

## 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).

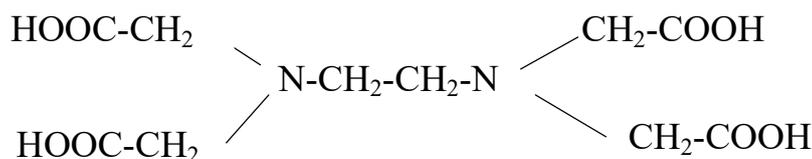
A et B constituent un couple acido-basique que l'on note A/B.

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



### 2- Exemples d'acides et de bases :

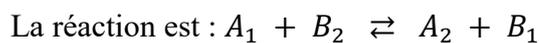
- Acides halohydriques : HF, HCl, HBr, HI.
- Acides carboxyliques : acides purement organiques comportant le groupement fonctionnel  $-COOH$ .
- Les polyacides :  $H_nA \rightleftharpoons nH^+ + A^{-n}$  ; la dissociation d'un polyacide se fait en général de façon totale ou de façon successive. Exemples :  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2S$ .
- 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).



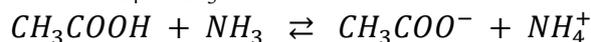
- Les bases fortes : KOH (potasse).
- Les composés aminés comme l'ammoniac  $NH_3$ .
- Les poly bases : citons l'ion carbonate  $CO_3^{-2}$ .
- Les ampholytes : ce sont les espèces qui présentent les deux caractères, acide et basique ; par exemple l'ion hydrogénosulfate  $HSO_4^-$  est la base du couple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

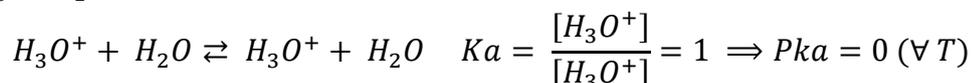


L'acide est fort  $\Rightarrow$  l'équilibre se déplace vers le sens direct.

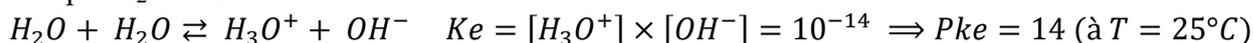
$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} = \text{constante d'acidité}$$

- 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

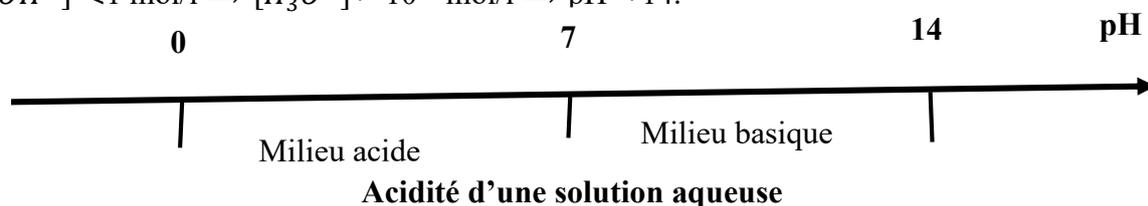
#### 4-1- Acidité d'une solution aqueuse :

$pH = -\log [H_3O^+]$  (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- Application aux calculs de pH :

### 4-2-1- 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.

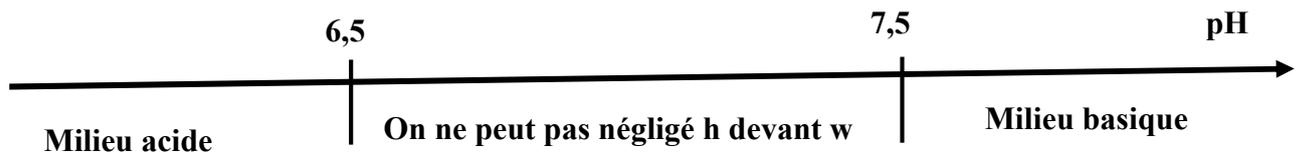
On fait en général, il y'a deux types d'approximations :

- 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 :

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

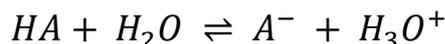
- Un milieu est franchement acide si  $h > 10 w$  on a :  
 $h \times w = Ke \Rightarrow w = \frac{Ke}{h} \Rightarrow h > 10 \frac{Ke}{h} \Rightarrow h^2 > 10 \times Ke = 10^{-13} \Rightarrow h > 10^{-6,5} \Rightarrow pH < 6,5$
- Un milieu est franchement basique si  $w > 10 h$   
 $Ke = h \times w \Rightarrow w = \frac{Ke}{h} \Rightarrow \frac{Ke}{h} > 10h \Rightarrow h < \sqrt{Ke \times 10^{-1}} \Rightarrow h < 10^{-7,5} \Rightarrow pH > 7,5$



### Acidité dans l'eau

### 4-2-2- Diagramme de prédominance pour un couple acide/base HA/A<sup>-</sup> :

Mettons un acide AH quelconque dans l'eau, il se dissous :



On a à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \Rightarrow pH = pKa + \text{Log} \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

- Si  $[A^-] \gg [HA]$  : l'espèce majoritaire en solution et la base  $[A^-] \Rightarrow [A^-] > 10 [HA] \Rightarrow pH > pKa + 1$
- Si  $[HA] \gg [A^-]$  : l'espèce majoritaire en solution et la base  $[HA] \Rightarrow [HA] > 10 [A^-] \Rightarrow pH < pKa - 1$

