

CHAPITRE II : LES ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES.

1- Définitions (Bronsted) :

- Un acide est un corps chimique qui en solution dans l'eau libère des protons H^+ .
- Une base est un corps chimique qui en solution dans l'eau capte des protons H^+ .

Soit un acide A : $A \rightleftharpoons H^+ + B$ (B est la base conjuguée de l'acide A).

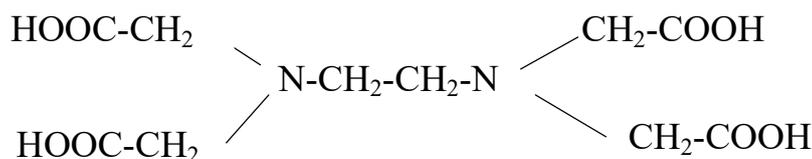
A et B constituent un couple acido-basique que l'on note A/B.

- Le proton H^+ n'existe dans l'eau qu'associé à une molécule d'eau.



2- Exemples d'acides et de bases :

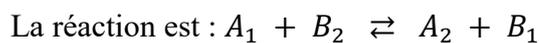
- Acides halohydriques : HF, HCl, HBr, HI.
- Acides carboxyliques : acides purement organiques comportant le groupement fonctionnel $-COOH$.
- Les polyacides : $H_nA \rightleftharpoons nH^+ + A^{-n}$; la dissociation d'un polyacide se fait en général de façon totale ou de façon successive. Exemples : H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2S .
- Les diacides carboxyliques ($HOOC-(CH_2)_n-COOH$) ou les triacides comme H_3PO_4 (acide phosphorique), H_3AsO_4 (acide arsénique) ou tétra-acides comme EDTA (éthylène diamine tétra acétique).



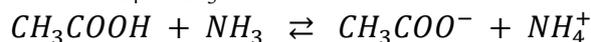
- Les bases fortes : KOH (potasse).
- Les composés aminés comme l'ammoniac NH_3 .
- Les poly bases : citons l'ion carbonate CO_3^{2-} .
- Les ampholytes : ce sont les espèces qui présentent les deux caractères, acide et basique ; par exemple l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- est la base du couple H_2SO_4/HSO_4^- et l'acide du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} .

3-La réaction acide-base :

C'est une réaction d'échange protonique entre acide A_1 donneur de protons, appartenant à un premier couple A_1/B_1 , et une base B_2 avide de protons, appartenant à un second couple A_2/B_2 .



Ex : CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3



- L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

L'eau est un ampholyte : H_2O est la base du couple H_3O^+/H_2O et l'acide du couple H_2O/OH^- .

4- Force des acides et des bases :

- Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement ses protons.
- Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement des protons.

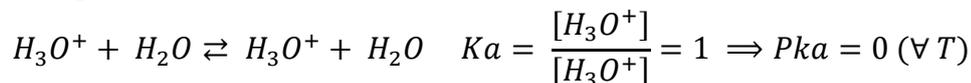


L'acide est fort \Rightarrow l'équilibre se déplace vers le sens direct.

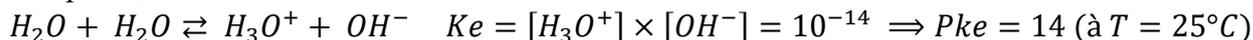
$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} = \text{constante d'acidité}$$

- la constante d'acidité ne dépend que de la température.
- Plus l'acide est fort $\Rightarrow K_a \nearrow \Rightarrow Pka = -\log K_a \searrow$.
- Dans l'eau pure $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$.
- Echelle de Pka dans l'eau :

Le couple H_3O^+/H_2O :



Le couple H_2O/OH^- :



- Plus Pka d'un couple est petit, plus l'acide est fort est plus la base conjuguée est faible.

		pKa à 25 °C	
Force croissante ↑ de la base	$C_2H_5O^-$	15,9	C_2H_5OH
	HO^-	14	H_2O
	CO_3^{2-}	10,3	HCO_3^-
	NH_3	9,2	NH_4^+
	HCO_3^-	6,35	CO_2, H_2O
	CH_3COO^-	4,8	CH_3COOH
	$HCOO^-$	3,7	$HCOOH$
	H_2O	0	H_3O^+
	NO_3^-	-1,8	HNO_3
	Cl^-	-6,3	HCl
		Force croissante ↓ de l'acide	

Echelle de pKa pour quelques couples acides/bases à 25°C

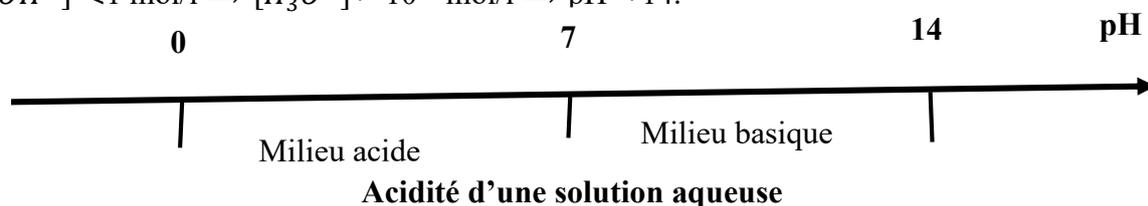
4-1- Acidité d'une solution aqueuse :

$pH = -\log [H_3O^+]$ (définition de Danois-Sorensen 1909)

- Lorsque l'eau est pure : $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{Ke} = 10^{-7} \text{ mol/l}$ à 25°C ; donc $pH = 7$, on dit que le milieu est parfaitement neutre.
- Lorsque l'eau est acide, $[H_3O^+] > [OH^-]$ et donc $pH < 7$.
- Lorsque l'eau est basique, $[H_3O^+] < [OH^-]$ et donc $pH > 7$.
- En solution les concentrations des solutés sont faibles et dépassent rarement 1 mol/l.

$[H_3O^+] < 1 \text{ mol/l} \Rightarrow pH > 0$

$[OH^-] < 1 \text{ mol/l} \Rightarrow [H_3O^+] > 10^{-14} \text{ mol/l} \Rightarrow pH < 14$.



4-2- Diagramme de prédominance des espèces d'un couple acide-base :

Soit un couple acide-base HA/A⁻ : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Il résulte les considérations suivantes :

- $[A^-] = [HA] \Rightarrow pH = pK_a$
- $[A^-] > [HA] \Rightarrow pH > pK_a$
- $[A^-] < [HA] \Rightarrow pH < pK_a$

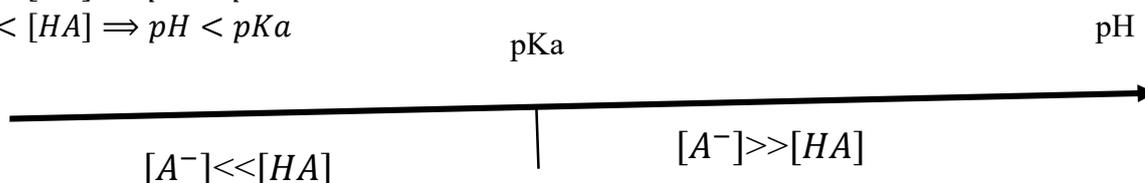


Diagramme de prédominance des espèces d'un couple acide-base HA/A⁻

4-3- Application aux calculs de pH :

4-3-1- les espèces prépondérantes :

Lorsque la composition du milieu est complexe, il devient nécessaire de ne conserver au sein de chaque couple acide-base présent en solution que la forme prépondérante.

On fait en général, il y'a deux types d'approximations :

- Approximation de premier type : selon le milieu est acide ou basique :
 $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ ou $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ (par la suite et pour simplifier l'écriture on notera :
 $[H_3O^+] = h$ et $[OH^-] = w$).
- Approximation de second type : pour un couple acide-base A/B
 $[A] \gg [B]$ ou $[B] \gg [A]$

Le critère généralement retenu pour négliger une espèce devant une autre est le facteur 10 dans le rapport des concentrations, c'est à dire que l'espèce X sera négligeable devant l'espèce Y si et seulement si :

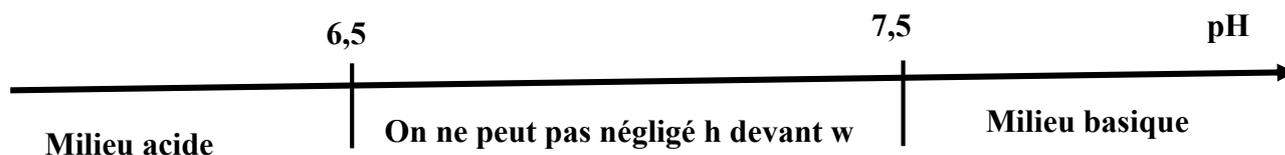
$$[X] < \frac{Y}{10}$$

- Un milieu est franchement acide si $h > 10 w$ on a :

$$h \times w = K_e \Rightarrow w = \frac{K_e}{h} \Rightarrow h > 10 \frac{K_e}{h} \Rightarrow h^2 > 10 \times K_e = 10^{-13} \Rightarrow h > 10^{-6,5} \Rightarrow pH < 6,5$$

- Un milieu est franchement basique si $w > 10 h$

$$K_e = h \times w \Rightarrow w = \frac{K_e}{h} \Rightarrow \frac{K_e}{h} > 10h \Rightarrow h < \sqrt{K_e \times 10^{-1}} \Rightarrow h < 10^{-7,5} \Rightarrow pH > 7,5$$



Acidité dans l'eau

4-3-2- La réaction prépondérante :

Supposons que l'on constitue une solution aqueuse en ajoutant à de l'eau une ou plusieurs espèces acides ou basique.

