \frac{dC_B}{dpH}$$

Avec :

β : Pouvoir tampon de solution en mol/L.

dC_A : Variation de concentration d'acide fort ajouté au solution tampon.

dC_B : Variation de concentration d'acide fort ajoutée au solution tampon.

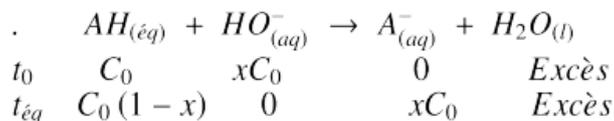
dpH : Variation de pH de solution tampon.

Méthode : Détermination du pouvoir tampon d'une solution

Pour préparer une solution tampon, nous mélangeons un acide faible **AH** de concentration C_0 et une base forte **OH⁻** de concentration $x C_0$.

Avec : $0 < x < 1$

- L'équilibre de la réaction est le suivant :



Le pH de la solution est donné par la relation suivante :

$$\Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = pK_a + \log \frac{x}{(1-x)}$$

Le pouvoir tampon de solution est :

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{dC_{OH^-}}{dpH} \dots\dots\dots (*)$$

Multiplions le numérateur et le dénominateur par dx :

$$(*) \Rightarrow \beta = \frac{dx}{dpH} \times \frac{dC_{OH^-}}{dx}$$

Nous avons :

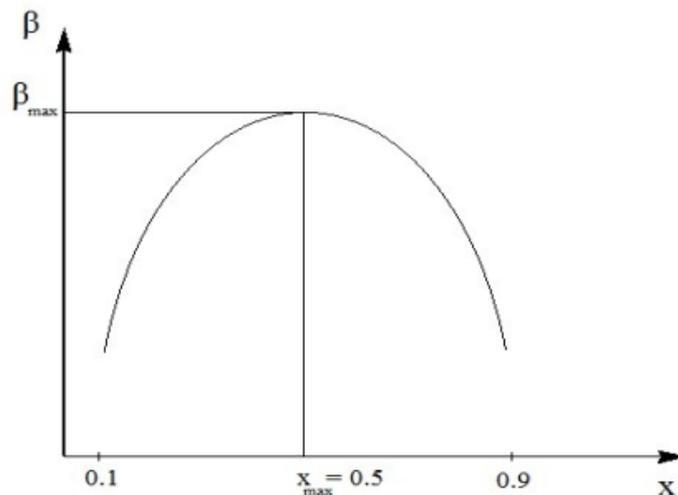
$$C_{OH^-} = x C_0 \Rightarrow \frac{dC_{OH^-}}{dx} = C_0 \dots\dots\dots (1)$$

$$\begin{aligned} \text{et : } pH &= pK_a + \log \frac{x}{(1-x)} \Rightarrow dpH = d \left[pK_a + \log \frac{x}{(1-x)} \right] \\ \Rightarrow dpH &= \frac{1}{\ln 10} d \left[\ln \frac{x}{1-x} \right] \Rightarrow dpH = \frac{1}{\ln 10} d [\ln x - \ln(1-x)] \\ \Rightarrow dpH &= \frac{1}{\ln 10} \left[\frac{dx}{x} + \frac{dx}{1-x} \right] \Rightarrow \frac{dx}{dpH} = 2.3x(1-x) \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

Injectons (1) et (2) dans (*) :

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{dx}{dpH} \times \frac{dC_{OH^-}}{dx} = 2.3xC_0(1-x) \\ \Rightarrow \beta &= 2.3xC_0(1-x) \quad \text{avec : } 0 < x < 1 \end{aligned}$$

La courbe représentative d'une fonction polynôme du second degré d'axe $\beta = 2.3xC_0(1-x)$ est une parabole.



Les coordonnées du sommet de la parabole correspondent au :

$$\frac{d\beta}{dx} = 0 \Rightarrow 2.3C_0 - 4.6xC_0 = 0 \Rightarrow x_{max} = 0.5$$

$$\beta_{max} = 2.3x_{max}C_0(1-x_{max}) \Rightarrow \beta_{max} = \frac{2.3}{4}C_0$$

Remplaçons x_{max} dans la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{x_{max}}{(1-x_{max})} \Rightarrow pH = pK_a$$

\Rightarrow Le pouvoir tampon est maximal à $pH = pK_a$ ou $[AH] = [A^-]$