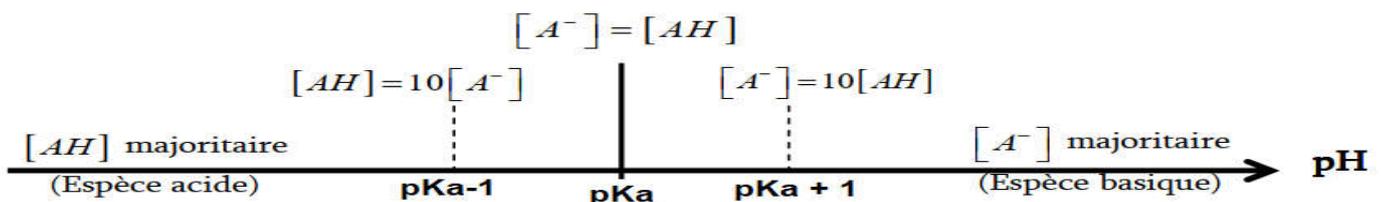


Diagramme de prédominance pour un couple HA/A<sup>-</sup> en fonction de PH

### 4-2-3- 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.

#### RMO :

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 :

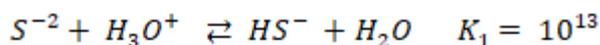
$$K = \frac{[A_2] \times [B_1]}{[A_1] \times [B_2]} = \frac{0,99C \times 0,99C}{0,01C \times 0,01C} \approx 10^4$$

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

#### Exemple 1 :

Mélange de 500 ml de  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,1 M) et de 800 ml de  $\text{HCl}$  (0,1 M)

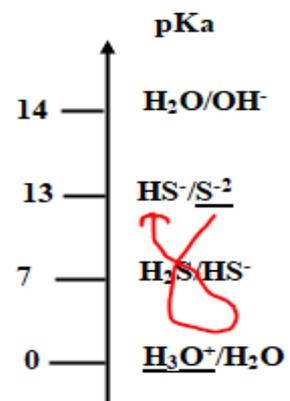
La première Rα P est :



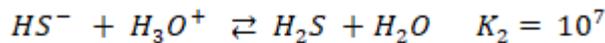
$$t=0 \quad 0,05 \quad 0,08$$

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

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{-2}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{13}$$



La Rα P 2 est :



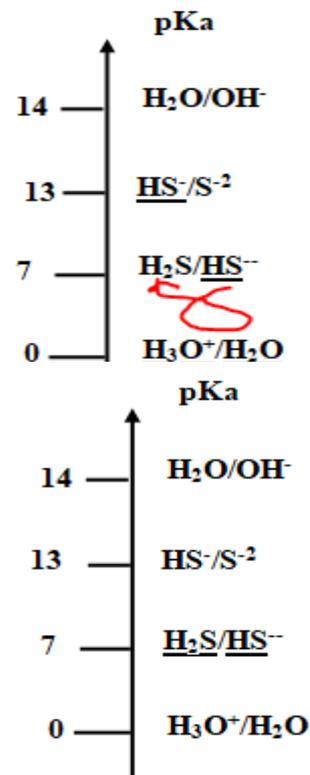
t=0	0,05	0,03	0
t <sub>éq</sub>	0,02	ε	0,03

La Rα P 3 est :



Le système est stable.

$$pH = pKa_1 + \log \frac{[HS^-]}{[H_2S]} = 7 + \log \left( \frac{2}{3} \right) = 6,8$$



#### 4-2-4- 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.

#### 4-2-5- Application au calcul de pH d'un monoacide :

- L'acide fort HA :  $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$   
 EN :  $h = w + [A^-]$   
 CM :  $[A^-] = C$   
 Ke = h.w  
 L'hypothèse : le milieu est acide  
 $\Rightarrow h \gg w \Rightarrow h = [A^-] = C \Rightarrow pH = -\log C$   
 si le  $pH < 6,5$  L'hypothèse est juste si non on ne peut pas négliger w (c'est-à-dire elle est valable pour  $C > 10^{-6,5}$  mol/l).
- L'acide est faible :  $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$   
 EN :  $h = w + [A^-] \approx [A^-]$   
 CM :  $[A^-] + [HA] = C$

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

$$Ke = h.w$$

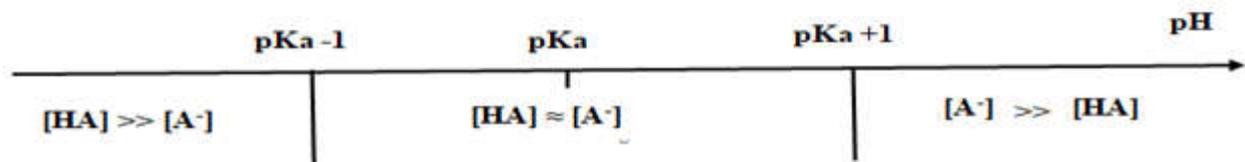
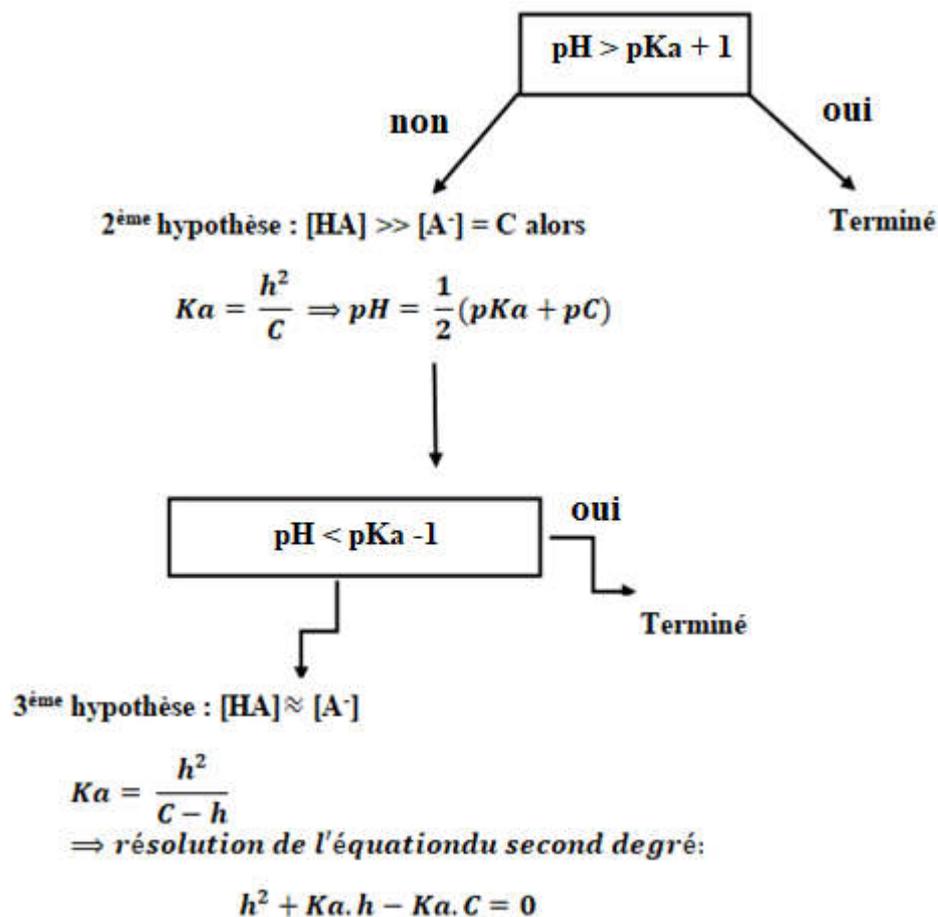