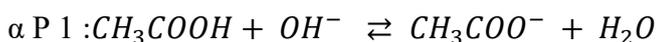
Entre toutes ces espèces, plusieurs réactions acide-base se produiront ; pour simplifier, on ne pourra garder que la réaction la plus importante, c'est-à-dire la réaction prépondérante.

La réaction prépondérante a lieu entre l'acide le plus fort introduit et la base la plus forte introduite.

- Avant d'étudier la solution on commence par faire l'inventaire de ces espèces ; on dresse pour cela une échelle de pKa sur laquelle on fait figurer tous les couples acide-base présent dans la solution.
- Puit, il faut distinguer les formes qui sont initialement présentent à l'intérieur de chaque couple (on peut par exemple les souligner).
- Plusieurs réactions entre les espèces prépondérantes envisageables.
- Ces réactions seront plus ou moins favorisées selon que leur constante d'équilibre K sera grande ou petit.
- Si $K \gg 1 \Rightarrow$ la réaction est totale ou quantitative.
- Après une réaction prépondérante quantitative, d'autres espèces deviennent prépondérantes et forment un nouvelle état du système : il faut envisager une nouvelle réaction prépondérante et ainsi de suite jusqu'à ce que le système soit définitivement stable.

Exemple 1 :

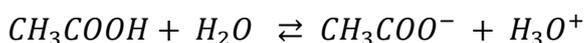
Mélange de NaOH + CH₃COOH en excès.



$$K = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \times [OH^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9,2}$$

La réaction est totale.

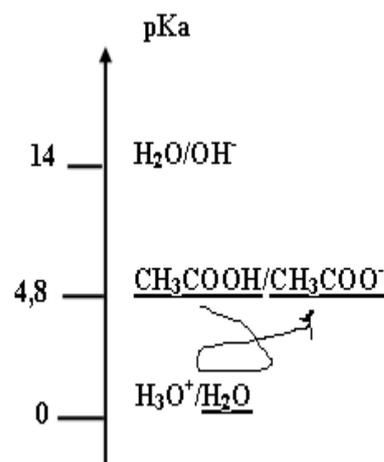
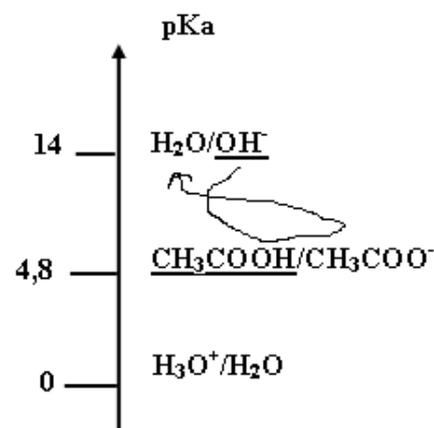
La réaction secondaire est :



$$K = K_a = 10^{-4,8}$$

On peut la négligée devant la première \Rightarrow le système

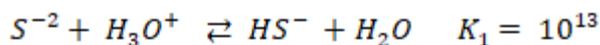
Est alors stable.



Exemple 2 :

Mélange de 500 ml de Na₂S (0,1 M) et de 800 ml de HCl (0,1 M)

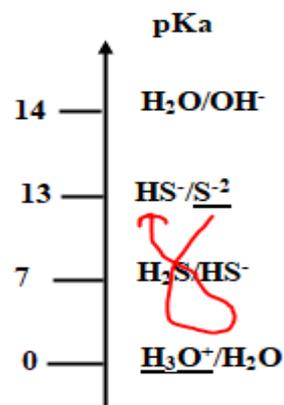
La première Rα P est :



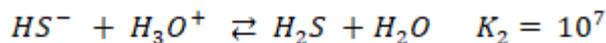
$$t=0 \quad 0,05 \quad 0,08$$

$$t_{\text{éq}} \quad \varepsilon \quad 0,03 \quad 0,05$$

$$K_1 = \frac{[HS^-]}{[S^{-2}] \times [H_3O^+]} = 10^{13}$$

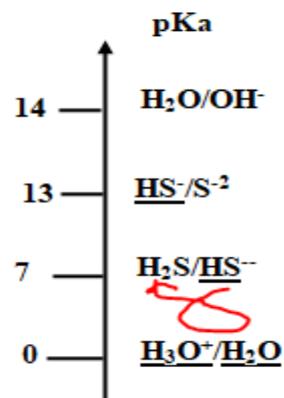


La Rα P 2 est :



$$t=0 \quad 0,05 \quad 0,03 \quad 0$$

$$t_{\text{éq}} \quad 0,02 \quad \varepsilon \quad 0,03$$

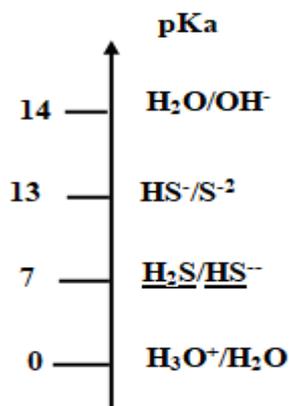


La Rα P 3 est :



Le système est stable.

$$pH = pKa1 + \log \frac{[HS^-]}{[H_2S]} = 7 + \log \left(\frac{2}{3} \right) = 6,8$$



RMQ :

Soit la RαP suivante : $A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$

$$[A_1]_0 = [B_2]_0 = C$$

Cette réaction est quantitative si et seulement si après la réaction il reste moins de 1% des réactifs :

$$K = \frac{[A_2] \times [B_1]}{[A_1] \times [B_2]} = \frac{0,99C \times 0,99C}{0,01C \times 0,01C} \approx 10^{+4}$$

Donc une réaction est quantitative $\Rightarrow K \geq 10^4$

4-3-3- Démarche à suivre pour résoudre un problème de pH :

- 1- Faire l'inventaire des espèces en solution.
 - Les pKa des couples acide-base.
 - Les espèces initialement présentes.
 - L'acide le plus fort et la base la plus forte.
- 2- Ecrire les réactions prépondérantes.
 - Indiquer la constante d'équilibre K :
Si $K \gg \gg 1$ la réaction est quantitative. Un nouveau système s'installe : écrire alors la seconde réaction prépondérante et ainsi de suite jusqu'à obtenir un état stable du système.
- 3- Ecrire les équations entre les concentrations :
 - L'équation d'électro neutralité EN.
 - L'équation de conservation de la matière CM.
 - Les expressions des constantes d'acidité des différents couples acide-base.
- 4- Faire les approximations.
- 5- Résolution et vérification.

4-3-4- application au calcul de pH d'un monoacide :

- L'acide fort $HA : HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

$$\text{EN} : h = w + [A^-]$$

$$\text{CM} : [A^-] = C$$

$$K_e = h \cdot w$$

L'hypothèse : le milieu est acide

$$\Rightarrow h \gg w \Rightarrow h = [A^-] = C \Rightarrow \text{pH} = -\log C$$

si le $\text{pH} < 6,5$ L'hypothèse est juste si non on ne peut pas négliger w (c'est-à-dire elle est valable pour $C > 10^{-6,5} \text{ mol/l}$).

