

Matière : TAB

Niveau : L3

Cours 2 : Le pH et solutions tampon

I. La réaction Acide-Base

1. Généralités

La notion d'acide et de base que nous développerons ici est celle de Bronsted (1929), qui après Arrhenius (Prix Nobel 1903) pour les solutions aqueuses, étendit la notion aux différents solvants impliquant les rôles respectifs du soluté et du solvant.

2. Définition

Selon la théorie de Bronsted :

- Un acide est un composé susceptible de libérer un proton
- Une base est un composé susceptible de fixer un proton

Donc le composé HA est un acide $HA \rightarrow H^+ + A^-$

Le composé B est une base $B + H^+ \rightarrow BH^+$

Or dans la mesure où ces réactions sont réversibles



A^- Est susceptible de fixer un proton, c'est donc une base. Cette base est appelée la **base conjuguée** de HA. On parlera du couple acide-base HA/ A^- .



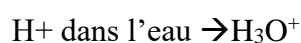
BH^+ est susceptible de céder un proton c'est donc un acide. Cet acide est appelé **acide conjugué** de B, On parlera du couple acide-base BH^+/B

Comme les protons ne sont jamais libres en solution

Un acide ne peut révéler son caractère acide que dans la mesure où il est mis en présence d'un composé capable de capter son proton c'est-à-dire d'un composé à caractère basique, ce rôle peut être tenu par le solvant.

Une base ne peut révéler son caractère basique que dans la mesure où elle se trouve en présence d'un composé susceptible de lui céder un proton c'est à dire à caractère acide, ce dernier pouvant être le solvant.

On voit le rôle fondamental du solvant dans les études d'acido-basicité en solution.



Remarque

Les solvants sont classés en terme d'acido-basicité basé sur les notions de solvants protophiles : solvant qui fixe les protons (définition de Bronsted) et solvant protogène : solvant qui cède des protons (définition de Bronsted).

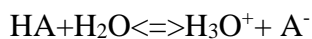
- L'eau est le type même des solvants à la fois protophiles et protogènes, il possède à la fois, un caractère acide et basique--→ amphotère (solvant amphiprotonique)
- Ainsi lorsque l'on met en solution un composé dans un solvant amphiprotonique comme l'eau, ce composé se comportera comme un acide s'il donne lieu à la réaction $HA+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ où A^- est la base conjuguée de HA et H_3O^+ est l'acide conjugué de H_2O
Il y'a transfert de protons entre les deux couples HA/A^- et H_3O^+/H_2O , HA ne se comporte comme un acide que parce que H_2O est capable de fixer son proton.
- De même, un soluté est mis en solution dans H_2O se comporte comme une base si $X+H_2O \rightleftharpoons XH^+ + OH^-$
 XH^+ est l'acide conjugué de X et OH^- est la base conjuguée de H_2O , il y'a transfert de protons entre les deux couples X/XH^+ et H_2O/OH^- .

3/ Force relative des acides et des bases

La force relative des différents acides peut être mesurée en comparant leur capacité à donner un proton à la même base. De même, la force des différentes bases pourra être mesurée en comparant leur capacité à fixer les protons provenant du même acide.

Eau=base

- On pourra classer les différents acides Ha en fonction de leur aptitude à céder leur H^+ à l'eau, autrement dit de leur aptitude à former des H_3O^+ et ce selon la constante d'équilibre.



Constante $K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$ H_2O est le solvant, sa concentration est fixe, elle n'intervient pas

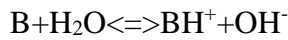
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a est la constante d'acidité : plus K_a est grand, plus l'équilibre est déplacé vers la droite ; plus HA tend à libérer son proton, plus l'acide est fort.

- Si $K_{a1} > K_{a2}$ Ha_1 est plus fort que Ha_2

Eau=acide

- On pourra classer les différentes bases en fonction de leur aptitude à fixer des H⁺ provenant de l'eau, ce qui reviendra à libérer des ions OH⁻



$$\text{Constante } K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]} = K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

K_b est la constante de basicité, plus K_b est grand, plus l'équilibre est déplacé vers la droite, plus B tend à capter le proton de l'eau plus la base est forte.