Diagramme de prédominance

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

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



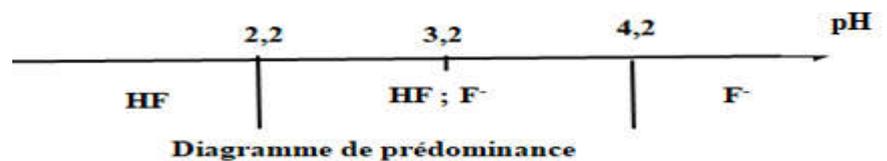
**Exemple** : calculer le pH d'une solution de HF (0.1 M ;  $pKa = 3,2$ ).

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

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

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

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



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

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

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

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

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

$$EN: h = [F^-] \text{ (Milieu acide } \Rightarrow h \gg w)$$

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

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

**Cas des bases :**

On utilise l'analogie entre les grandeurs suivantes :

$$h \rightarrow w$$

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

$$K_a \rightarrow K_b$$

$$pK_a \rightarrow pK_b$$

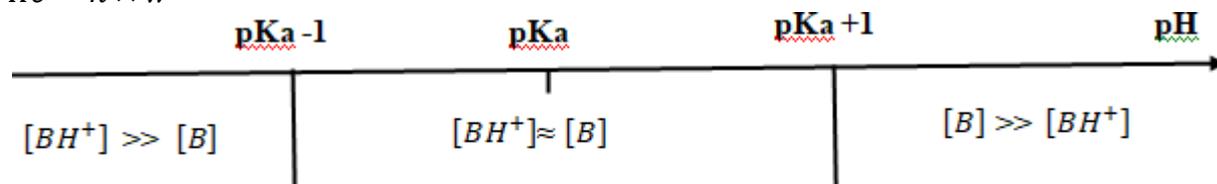
- Monobase forte  $\Rightarrow pOH = -\log C \Rightarrow pH = 14 + \log C$
- Monobase faible B :  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

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

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

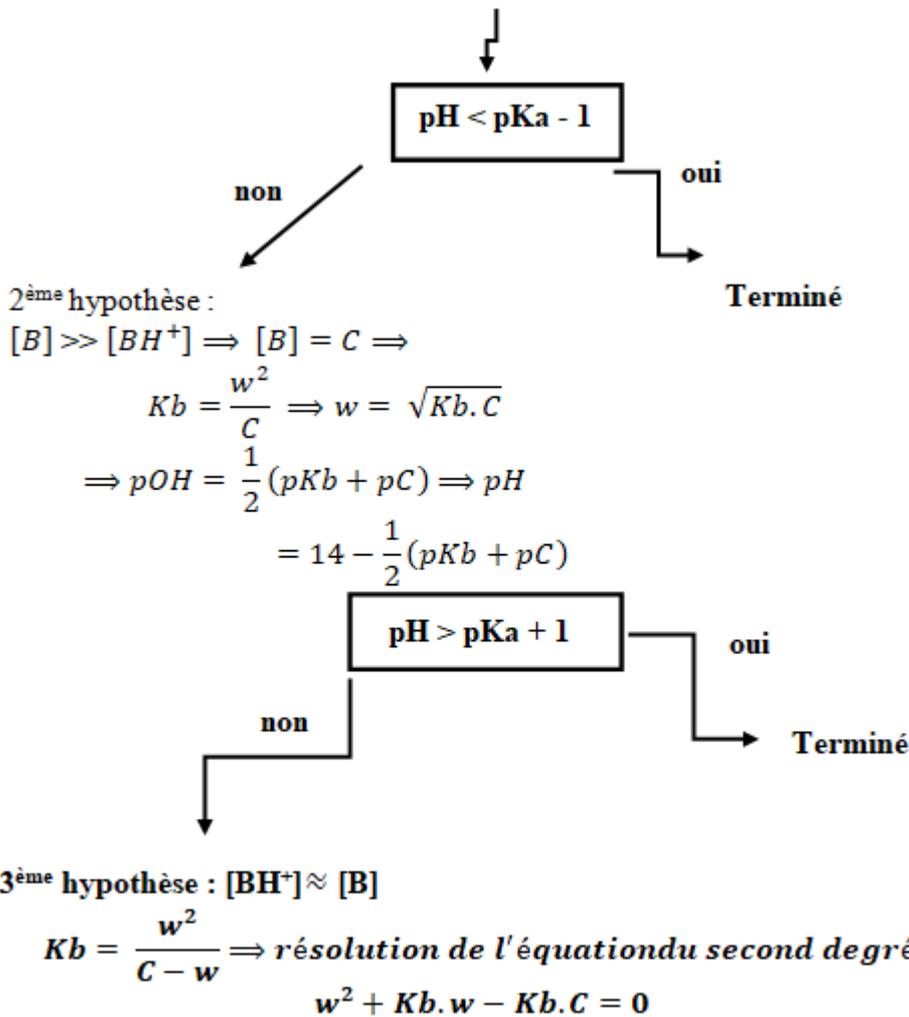
$$K_b = \frac{[BH^+] \times w}{[B]}$$

$$K_e = h \times w$$



**Diagramme de prédominance**

1<sup>ère</sup> hypothèse :  $[BH^+] \gg [B] \Rightarrow [BH^+] = C = w \Rightarrow pOH = -\log C \Rightarrow pH = 14 - pC$