- L'acide est faible : $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$$\text{EN} : h = w + [A^-] \approx [A^-]$$

$$\text{CM} : [A^-] + [HA] = C$$

$$K_a = \frac{h \times [A^-]}{[HA]}$$

$$K_e = h \cdot w$$

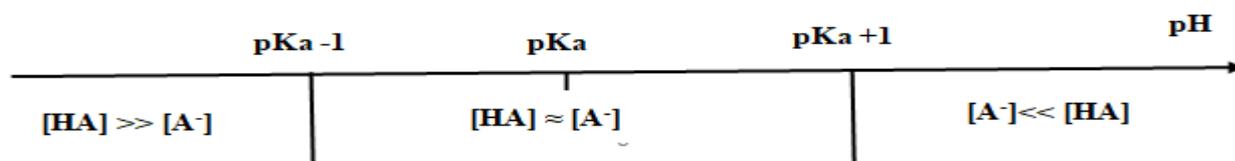
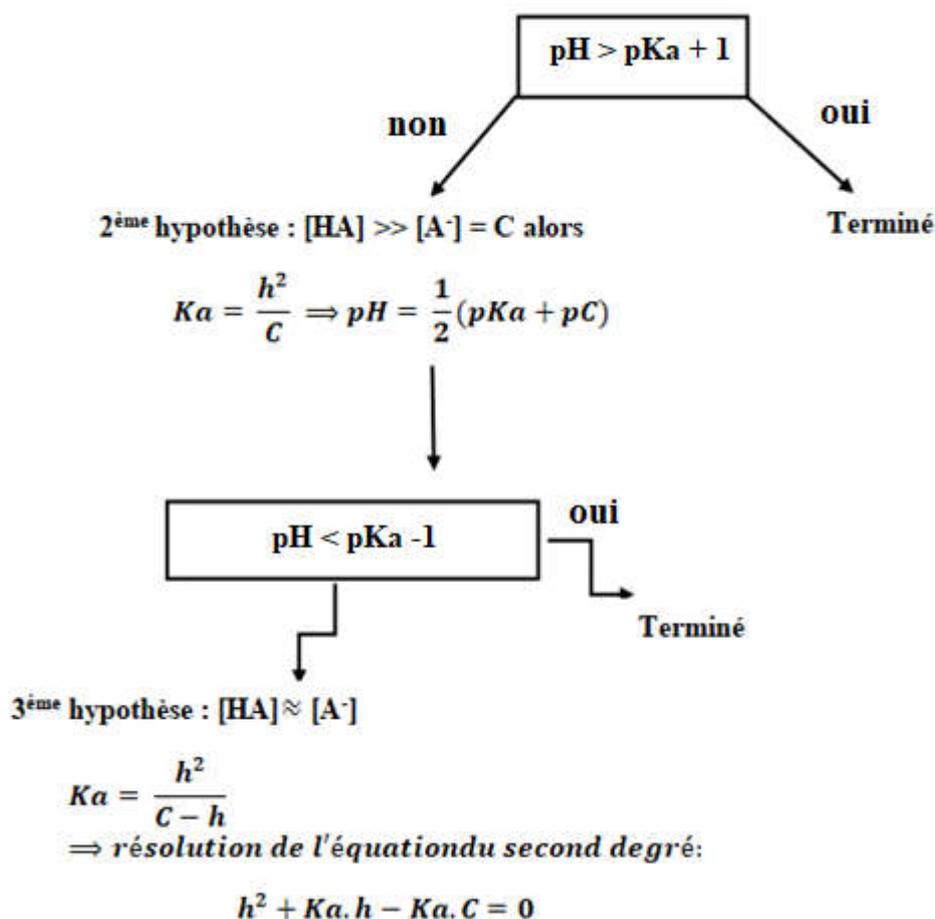


Diagramme de prédominance

Nous faisons bien- sur l'hypothèse du premier type : $h \gg w$ (vérifier à la fin que $\text{pH} < 6,5$).

1^{ère} hypothèse : $[A^-] \gg [HA] \Rightarrow [A^-] = h = C$



Exemple : calculer le pH d'une solution de HF (0.1 M ; pKa = 3,2).

$$Ka = \frac{h \times [F^-]}{[HF]}$$

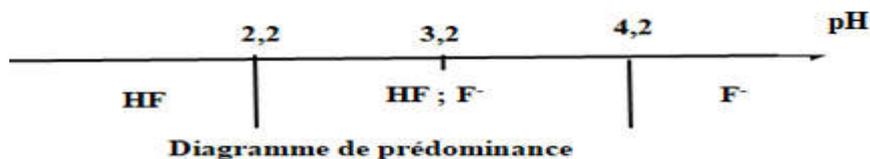
$$CM: [F^-] + [HF] = C$$

$$EN: h = w + [F^-]$$

$$pH < 6,5 \Rightarrow [F^-] = h$$

$$[HF] \gg [F^-] \Rightarrow [HF] = C \Rightarrow Ka = \frac{h^2}{C} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa + pC) = \frac{1}{2}(3,2 + \log 0,1) = 2,1$$

(pH < 2,2 donc l'hypothèse est vérifiée et aussi pH < 6,5)



Exemple : calculer le pH d'une solution de HF (10^{-3} M).

$$Ka = \frac{h \times [F^-]}{[HF]}$$

$$CM: [F^-] + [HF] = C$$

$$EN: h = [F^-]$$

- $[HF] \gg [F^-] \Rightarrow [HF] = C \Rightarrow Ka = \frac{h^2}{C} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa + pC) = \frac{1}{2}(3,2 + \log 0,01) = 3,1 > 2,2$ donc impossible.
- $[F^-] \gg [HF] \Rightarrow [F^-] = C \Rightarrow pH = -\log C = 3 < 4,3$ impossible.
- donc il faut résoudre l'équation de 2^{ème} degré \Rightarrow

$$h^2 + Ka \cdot h - Ka \cdot C = 0 \Rightarrow pH = 3,25.$$

Cas des bases :

On utilise l'analogie entre les grandeurs suivantes :

$h \rightarrow w$

$pH = -\log h \rightarrow pOH = -\log w$

$Ka \rightarrow Kb$

$pKa \rightarrow pKb$

- Monobase forte $\Rightarrow pOH = -\log C \Rightarrow pH = 14 + \log C$

- Monobase faible B : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

EN : $w = [BH^+] + h \approx BH^+$

CM : $[BH^+] + [B] = C$

$$Kb = \frac{[BH^+] \times w}{[B]}$$

$Ke = h \times w$

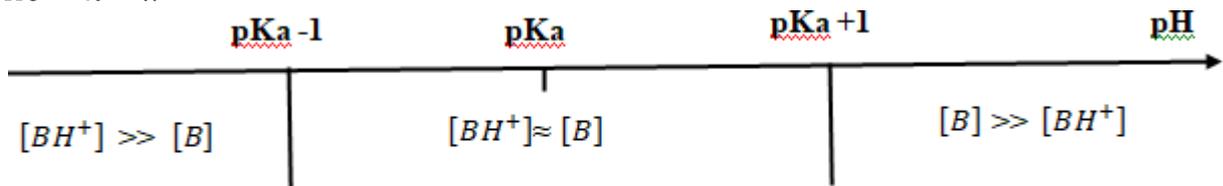
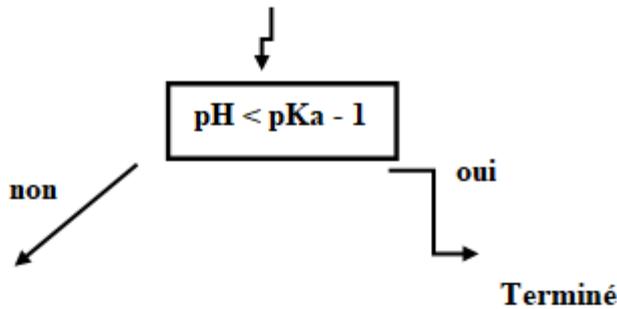


Diagramme de prédominance

1^{ère} hypothèse : $[BH^+] \gg [B] \Rightarrow [BH^+] = C = w \Rightarrow pOH = -\log C \Rightarrow pH = 14 - pC$



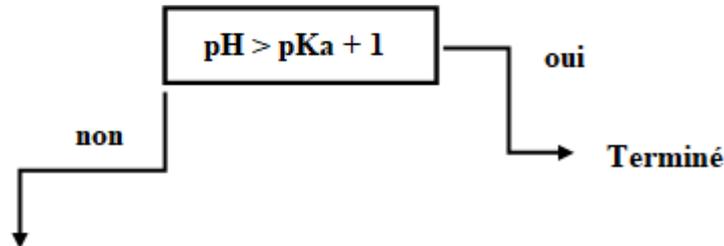
2^{ème} hypothèse :

$[B] \gg [BH^+] \Rightarrow [B] = C \Rightarrow$

$$Kb = \frac{w^2}{C} \Rightarrow w = \sqrt{Kb \cdot C}$$

$$\Rightarrow pOH = \frac{1}{2}(pKb + pC) \Rightarrow pH$$

$$= 14 - \frac{1}{2}(pKb + pC)$$



3^{ème} hypothèse : $[BH^+] \approx [B]$

$Kb = \frac{w^2}{C - w} \Rightarrow$ résolution de l'équation du second degré:

$$w^2 + Kb \cdot w - Kb \cdot C = 0$$

pH d'un monoacide faible A	Acide peu dissocié [A] >> [B] $pH = \frac{1}{2}(pKa + pC)$	[A] ≈ [B] $h^2 + Ka.h - Ka.C = 0$	Acide très dissocié [A] << [B] $pH = pC$
pH d'une monobase faible B	Base très associée [B] << [A] $pOH = pC$	[B] ≈ [A] $w^2 + Kb.w - Kb.C = 0$	base peu associée [B] >> [A] $pOH = \frac{1}{2}(pKb + pC)$

Conclusion

5- Diagrammes de distribution des espèces :

Pour avoir une idée plus précise de la distribution des formes acides et basiques d'une espèce en fonction du pH, on utilise les courbes de distribution des formes acide-base de cette espèce. Ces dernières sont des courbes qui décrivent l'évolution du pourcentage de chaque espèce acide ou base en fonction du pH (%espèce = f(pH)). Les pourcentages des espèces présentes en solution sont calculés en résolvant un système d'équations de conservation de matière et des constantes d'équilibre.