Si $K_{b1} > K_{b2}$: b_1 est plus forte que b_2

On utilisera le terme protolytes qui englobe aussi bien acides et bases

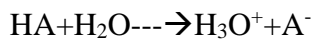
Définition

Les protolytes se définissent comme des composés capables de fixer ou céder un proton

- Un protolyte est d'autant plus fort que l'équilibre est déplacé vers la droite

1/ Protolytes forts

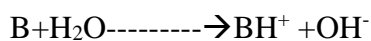
On parle d'acide fort en solution aqueuse lorsque la réaction $HA + H_2O$ est totale (électrolyte fort) la réaction chimique doit s'écrire :



Note

- Seules les formes H_3O^+ et A^- existent en solution aqueuse en équilibre.
- La forme HA n'existe plus à l'équilibre, A^- est la base conjuguée de HA acide fort, c'est une base de force nulle.

On parle de base forte en solution aqueuse lorsque la réaction $B + H_2O$ est totale (électrolyte fort). La réaction chimique doit s'écrire



Ce qui implique que la réaction $BH^+ + OH^-$ n'a pas lieu

BH^+ : acide conjugué de B base forte

Exemples

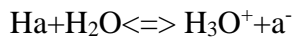


2/ Protolytes faibles

Un couple acide-base est défini soit par K_a soit par K_b

Exemple : couple Ha/a^-

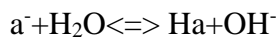
- Ecrivons l'acidité de l'acide du couple



Note : Les trois formes existent en solution à l'équilibre

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

- Ecrivons la basicité de la base du couple



$$K_b = \frac{[\text{Ha}][\text{OH}^-]}{[\text{a}^-]}$$

- Multiplions K_a par K_b

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{a}^-][\text{Ha}][\text{OH}^-]}{[\text{Ha}][\text{a}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$$

- Puisque K_e est fixe, plus K_a est grand, plus K_b est petit
- Plus K_a est grand, plus l'équilibre est déplacé vers la droite, plus Ha est fort, de ce fait, moins l'équilibre sera déplacé vers la gauche et plus la base conjuguée a^- sera faible
- Plus K_a est grand, plus K_b est petit
- K_a et K_b définissent le couple

3. Notion de pH

Abréviation du terme potentiel d'hydrogène (pH). Le pH est un paramètre qui permet de définir si un milieu est acide ou basique. Le pH de l'eau pure à 25°C est égale à 7. C'est cette valeur qui a été choisie comme référence d'un milieu neutre.

- Un milieu acide est caractérisé par la présence d'ions hydronium (H_3O^+) qui proviennent de la fixation sur une molécule d'eau d'un proton (H^+). Une solution aqueuse est considérée comme acide si elle contient plus d'ions H_3O^+ que l'eau pure, son pH est alors inférieur à 7.
- Un milieu basique est caractérisé par la présence d'ions hydroxydes OH^- formés par perte d'un proton H^+ .

Le pH est un facteur logarithmique : quand une solution devient dix fois plus acide, son pH diminue d'une unité. Si elle devient 100 fois plus acide, le pH diminuera alors de 2 unités ainsi de suite.

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

[H⁺] en molaire (mole/L)

Exemple

$$[\text{HCl}] = 10^{-3} \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 3$$



$$[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 11$$



L'eau étant neutre, elle contient la même quantité, en proportion très faible, d'ions H₃O⁺ et OH⁻. Dans l'eau et dans toutes solutions aqueuses se produit une transformation limitée appelée protolyse de l'eau, dont l'équation chimique est $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Cette réaction explique la formation des ions hydronium et hydroxyle dans l'eau pure et permet de relier leurs concentrations par une équation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_e \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

K_e appelée produit ionique de l'eau sans unité

Pour un milieu donné $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

KOH

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-] \cdot 10^{-3}} = 10^{-11} \text{M}$$

Au fait c'est afin d'éviter l'utilisation malcommode des exposants négatifs pour exprimer des valeurs de concentrations qui s'étalent sur 14 ordres de grandeurs, Sorensen (un biochimiste danois) a défini le Ph comme le log de la concentration en ions hydronium exprimé en molaire.