## 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<sup>-</sup>. Donc quel que soit la valeur du pH de la solution :

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

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

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C} = \frac{h}{K_a + h} \quad ; \quad \alpha_{HA} \% = \frac{[HA]}{C} * 100 = \frac{h}{K_a + h} * 100$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C} = \frac{K_a}{K_a + h} \quad ; \quad \alpha_{A^-} \% = \frac{[A^-]}{C} * 100 = \frac{K_a}{K_a + h} * 100$$

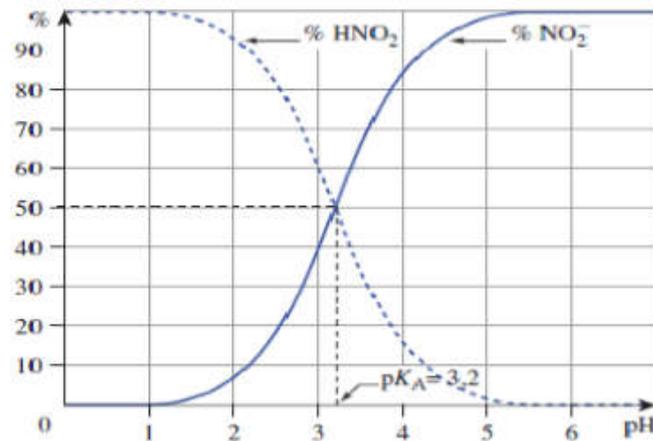
### RMQ :

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

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

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

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



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

Pour un diacide  $\text{H}_2\text{A}$  de constante d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  à la concentration  $C$  :

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

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

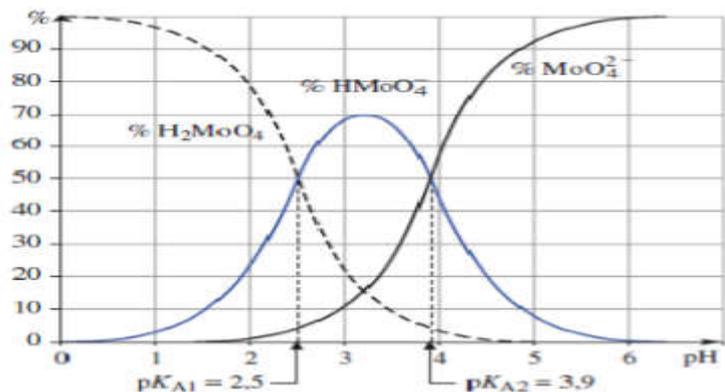
$$C = [\text{H}_2\text{A}] \left( 1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2} \right) = [\text{H}_2\text{A}] \left( \frac{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2} \right)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C} = \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2}; \quad \alpha_{\text{H}_2\text{A}}\% = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C} * 100 = \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} * 100$$

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{C} = \frac{K_{a1} \cdot h}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2}; \quad \alpha_{\text{HA}^-}\% = \frac{[\text{HA}^-]}{C} * 100 = \frac{K_{a1} \cdot h}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} * 100$$

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2}; \quad \alpha_{\text{A}^{2-}}\% = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C} * 100 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} * 100$$

**Exemple** : courbe de distribution des espèces acide-base pour l'acide molybdique  $H_2MoO_4$  de  $pK_{A1} = 2,5$  et  $pK_{A2} = 3,9$



## 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 :  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = K_e \quad (K_e = 10^{-14} \text{ à } T = 25^\circ C \text{ et } P = 1 \text{ atm})$$