5-1- courbes de distribution d'un monoacide HA :

L'acide HA introduit se répartit entre les espèces HA et A⁻. Donc quel que soit la valeur du pH de la solution :

$$C = [HA] + [A^-] \quad ; \quad h = [H_3O^+] \quad ; \quad K_a = \frac{h \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$C = [HA] \left(1 + \frac{K_a}{h}\right)$$

$$\alpha_{HA} = HA\% = \frac{[HA]}{C} = \frac{h}{K_a + h}$$

$$\alpha_{A^-} = A^-\% = \frac{[A^-]}{C} = \frac{K_a}{K_a + h}$$

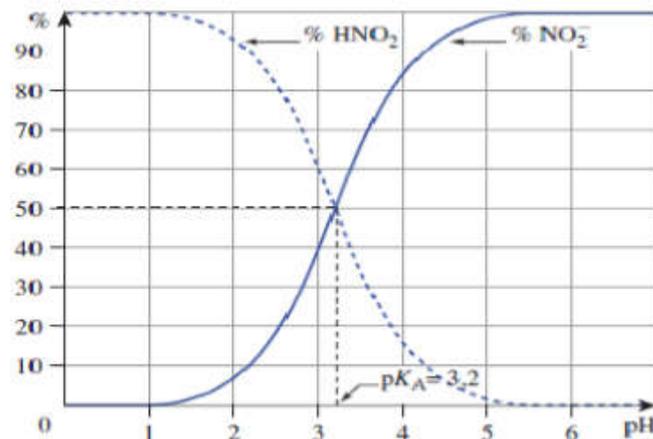
RMQ :

La relation pH = f(α) indique que $[HA] = \frac{10C}{11}$ et $[A^-] = \frac{C}{11}$ si pH = pKa-1, ou inversement $[HA] = \frac{C}{11}$ et $[A^-] = \frac{10C}{11}$ si pH = pKa+1

$$pH = pKa - 1 \Rightarrow [HA] = 10 \cdot [A^-] \Rightarrow C = [HA] + [A^-] \Rightarrow [A^-] = \frac{C}{11} \text{ et } [HA] = \frac{10C}{11}$$

$$pH = pKa + 1 \Rightarrow [A^-] = 10 \cdot [HA] \Rightarrow C = [HA] + [A^-] \Rightarrow [HA] = \frac{C}{11} \text{ et } [A^-] = \frac{10C}{11}$$

Exemple : courbe de distribution des espèces acide-base du couple $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$ de $\text{pK}_a = 3,2$



5-2- Courbes de distribution d'un polyacide :

Pour un diacide H_2A de constante d'acidité K_{a1} et K_{a2} à la concentration C :

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] \left(1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right)$$

$$\text{K}_{a1} = \frac{[\text{HA}^-] \cdot h}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \text{et} \quad \text{K}_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot h}{[\text{HA}^-]}$$

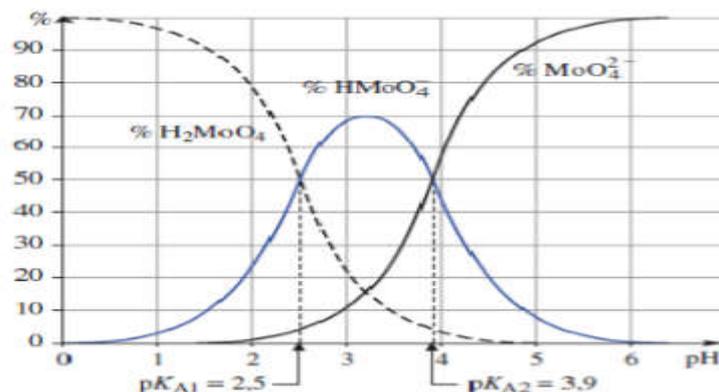
$$C = [\text{H}_2\text{A}] \left(1 + \frac{\text{K}_{a1}}{h} + \frac{\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2}}{h^2} \right) = [\text{H}_2\text{A}] \left(\frac{h^2 + \text{K}_{a1} \cdot h + \text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2}}{h^2} \right)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \text{H}_2\text{A}\% = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C} = \frac{h^2}{\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2} + \text{K}_{a1} \cdot h + h^2}$$

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \text{HA}^-\% = \frac{[\text{HA}^-]}{C} = \frac{\text{K}_{a1} \cdot h}{\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2} + \text{K}_{a1} \cdot h + h^2}$$

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \text{A}^{2-}\% = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C} = \frac{\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2}}{\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2} + \text{K}_{a1} \cdot h + h^2}$$

Exemple : courbe de distribution des espèces acide-base pour l'acide molybdique H_2MoO_4 de $\text{pK}_{a1} = 2,5$ et $\text{pK}_{a2} = 3,9$



6- Diagramme logarithmique de molarité (DLM), ou diagramme de Sillen :

Le diagramme logarithmique de molarité s'obtient en traçant les courbes $\log [C]_i = f(\text{pH})$ représentant la variation des concentrations en fonction du pH pour toutes les espèces présentes dans la solution.

Pour construire un diagramme de Sillen, il faut :

- En premier lieu lister les espèces chimiques en présence dans la solution.
- Puis écrire les différentes relations qui lient les espèces chimiques entre elles en ayant à l'esprit que l'on cherche à exprimer des concentrations (ou plutôt des $\log (C)$) en fonction du pH.

6-1- Diagramme de Sillen de H_2O :

L'équilibre de dissociation de l'eau est : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_e \quad (K_e = 10^{-14} \text{ à } T = 25^\circ\text{C et } P = 1 \text{ atm})$$

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \text{Log}[\text{OH}^-] = \text{Log}K_e - \text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{Log}[\text{OH}^-] = -14 + \text{pH}$$

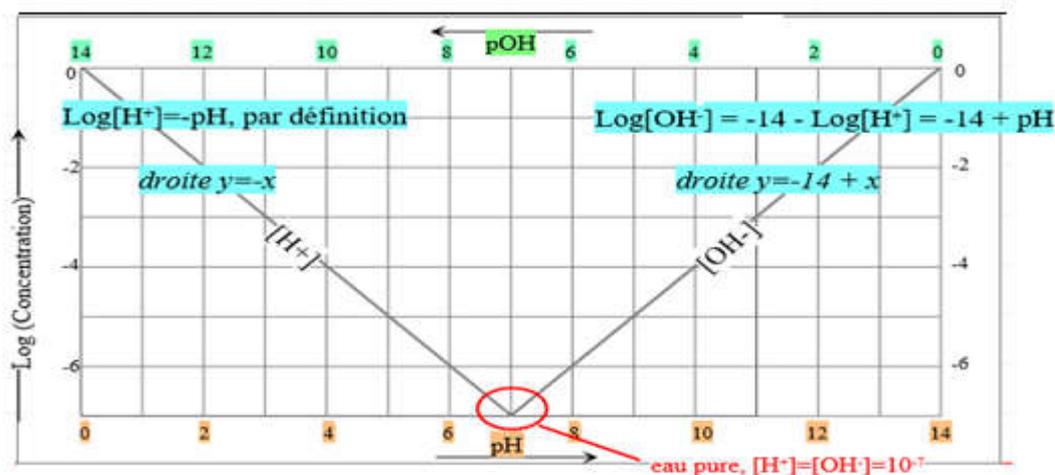


Diagramme de Sillen pour l'eau

6-2- Diagramme de Sillen d'un acide fort :

On prend exemple l'acide fort HCl de concentration C. la dissociation est totale, alors :

$$\text{CM (Cl)} : [\text{Cl}^-] = C \Rightarrow \text{Log}[\text{Cl}^-] = \text{Log } C$$

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \text{Log}[\text{OH}^-] = \text{Log}K_e - \text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{Log}[\text{OH}^-] = -14 + \text{pH}$$

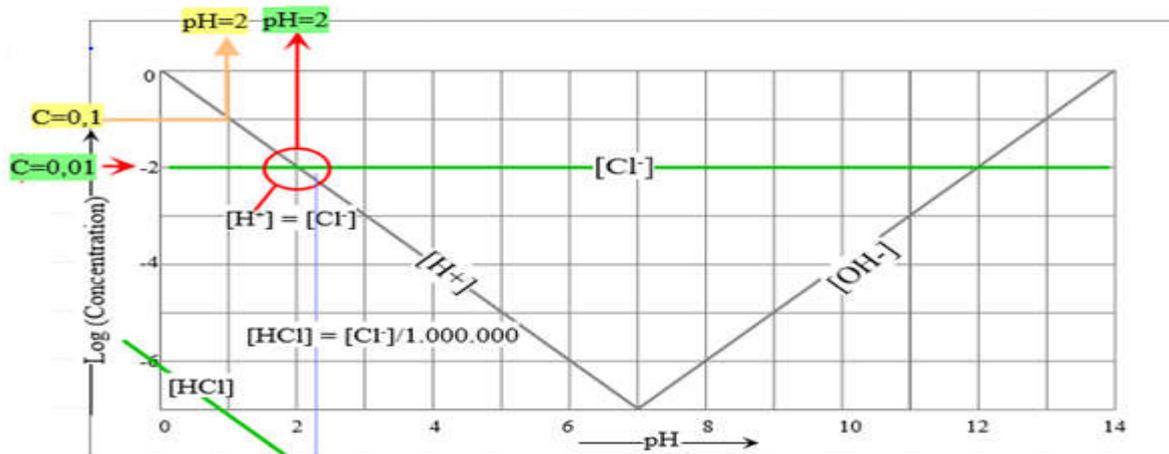


Diagramme de Sillen pour un acide fort de concentration 0,01M.