Exemples

Eau de Javel : pH=2,6

La salive : pH=6,6

Le vinaigre : pH=2,9

Electrolytes forts

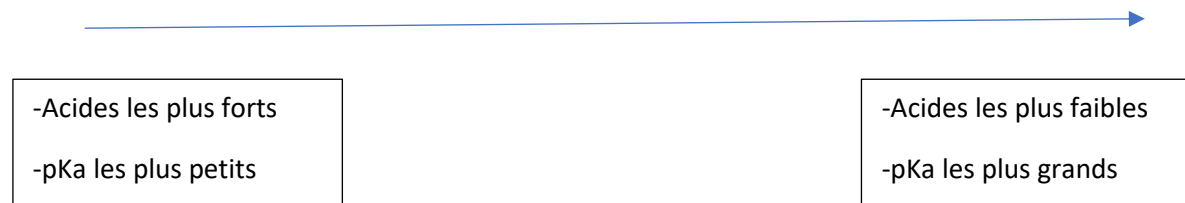
Ce sont des substances, qui en solutions, se dissocient totalement pour former des ions, certains sels comme : K₂SO₄, NaCl appartient à cette catégorie de substances.

Acides forts -----> donneurs de protons

Bases fortes-----→ accepteurs de protons

Un amphotère appartient à 2 couples acide-base : l'eau est amphotère : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$.

- En solution aqueuse, de même que l'on rend compte des concentrations en protons à l'aide d'une échelle de pH allant de 0 à 14, on rend compte de l'acidité et de la basicité des protolytes dans l'eau à l'aide d'une échelle de pKa

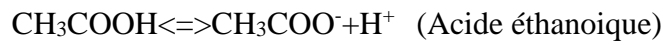


$$\text{pKa} = -\log \text{Ka}$$

$$\text{pKb} = \log \text{Kb}$$

$$\text{pKa} + \text{pKb} = \text{pKe} = 14$$

Soit la réaction suivante



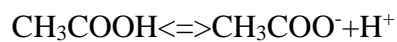
$$t=0 \quad \quad \quad x \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$\text{à } t=t_1 \quad \quad \quad (x-a) \quad \quad \quad a \quad \quad a$$

$$k_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

k_a de CH_3COOH est $1,74 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Quel est le pH d'une solution de CH_3COOH à 0,1M



$$t=0 \quad \quad \quad 0,1 \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$\text{à } t=t_1 \quad \quad \quad (0,1-x) \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

$$k_a = \frac{x^2}{0,1-x} \Rightarrow x^2 = (0,1-x) \cdot k_a \quad \text{Equation du second ordre qui est résoluble par le déterminant } (\Delta)$$

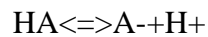
$$\Delta = b^2 - 4 \cdot a \cdot c$$

Si $\Delta > 0$ $x_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$ $x_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$

Si $\Delta = 0$ $x_1 = x_2 = \frac{-b}{2a}$

Equation d'Anderson -Hasselbach

Soit la réaction



$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]}$ Exprimons cette égalité à l'aide de l'échelle logarithmique

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

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

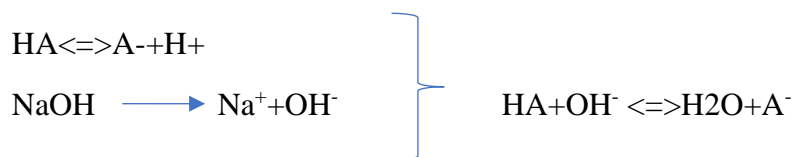
$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ Equation d'Anderssen Haselbach

pH d'un acide/base faible

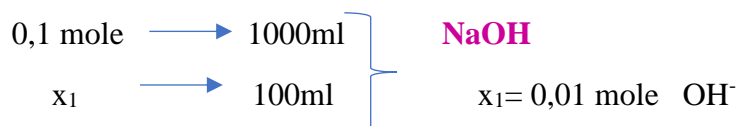
Exemple

Quel est le pH d'un mélange de 100mL de NaOH 0,1N et de 150 mL d'HA 0,2M, sachant que le pKa de HA=4,76

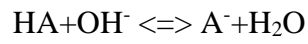
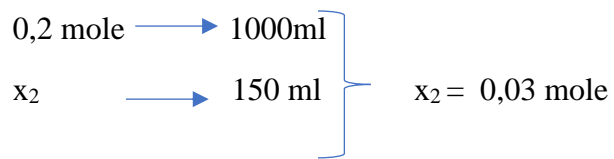


100 ml de NaOH \longrightarrow 100 ml à 0,1N

150 ml de HA \longrightarrow 150 ml à 0,2M



HA



$$\text{At}=0 \quad 0,03 \quad 0,01 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{At}=t1 \quad (0,03-0,01) \quad 0 \quad 0,01$$

$$0,02$$

Donc, toute la quantité de OH^- ajoutée a été capté par HA pour la transformer en A^-

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 4,76 + \log \frac{[0,01]}{[0,02]} = 4,64$$