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

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

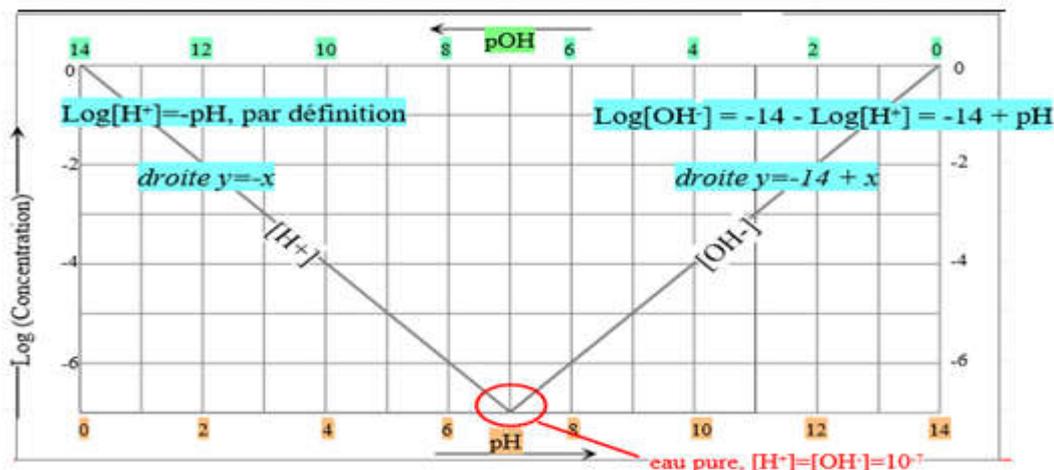


Diagramme de Sillen pour l'eau

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

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

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

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

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

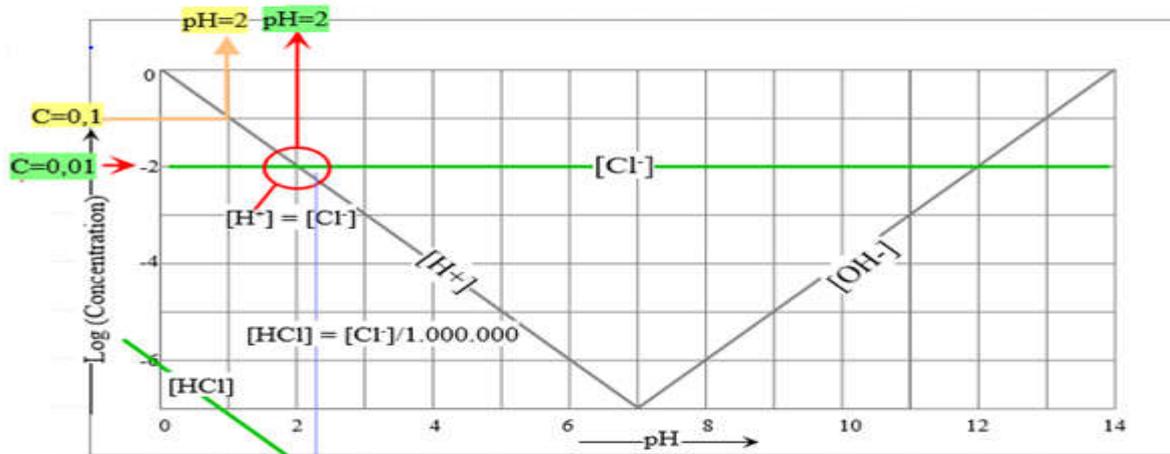


Diagramme de Sillen pour un acide fort de concentration 0,01M.

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

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

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

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



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

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

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

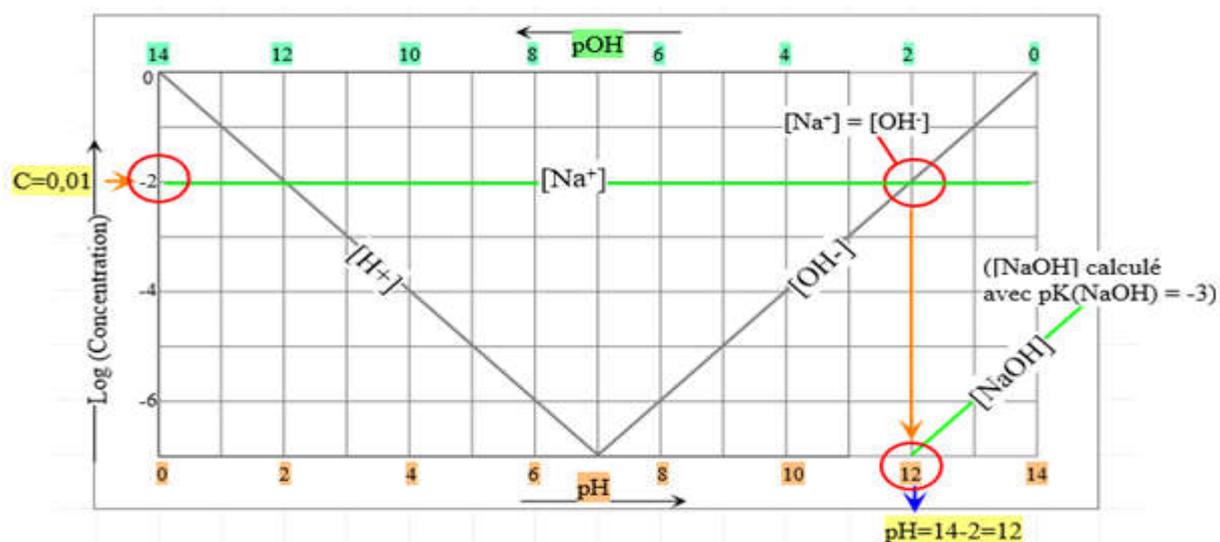


Diagramme de Sillen pour une base forte de concentration 0,01M.

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  $pH > 7,5$ )

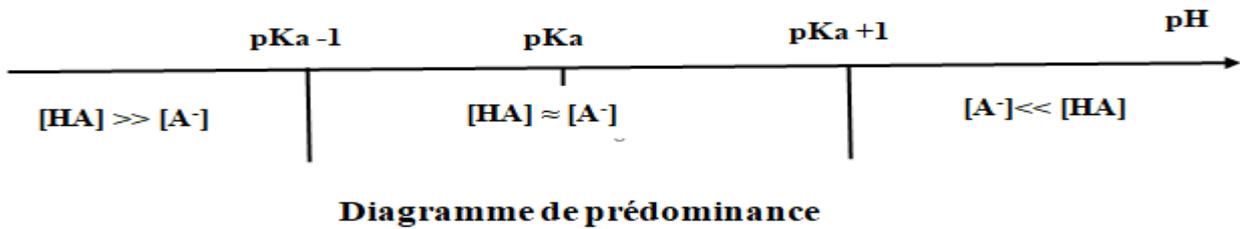
**6-4- Construction d'un D.L.M pour un monoacide faible :**

On utilise les équations suivantes :