Pour le calcul du pH d'un acide fort à partir du diagramme de Sillen, on utilise :

EN : $[Cl^-] + w = h$; milieu acide $\Rightarrow h \gg w \Rightarrow [Cl^-] = h$ (vérifier que $pH < 6,5$)

6-3- Diagramme de Sillen d'une base forte :

On prend exemple l'acide fort NaOH de concentration C. la dissociation est totale, alors :



CM (Na^+) : $[Na^+] = C \Rightarrow \text{Log}[Na^+] = \text{Log } C$

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

$$[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Rightarrow \text{Log}[OH^-] = \text{Log}Ke - \text{Log}[H_3O^+] \Rightarrow \text{Log}[OH^-] = -14 + pH$$

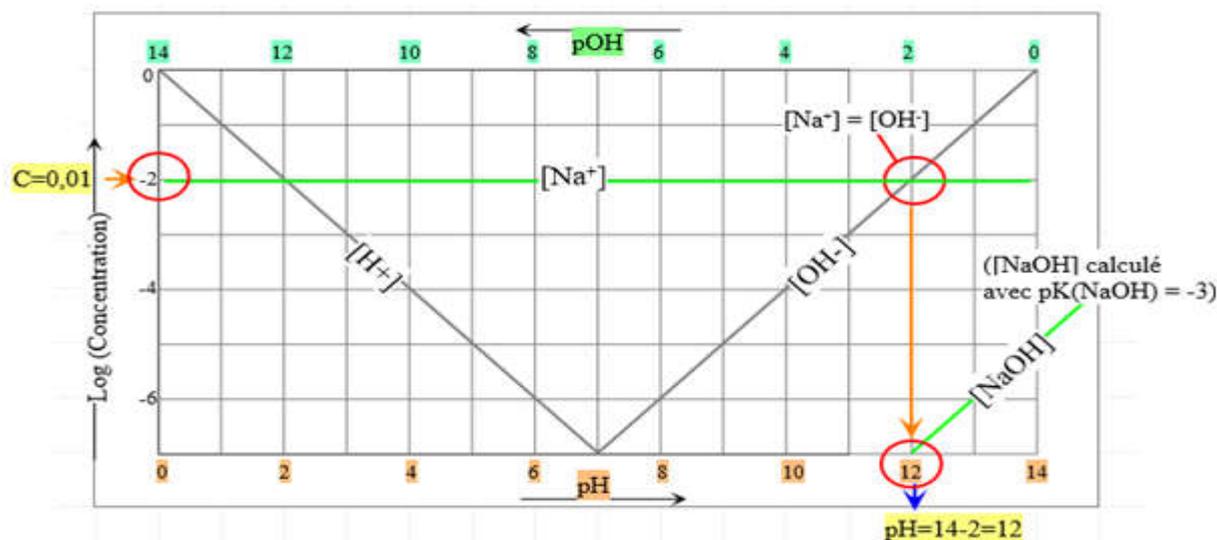


Diagramme de Sillen pour une base forte de concentration 0,01M.

Pour le calcul du pH d'une base forte à partir du diagramme de Sillen, on utilise :

EN : $[Na^+] + h = w$; milieu basique $\Rightarrow w \gg h \Rightarrow [Na^+] = w$ (vérifier que $pH > 7,5$)

6-4- Construction d'un D.L.M pour un monoacide faible :

On utilise les équations suivantes :

$$CM : [HA] + [A^-] = C$$

$$K_a = \frac{h \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$K_e = h \cdot w$$

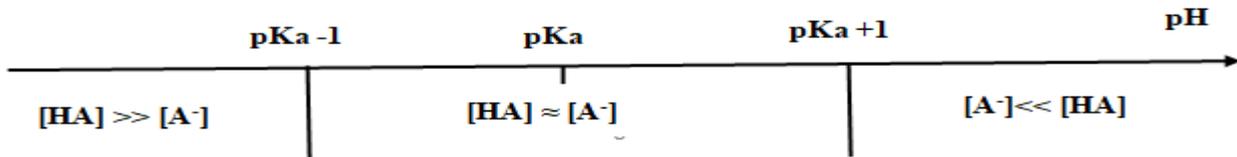


Diagramme de prédominance

D'après le diagramme de prédominance on a trois domaines :

pH < pKa-1

$$[HA] \ll [A^-] \Rightarrow [HA] = C \Rightarrow \text{Log}[HA] = \text{Log}C$$

$$K_a = \frac{h \cdot [A^-]}{[HA]} \Rightarrow [A^-] = \frac{K_a \cdot [HA]}{h} = \frac{K_a \cdot C}{h} \Rightarrow \text{Log}[A^-] = -pK_a + \text{Log}C + pH$$

pH > pKa+1

$$[A^-] \ll [HA] \Rightarrow [A^-] = C \Rightarrow \text{Log}[A^-] = \text{Log}C$$

$$K_a = \frac{h \cdot [A^-]}{[HA]} \Rightarrow [HA] = \frac{h \cdot [A^-]}{K_a} = \frac{h \cdot C}{K_a} \Rightarrow \text{Log}[HA] = -pH + \text{Log}C + pK_a$$

pKa-1 < pH < pKa+1

$$C = [HA] + [A^-] ; K_a = \frac{h \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$[HA] = \frac{h}{K_a + h} \cdot C = \frac{10^{-pH}}{K_a + 10^{-pH}} \cdot C \Rightarrow \text{Log}[HA] = \text{Log}\left(\frac{10^{-pH}}{K_a + 10^{-pH}}\right) + \text{Log}C$$

$$[A^-] = \frac{K_a}{K_a + h} \cdot C \Rightarrow [A^-] = \frac{K_a}{K_a + 10^{-pH}} \cdot C \Rightarrow \text{Log}[A^-] = \text{Log}\left(\frac{K_a}{K_a + 10^{-pH}}\right) + \text{Log}C$$

- Pour pH = PKa $\Rightarrow [HA] = [A^-] = \frac{C}{2} \Rightarrow \text{Log}[HA] = \text{Log}[A^-] = \text{Log}\frac{C}{2}$
- Pour pH = PKa -1 $\Rightarrow [HA] = 10[A^-] \Rightarrow [HA] = \frac{10}{11} C$ et $[A^-] = \frac{C}{11}$
- Pour pH = PKa +1 $\Rightarrow [A^-] = 10[HA] \Rightarrow [A^-] = \frac{10}{11} C$ et $[HA] = \frac{C}{11}$

Pour toutes les domaines :

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \text{Log}[\text{OH}^-] = \text{Log}K_e - \text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{Log}[\text{OH}^-] = -14 + \text{pH}$$

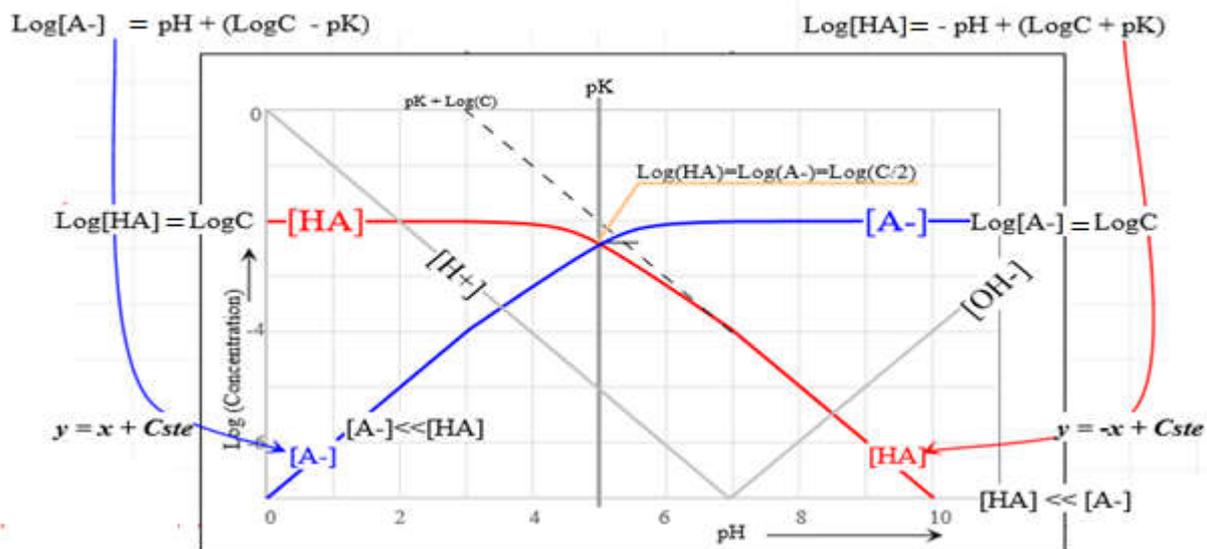
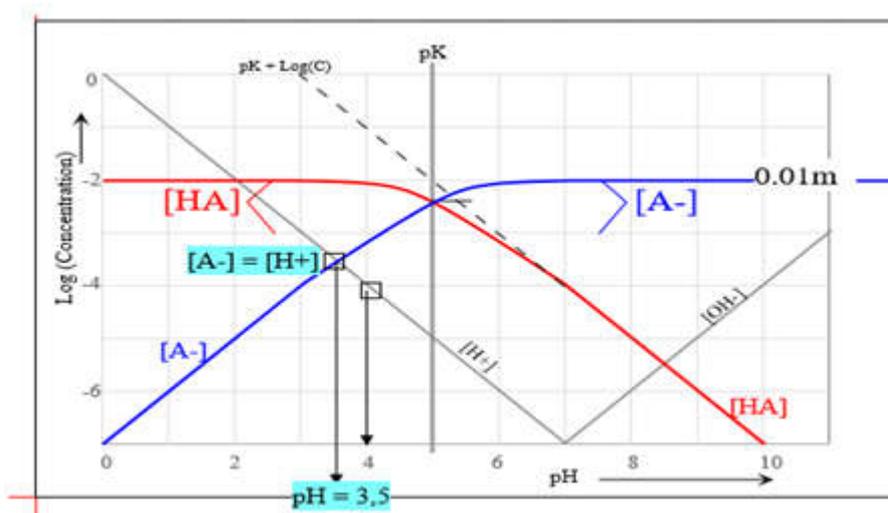


Diagramme de Sillen pour un monoacide de concentration 0,01M et pKa = 5.

Pour le calcul du pH d'un acide faible à partir du diagramme de Sillen, on utilise l'équation d'électroneutralité :

$$\text{EN} : [\text{A}^-] + w = h ; \text{milieu acide} \Rightarrow h \gg w \Rightarrow [\text{A}^-] = h \quad (\text{vérifier que } \text{pH} < 6,5 \text{ et } \text{pH} < \text{pka} - 1)$$



6-5- Construction d'un D.L.M pour un diacide :

Pour un diacide H_2A de constante d'acidité K_{a1} et K_{a2} à la concentration C :

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] \left(1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right)$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-] \cdot h}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot h}{[\text{HA}^-]}$$

$$C = [H_2A] \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2} \right) = [H_2A] \left(\frac{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2} \right)$$

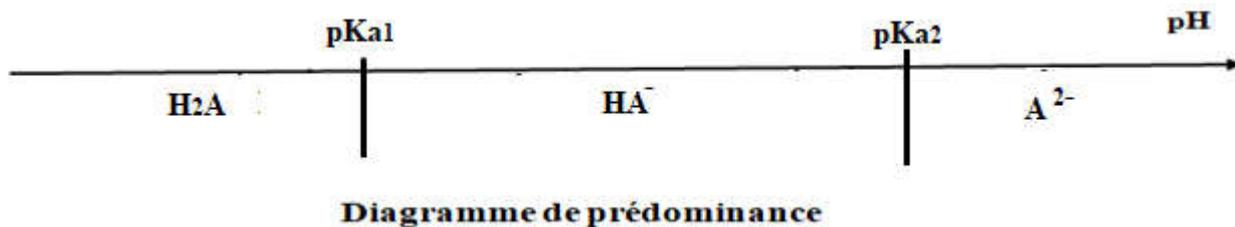
Dans le cas général (sans faire des approximations) on a :

$$[H_2A] = \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} \cdot C \Rightarrow \text{Log}[H_2A] = \text{Log} \left(\frac{10^{-2pH}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot 10^{-pH} + 10^{-2pH}} \right) + \text{Log}C$$

$$[HA^-] = \frac{K_{a1} \cdot h}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} \cdot C \Rightarrow \text{Log}[HA^-] = \text{Log} \left(\frac{K_{a1} \cdot 10^{-pH}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot 10^{-pH} + 10^{-2pH}} \right) + \text{Log}C$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} \cdot C \Rightarrow \text{Log}[A^{2-}] = \text{Log} \left(\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot 10^{-pH} + 10^{-2pH}} \right) + \text{Log}C$$

Pour simplifier les relations on prend le diagramme de prédominance suivant :



- Pour : $pH \ll pKa_1$

$$[H_2A] \gg [HA^-] \text{ et } [A^{2-}] \Rightarrow [H_2A] = C \Rightarrow \text{Log}[H_2A] = \text{Log}C$$

$$K_{a1} = \frac{h \cdot [HA^-]}{[H_2A]} \Rightarrow [HA^-] = \frac{K_{a1} \cdot [H_2A]}{h} = \frac{K_{a1} \cdot C}{h} \Rightarrow \text{Log}[HA^-] = -pKa + \text{Log}C + pH$$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[HA^-] \cdot h}{[H_2A]} \cdot \frac{[A^{2-}] \cdot h}{[HA^-]} = \frac{[A^{2-}] \cdot h^2}{[H_2A]} = \frac{[A^{2-}] \cdot h^2}{C} \Rightarrow [A^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2} \cdot C \Rightarrow$$

$$\text{Log}[A^{2-}] = -pKa_1 - pKa_2 + \text{Log}C + 2pH$$

- Pour : $pKa_1 \ll pH \ll pKa_2$

$$[HA^-] \gg [H_2A] \text{ et } [A^{2-}] \Rightarrow [HA^-] = C \Rightarrow \text{Log}[HA^-] = \text{Log}C$$

$$K_{a1} = \frac{h \cdot [HA^-]}{[H_2A]} \Rightarrow [H_2A] = \frac{h \cdot [HA^-]}{K_{a1}} = \frac{h \cdot C}{K_{a1}} \Rightarrow \text{Log}[H_2A] = \text{Log}C + pKa_1 - pH$$

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}] \cdot h}{[HA^-]} = \frac{[A^{2-}] \cdot h}{C} \Rightarrow [A^{2-}] = \frac{K_{a2}}{h} \cdot C \Rightarrow \text{Log}[A^{2-}] = -pKa_2 + \text{Log}C + pH$$

- Pour : $pH \gg pKa_2$

$$[A^{2-}] \gg [HA^-] \text{ et } [H_2A] \Rightarrow [A^{2-}] = C \Rightarrow \text{Log}[A^{2-}] = \text{Log}C$$

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}] \cdot h}{[HA^-]} = \frac{C \cdot h}{[HA^-]} \Rightarrow [HA^-] = \frac{C \cdot h}{K_{a2}} \Rightarrow \text{Log}[HA^-] = \text{Log}C + pKa_2 - pH$$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[HA^-] \cdot h}{[H_2A]} \cdot \frac{[A^{2-}] \cdot h}{[HA^-]} = \frac{[A^{2-}] \cdot h^2}{[H_2A]} = \frac{C \cdot h^2}{[H_2A]} \Rightarrow [H_2A] = \frac{C \cdot h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \Rightarrow$$

$$\text{Log}[H_2A] = \text{Log}C + pKa_1 + pKa_2 - 2pH$$

- Points singuliers :

- si $pH = pKa_1 \Rightarrow [H_2A] = [HA^-] = C/2$
 $\text{Log}[H_2A] = \text{log}[HA^-] = \text{Log}C - 0,3$

- si $pH = pKa_2 \Rightarrow [HA^-] = [A^{2-}] = C/2$
 $\text{Log}[HA^-] = \text{log}[A^{2-}] = \text{Log}C - 0,3$