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

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

$Ke = h \cdot w$



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

**pH < pKa-1**

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

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

**pH > pKa+1**

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

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

**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 :

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

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

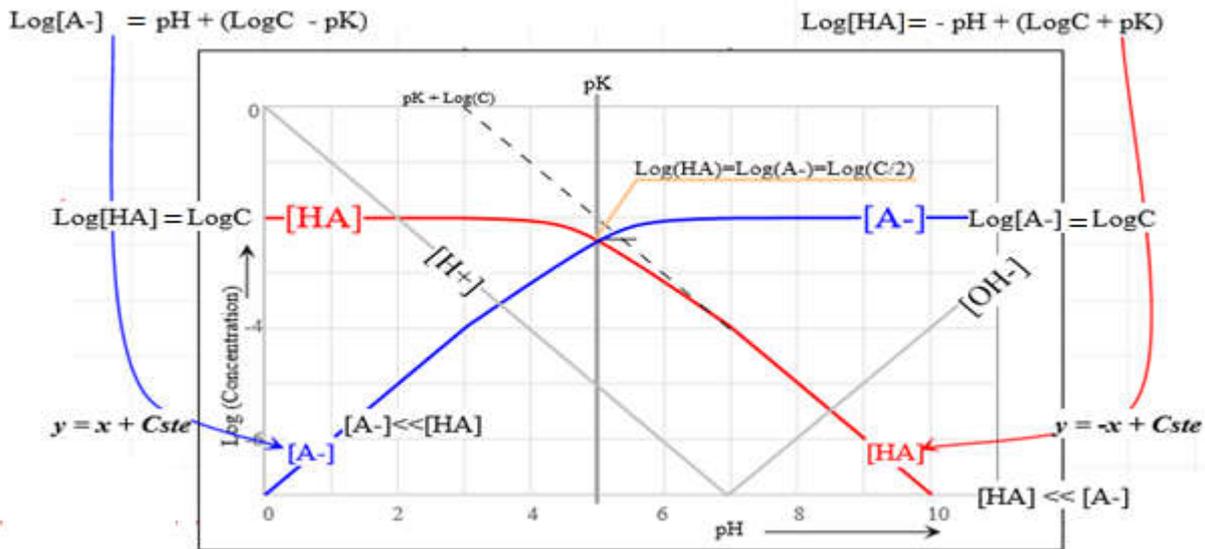
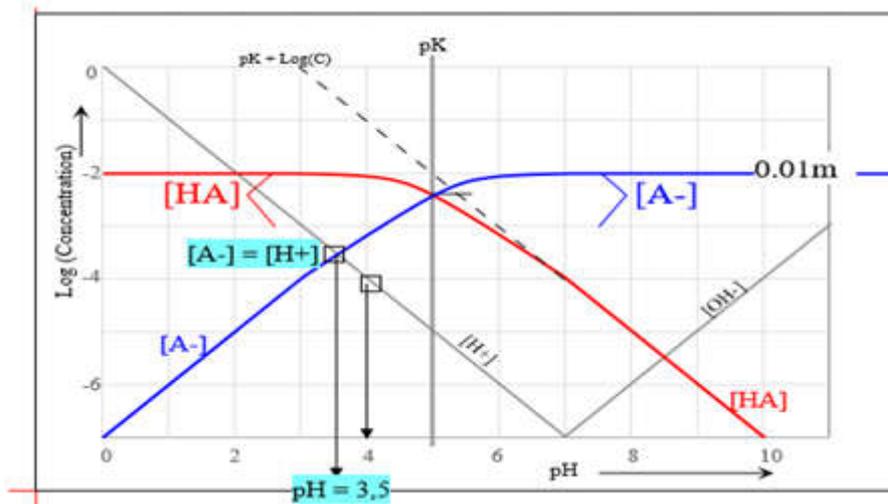


Diagramme de Sillen pour un monoacide de concentration 0,01M et pKa = 5.

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

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



### 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  $C$  :

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H_2A] \left( 1 + \frac{[HA^-]}{[H_2A]} + \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]} \right)$$

$$K_{a1} = \frac{[HA^-] \cdot h}{[H_2A]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[A^{2-}] \cdot h}{[HA^-]}$$

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

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 :

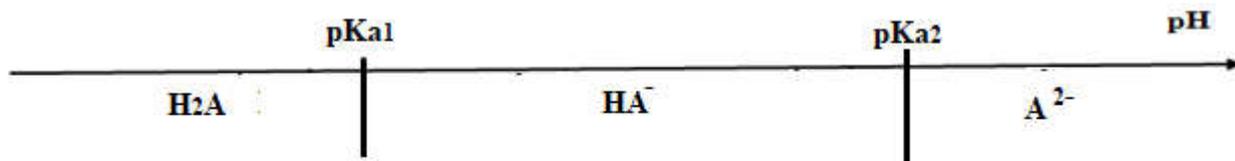


Diagramme de prédominance

- 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 :  $\text{pH} \gg \text{pK}_{a2}$

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

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

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

$$\text{Log}[H_2A] = \text{Log}C + \text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} - 2\text{pH}$$

- Points singuliers :

➤ si  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} \Rightarrow [H_2A] = [HA^-] = C/2$   
 $\text{Log}[H_2A] = \text{log}[HA^-] = \text{Log}C - 0,3$

➤ si  $\text{pH} = \text{pK}_{a2} \Rightarrow [HA^-] = [A^{2-}] = C/2$   
 $\text{Log}[HA^-] = \text{log}[A^{2-}] = \text{Log}C - 0,3$

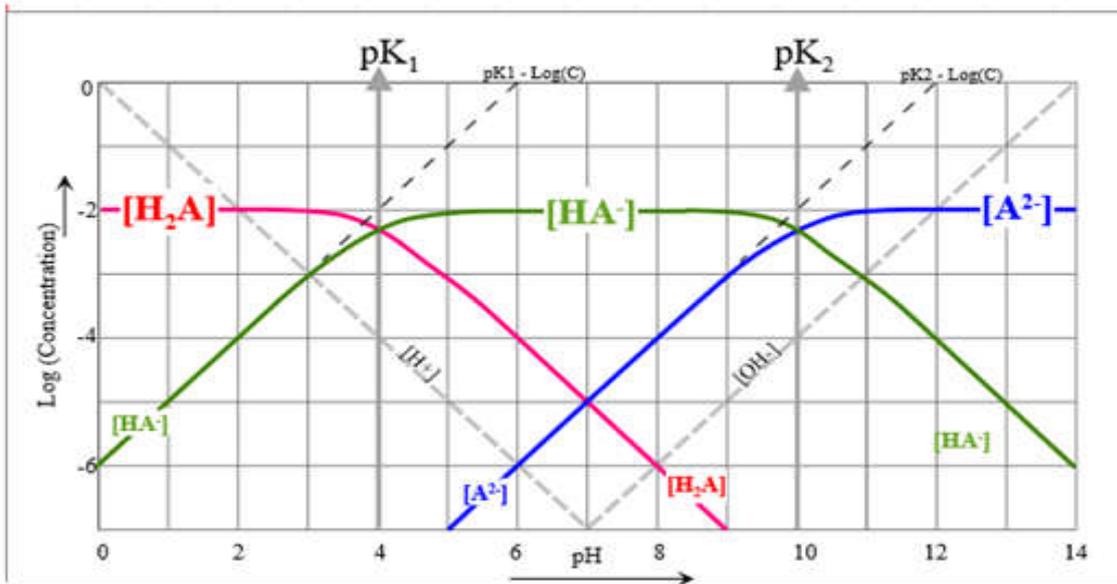


Diagramme de Sillen pour un diacide de concentration 0,01M et  $\text{pK}_{a1} = 4$  ;  $\text{pK}_{a2} = 10$