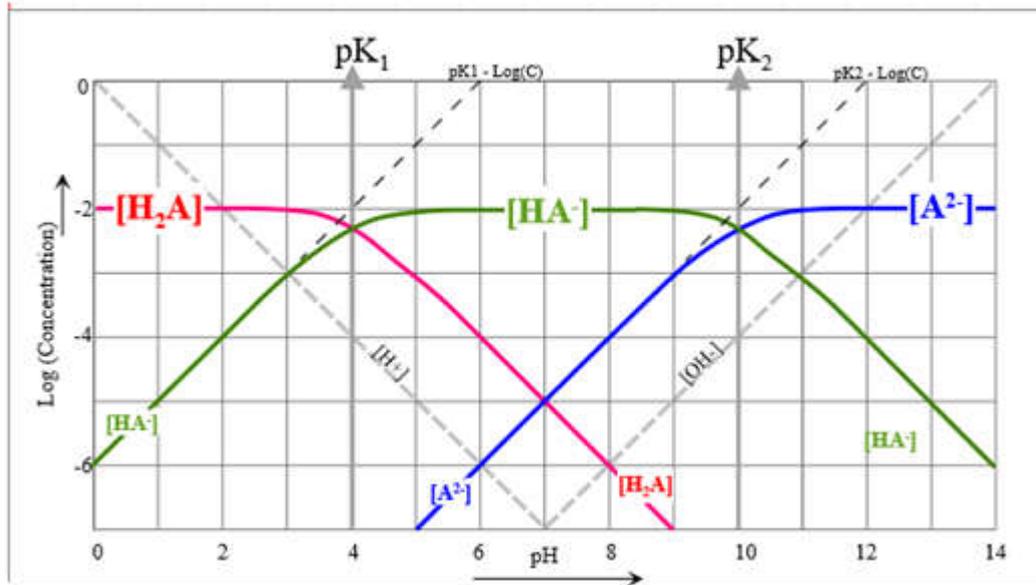


Diagramme de Sillen pour un diacide de concentration 0,01M et $pKa_1 = 4$; $pka_2 = 10$

6-5-1-Détermination graphique de l'acidité à partir du diagramme de Sillen :

La technique repose sur l'écriture des bilans matière et charge électrique.

- pH d'une solution de $AH_2 (C_0)$

CM : $[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C_0$ (1)

EN : $h = w + [HA^-] + 2 [A^{2-}]$ (2)

Une solution diacide H_2A étant par définition acide, les concentrations en w et A^{2-} sont négligeables devant celle de AH^- (ce qui peut être aisément vérifié sur le graphique de Sillen). Par suite, la relation (2) prend une forme approchée simplifiée : $h = [HA^-]$ (3)

Le pH de la solution se trouve donc à l'intersection de la droite $\text{Log} [h] = -pH$ et de la courbe $\text{Log}[HA^-] = f(pH)$.

- pH d'une solution de $NaAH (C_0)$

il est utile de prendre en compte le contre-ion (ici arbitrairement du sodium) pour dresser le bilan matière équations (1) et (4) et le bilan électrique (5).

CM : $[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C_0$ (1)

CM : $[Na^+] = C_0$ (4)

EN : $h + [Na^+] = w + [HA^-] + 2 [A^{2-}]$ (5)

Eliminant $[Na^+]$ entre le bilan de matière et le bilan électrique, il vient :

$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] + h = w + [HA^-] + 2 [A^{2-}]$$

$$[H_2A] + h = w + [A^{2-}] \dots\dots\dots(6)$$

La solution NaHA n'est ni très acide ni très basique du fait que le composé présente des propriétés d'acide et de base. Les concentrations en h et w sont donc faibles devant les autres concentrations (ce qui peut être vérifié sur le diagramme de Sillen) donc on obtient :

$$[H_2A] = [A^{2-}]$$

Le pH de la solution se trouve donc à l'intersection de la droite $\text{Log } [H_2A]$ et de la courbe $\text{Log}[A^{2-}]$. On peut noter que l'on retrouve graphiquement ou algébriquement : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$

• pH d'une solution de Na_2A (C_0)

Les bilans s'établissent comme suit dans ce cas :

CM : $[Na^+] = 2C_0$

CM : $[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C_0$

EN : $h + [Na^+] = w + [HA^-] + 2[A^{2-}]$

Le traitement de jeu de relations conduit, avec la même stratégie, à la relation suivante :

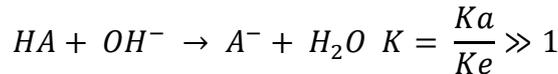
$$2[H_2A] + [HA^-] + h = w$$

Le milieu étant basique A^{2-} est la base la plus forte des espèces « A », les concentrations h et $[H_2A]$ sont négligeables devant $[HA^-]$. Par suite : $[HA^-] = w$

Le pH de la solution est l'abscisse de l'intersection entre les courbes $\text{Log}[HA^-]$ et $\text{Log } w$.

7- Titration acide-base :

Tout dosage fait intervenir une réaction chimique quantitative : la réaction de dosage. Il s'agit ici de la réaction entre l'acide dosé et le titrant basique : c'est aussi la réaction prépondérante :



- Le moment le plus important du dosage est le point d'équivalence.
- L'équivalence d'un dosage est représenté par la relation : $C_a V_a = C_b V_e$

7-1- dosage d'1 acide fort par une base forte :

Le schéma réactionnel quantitatif de dosage est :

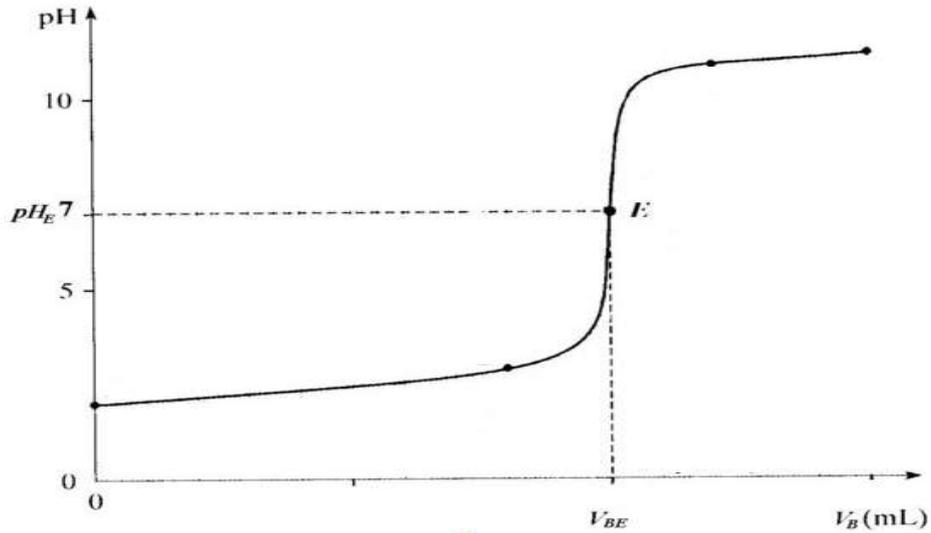
	H_3O^+	+	OH^-	\rightarrow	$2 H_2O$	$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \gg 1$
$V_b = 0$	$C_a V_a$		ϵ			
$0 < V_b < V_e$	$C_a V_a - C_b V_b$		ϵ			
$V_b = V_e$	10^{-7}		10^{-7}			
$V_b > V_e$	ϵ		$C_b (V_b - V_e)$			

$$V_b = 0 \Rightarrow \text{pH} = \text{log } C_a$$

$$0 < V_b < V_e \Rightarrow \text{pH} = -\text{log} \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

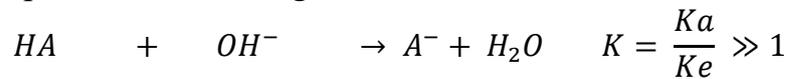
$$V_b = V_e \Rightarrow \text{pH} = 7$$

$$V_b > V_e \Rightarrow \text{pH} = 14 + \text{log} \frac{C_b (V_b - V_a)}{V_a + V_b}$$



7-2- dosage d'un acide faible par une base forte :

Le schéma réactionnel quantitatif de dosage est :



$V_b = 0$	$CaVa$	ϵ	ϵ	La réaction est quantitative
$0 < V_b < V_e$	$CaVa - CbV_b$	ϵ	CbV_b	
$V_b = V_e$	ϵ	ϵ	CbV_e	
$V_b > V_e$	ϵ	$Cb(V_b - V_e)$	CbV_e	

$V_b = 0 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pKa - \log Ca) \rightarrow$ si l'acide est peu dissocié.

$$0 < V_b < V_e \Rightarrow pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pKa + \log \frac{CbV_b}{CaVa - CbV_b}$$

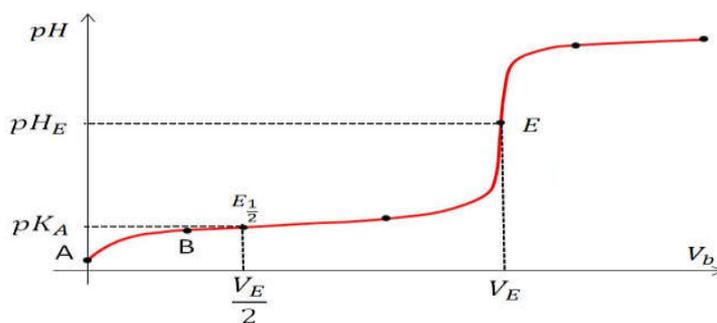
$V_b = \frac{V_e}{2} \Rightarrow pH = pKa$ (demi-équivalence).

$V_b = V_e \Rightarrow$ solution d'1 base faible ($[A^-] = \frac{CaVa}{Va+Ve} \Rightarrow$

$$pOH = \frac{1}{2}(pKb + pC) = \frac{1}{2}(14 - pKa + pC) \Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa - pC)$$

$$C = \frac{CaVa (= CbVe)}{Va + Ve}$$

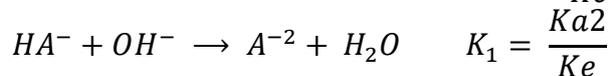
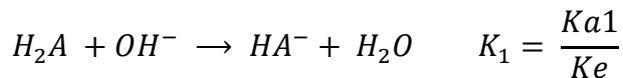
$$V_b > V_e \Rightarrow pOH = -\log \frac{Cb(V_b - V_e)}{Va + V_b} \Rightarrow pH = 14 + \log \frac{Cb(V_b - V_e)}{Va + V_b}$$



7-3- Dosage d'un polyacide par une base forte :

Pour pouvoir appliquer la méthode de la réaction prépondérante au dosage d'un polyacide, ce dernier doit remplir deux conditions :

- Les acidités doivent être séparables, par exemple s'il s'agit d'un diacide H_2A , les réactions de dosage sont :



Doivent se faire de façon successive.

On peut estimer qu'il en est ainsi lorsque la première acidité est dosée à plus de 99% quand la seconde ne l'est pas encore à plus de 1%, il en résulte une condition sur les pK_{ai} de cet acide :

$$Ka1 = \frac{[HA^-] \cdot h}{[H_2A]} > \frac{99h}{1} \approx 100h$$

$$Ka2 = \frac{[A^{2-}] \cdot h}{[HA^-]} < \frac{1 \cdot h}{99} \approx \frac{h}{100}$$

$$\implies \frac{Ka1}{Ka2} \geq 10^4 \text{ ou } pKa2 - pKa1 \geq 4$$

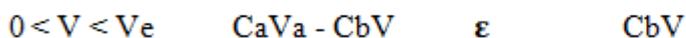
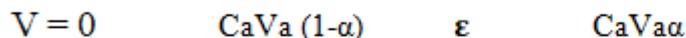
- Les réactions de dosage soient quantitatives :

$$K_i = \frac{K_{ai}}{K_e} \geq 10^4 \implies pK_{ai} \leq 10$$

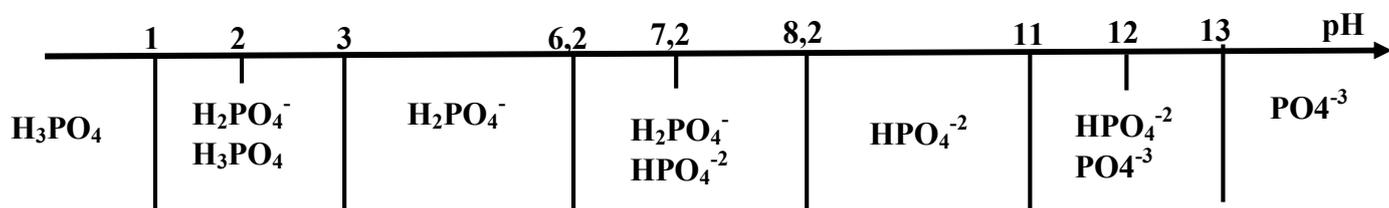
Exemple : l'acide phosphorique H_3PO_4 (pK_{ai} ; 2 – 7,2 – 12)

Pour tracer la courbe on choisira : $V_a = 20$ ml ; $C_a = 0,1$ M ; $C_b = 0,2$ M.

Donnons les équations :



- à $V = 0 \implies$ on peut négliger les deux acidités devant la première.



Si on prend la relation $pH = \frac{1}{2}(pKa1 - \log C) = 1,5 \rightarrow$ faut

Il faut donc résoudre l'équation : $h^2 + Ka1 \cdot h - Ka1 \cdot C = 0$

$$h^2 + 10^{-2}h - 10^{-3} = 0 \implies \Delta = 41 \cdot 10^{-4} \implies \sqrt{\Delta} = 0,064 \implies h = 0,027 \implies pH = 1,55$$

- à $0 < V < V_e \implies$

$$pH = pKa1 + \log \frac{CbV}{CaVa - CbV} \implies pH = pKa1 + \log \frac{V}{Ve - V}$$



$V = V_e \quad CaVa \quad \epsilon$

$V_e < V < 2V_e \quad CaVa - Cb(V - V_e) \quad \epsilon \quad Cb(V - V_e)$

$V = 2V_e \quad \epsilon \quad \epsilon \quad CbVe$

Pour $V = V_e$ c'est le pH de l'ampholyte $H_2PO_4^-$

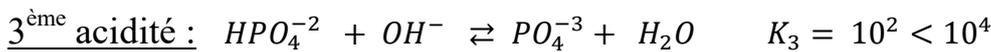
$$pH = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2) = 4,6$$

$V_e < V < 2V_e \Rightarrow$

$$pH = pKa2 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = pKa2 + \log \frac{Cb(V - V_e)}{CaVa - Cb(V - V_e)}$$

Pour $V = 2 V_e \Rightarrow$ c'est le pH de l'ampholyte HPO_4^{2-}

$$pH = \frac{1}{2}(pKa2 + pKa3) = 9,6$$



Donc pour tracer la courbe $pH = f(V_b)$ on ne peut pas utiliser la réaction prépondérante.

Déterminant un point particulier, par exemple celui pour $pH = pKa_3 = 12$.

On a alors : $[HPO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}]$

EN : $h + [Na^+] = w + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$

CM : $[Na^+] = \frac{cbV}{va+V}$

CM : $[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = \frac{CaVa}{va+V}$

Hypothèses tout à fait légitimes à $pH = 12$:

- $h \ll w$.
- $[H_3PO_4]$ et $[H_2PO_4^-] \ll [HPO_4^{2-}]$ et $[PO_4^{3-}]$.

D'où :

CM : $[HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 2[PO_4^{3-}] = \frac{CaVa}{va+V}$

EN : $[Na^+] = w + 5[PO_4^{3-}] = w + \frac{5CaVa}{2(va+V)} = \frac{CaVa}{va+V}$

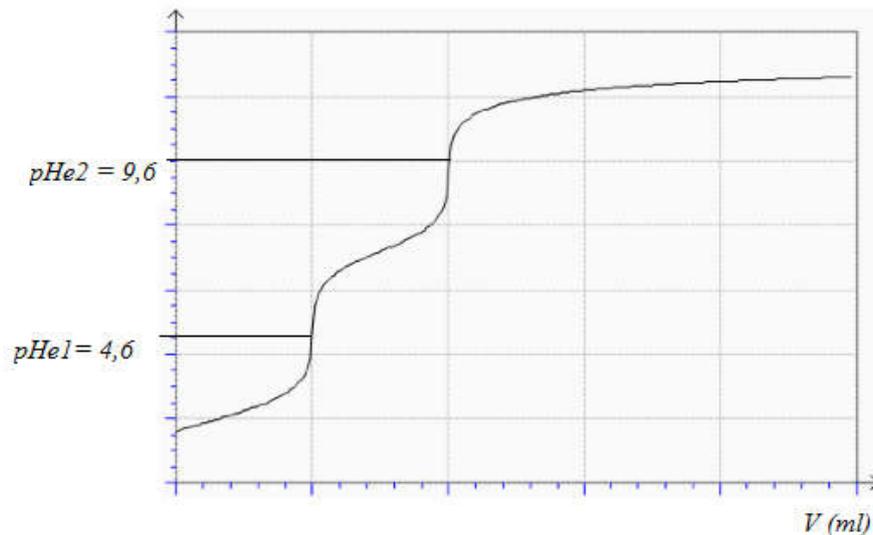
On en déduit la valeur du volume V :

$$V = \frac{wVa + \frac{5}{2}CaVa}{Cb - w}$$

Avec les données numériques ci-dessous, on trouve : ($Ca = 0.1M$; $Va = 20$ ml ; $Cb = 0.2M$)

$V = 27,37$ ml contre $V = 5/2V_e$ en utilisant la réaction prépondérante.

$V = 2V_e + \frac{1}{2} V_e = 5/2V_e = 25$ ml.



Courbe de dosage de H₃PO₄ par NaOH (pKai = 2 - 7,2 - 12)

8- Les solutions tampons :

Les courbes de dosages font apparaitre des secteurs de faible pente, où le pH varie très peu par l'ajout d'un titrant, ce sont les zones tampons.

Définition :

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

- Par addition d'un acide.
- Par addition d'une base.
- Ou par dilution.

Une solution qui ne satisfait qu'à une ou deux seulement de ces trois conditions est une pseudo-tampon.

- Exemple de tampon parfait : mélange d'un acide faible et sa base conjuguée (CH₃COOH + CH₃COONa) ; on peut réaliser ce mélange en versant un défaut de NaOH sur CH₃COOH (voir la portion du courbe pH = f(V) où 0 < V < V_e sur cette courbe, pH varie très peu :

$$pH = pKa + \log \frac{V}{V_e - V}$$