### 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<sub>2</sub> (C<sub>0</sub>)

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

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

Une solution d'acide H<sub>2</sub>A étant par définition acide, les concentrations en w et A<sup>2-</sup> sont négligeables devant celle de AH<sup>-</sup> ( ce qui peut être aisément vérifié sur le graphique de Sillen). Par suite, la relation (2) prend une forme approchée simplifiée :  $h = [HA^-] \dots\dots\dots(3)$

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

• **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 :  $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = C_0$  .....(1)

CM :  $[\text{Na}^+] = C_0$  .....(4)

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

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

$[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] + h = w + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$

$[\text{H}_2\text{A}] + h = w + [\text{A}^{2-}]$  .....(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 :

$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$

Le pH de la solution se trouve donc à l'intersection de la droite  $\text{Log}[\text{H}_2\text{A}]$  et de la courbe  $\text{Log}[\text{A}^{2-}]$ . On peut noter que l'on retrouve graphiquement ou algébriquement :  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

• **pH d'une solution de Na<sub>2</sub>A ( $C_0$ )**

Les bilans s'établissent comme suit dans ce cas :

CM :  $[\text{Na}^+] = 2C_0$

CM :  $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = C_0$

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

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

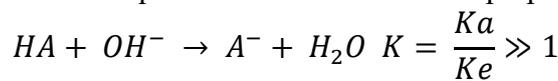
$2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + h = w$

Le milieu étant basique  $\text{A}^{2-}$  est la base la plus forte des espèces « A », les concentrations h et  $[\text{H}_2\text{A}]$  sont négligeables devant  $[\text{HA}^-]$ . Par suite :  $[\text{HA}^-] = w$

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

**7- Titrage acide-base :**

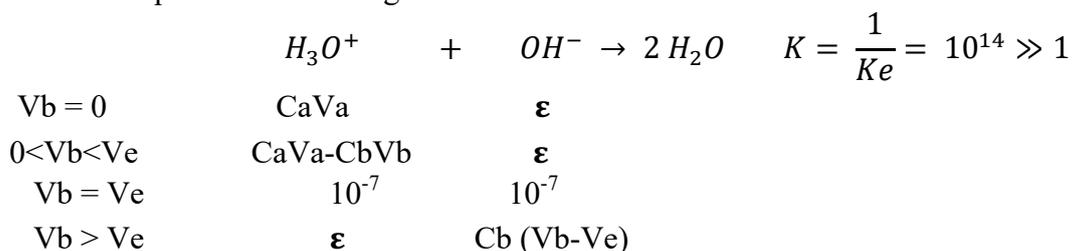
Tout dosage fait intervenir une réaction chimique quantitative : la réaction de dosage. Il s'agit ici de la réaction entre l'acide dosé et le titrant basique : c'est aussi la réaction prépondérante :



- 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 :

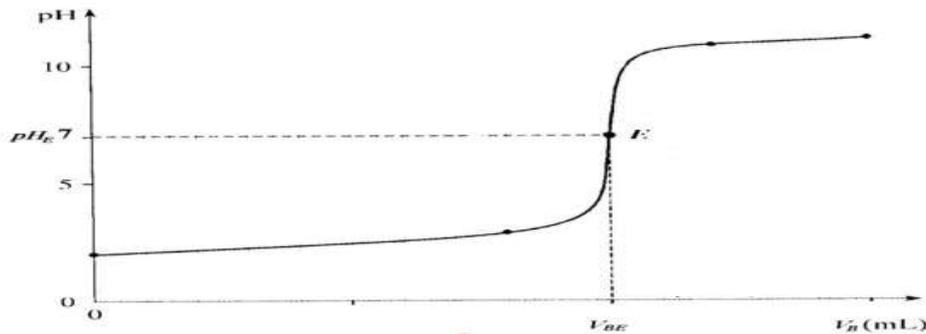


$$V_b = 0 \Rightarrow pH = \log Ca$$

$$0 < V_b < V_e \Rightarrow pH = -\log \frac{CaVa - CbVb}{Va + Vb}$$

$$V_b = V_e \Rightarrow pH = 7$$

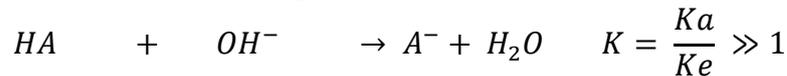
$$V_b > V_e \Rightarrow pH = 14 + \log \frac{Cb(Vb - Va)}{Va + Vb}$$



Courbe de titrage  $pH = f(V)$

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

Le schéma réactionnel quantitatif de dosage est :



$V_b = 0$	$CaVa$	$\epsilon$	$\epsilon$	La réaction est quantitative
$0 < V_b < V_e$	$CaVa - CbVb$	$\epsilon$	$CbVb$	
$V_b = V_e$	$\epsilon$	$\epsilon$	$CbVe$	
$V_b > V_e$	$\epsilon$	$Cb(Vb - Ve)$	$CbVe$	

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

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

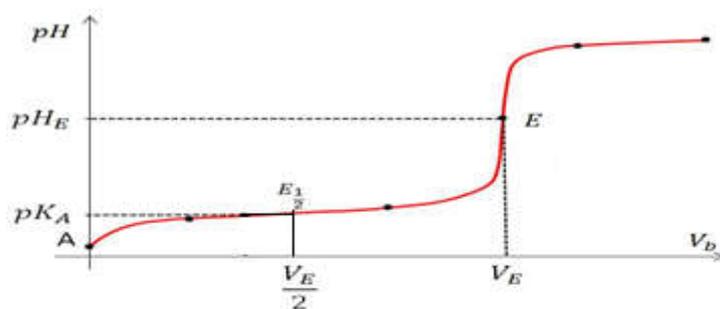
$$V_b = \frac{V_e}{2} \Rightarrow pH = pKa \text{ (demi-équivalence).}$$

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

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

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

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

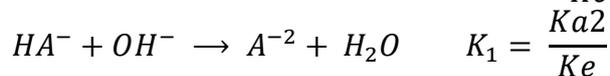
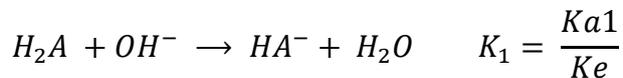


Courbe de titrage  $pH = f(V)$

### 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 :

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

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



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

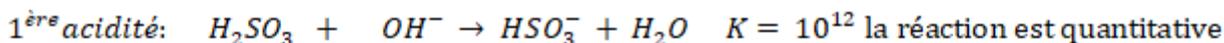
- Les réactions de dosage soient quantitatives :

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

**Exemple :** l'acide phosphorique  $H_2SO_3$  ( $pK_{ai}$  ; 2 – 7,6 )

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

Donnons les équations :



$$V = 0 \quad C_a V_a (1 - \alpha) \quad \varepsilon \quad C_a V_a \alpha$$

$$0 < V_b < V_e \quad C_a V_a - C_b V_b \quad \varepsilon \quad C_b V_b$$

$$V = V_e \quad \varepsilon \quad \varepsilon \quad C_b V_e = C_a V_a$$

- à  $V_b = 0 \implies$  on peut négliger la deuxième acidité devant la première.

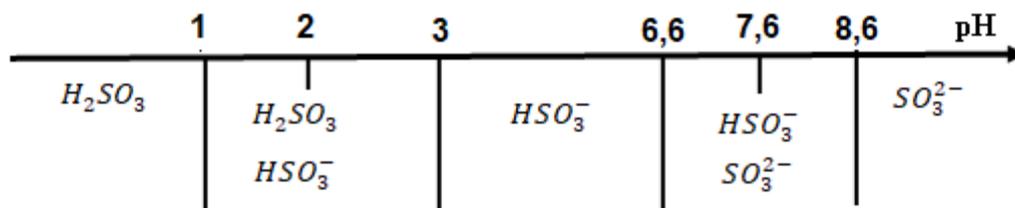


Diagramme de prédominance pour l'acide  $H_2SO_3$

Si on prend la relation  $pH = \frac{1}{2}(pKa1 - \log C_a) = 1,5 \rightarrow$  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  $0 < V_b < V_e \Rightarrow$

$$pH = pKa1 + \log \frac{CbV_b}{CaVa - CbV_b} \Rightarrow pH = pKa1 + \log \frac{V_b}{V_e - V_b}$$

- Pour  $V_b = V_e$  c'est le pH de l'ampholyte  $H_2SO_3^-$

$$pH = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2) = 4,8$$



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

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

$V_b > 2V_e \quad \epsilon \quad Cb(V_b - 2Ve) \quad CbVe$

- Pour :  $V_e < V_b < 2V_e \Rightarrow$

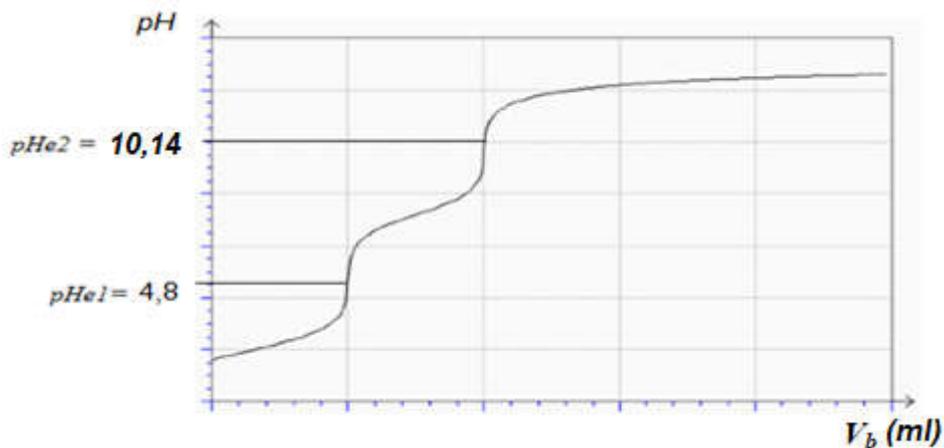
$$pH = pKa2 + \log \frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = pKa2 + \log \frac{Cb(V_b - V_e)}{CaVa - Cb(V_b - V_e)}$$

- Pour  $V_b = 2V_e \Rightarrow$  c'est le pH de la base faible  $SO_3^{2-}$  :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa2 + \text{Log} \left( \frac{CaVa}{Va + 2Ve} \right)) = 7 + \frac{1}{2}(7,6 + \text{Log} \left( \frac{20 * 0,1}{20 + 20} \right)) = 10,14$$

- Pour  $V_b > 2V_e \Rightarrow$  c'est le pH de la base forte  $OH^-$  :

$$pOH = -\log \frac{Cb(V_b - 2Ve)}{Va + V_b} \Rightarrow pH = 14 + \log \frac{Cb(V_b - 2Ve)}{Va + V_b}$$



**Courbe de titrage  $pH = f(V_b)$**

## **8- Les solutions tampons :**

Les courbes de dosages font apparaître 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 ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ) ; on peut réaliser ce mélange en versant un défaut de NaOH sur  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (voir la portion du courbe  $\text{pH} = f(V_b)$  où  $0 < V_b < V_e$  sur cette courbe, pH varie très peu :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left( \frac{V_b}{V_e - V_b} \right)$$