

REACTIONS ACIDE – BASE EN SOLUTIONS AQUEUSES

Objectifs :

- Rappels des définitions.
- Ecriture de la condition d'équilibre des réactions acide base.
- Détermination des domaines de prédominance d'un acide ou d'une base.

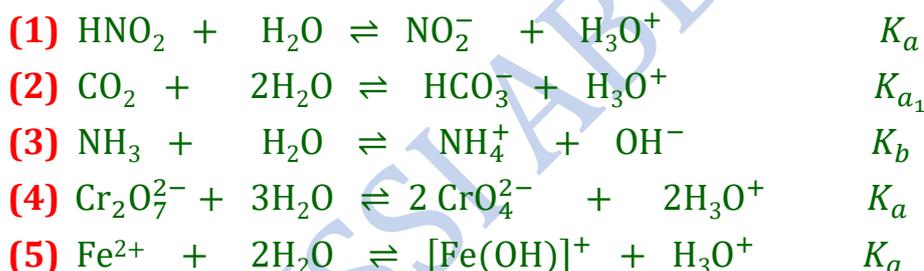
I – ASPECT QUALITATIF

1) Définitions

1.1.) Acides : bases (selon Brønsted 1879 –1947)

- Un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de protoner le solvant.
- Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de déprotoner le solvant.

Exemples :

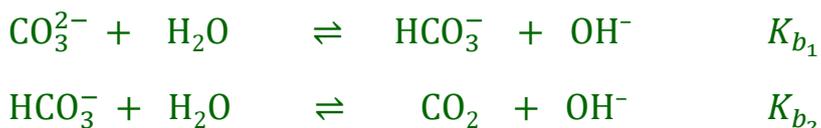


Remarque : le solvant doit être lui-même capable de fixer un proton (présence d'un ou plusieurs atomes porteurs de doublets non liants) et de céder un proton. Un tel solvant est dit **protique** : H_2O , NH_3 .

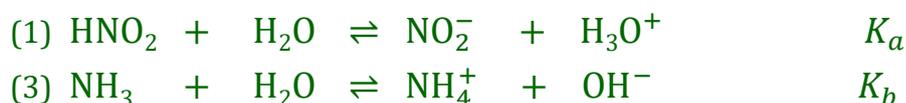
Polyacide : c'est une espèce susceptible de protoner plusieurs molécules d'eau.



Polybase : c'est une espèce susceptible de déprotoner plusieurs molécules d'eau.



1.2.) Couples acide / base dans l'eau.



A tout acide, correspond une base : l'acide et la base correspondante sont dits conjugués : ils forment un couple acide / base noté AH / A^- .

Exemples : HNO_2 / NO_2^- ; CH_3COOH / CH_3COO^- ; NH_4^+ / NH_3

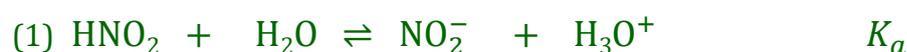
Un couple acide / base est aussi représenté par le schéma formel suivant :



AH : acide ou donneur de proton

A^- : base ou accepteur de proton

1.3.) Couples acide / base de l'eau.



L'équation (1) fait apparaître le couple de l'eau :



L'équation (3) fait apparaître le couple de l'eau :



L'eau a, à la fois un caractère acide et un caractère basique

L'eau a des propriétés amphotères : l'eau est un ampholyte

1.4.) Réactions acide - base.



Cette réaction fait intervenir deux couples acide / base : Le couple : HNO_2 / NO_2^- et le couple H_3O^+ / H_2O



$$K^0 = \frac{[\text{acide 2}] \times [\text{base 1}]}{[\text{acide 1}] \times [\text{base 2}]}$$



2) Constantes d'acidité

2.1) Introduction



$$K^0 = \frac{[\text{acide 2}] \times [\text{base 1}]}{[\text{acide 1}] \times [\text{base 2}]}$$

Le sens d'évolution du système peut être prévu à partir de K^0 et il dépend de la force des couples c'est à dire de leur aptitude à échanger des protons.

Les réactions étudiées se déroulant uniquement en solution aqueuse, les couples acide / base sont classés par rapport aux couples de l'eau.

Quand on introduit un acide AH ou sa base conjuguée A^- en solution, trois cas se présentent.

<ul style="list-style-type: none"> HA ne réagit pas avec l'eau A^- réagit totalement avec l'eau 	HA est un acide indifférent ou de force nulle. A^- est une base forte .
<ul style="list-style-type: none"> HA réagit totalement avec l'eau A^- ne réagit pas avec l'eau 	HA est un acide fort dans l'eau. A^- est une base indifférente ou de force nulle.
<ul style="list-style-type: none"> HA et A^- ont des réactions limitées avec l'eau, ces deux espèces étant présentes en solution. 	HA est un acide faible dans l'eau : A^- est une base faible .

2.2) Constante d'acidité.

2.2.1) Couples AH / A^-



A l'équilibre les concentrations des espèces intervenant dans l'équation-bilan n'évoluent plus et vérifient la relation de Guldberg et Waage.

Cette relation relie entre elles les activités a des espèces intervenant dans l'équation.

L'activité a_i d'un soluté idéal : $a_i = \frac{C_i}{C_0}$ avec C_0 : concentration de référence = $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

L'activité a du solvant ou d'un solide seul dans sa phase est égale à 1.

$$K_a = \frac{\frac{[A^-]}{C_0} \times \frac{[H_3O^+]}{C_0}}{\frac{[AH]}{C_0}} \quad a_{H_2O} = 1 \quad K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$$

K_a , grandeur sans dimension, est appelée constante d'acidité et ne dépend que de la température. Les tables donnent les valeurs des pK_a à 25 °C.

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Plus un acide est fort,

Plus l'équilibre est déplacé dans le sens ?

Direct
→

~~Inverse~~
←

Plus les concentrations des produits A^- et H_3O^+ sont ?

~~Petites~~

Grandes

Plus la constante d'acidité K_a est ?

Elevée

~~Petites~~

Plus le pK_a est ?

~~Elevé~~

Faible

Un acide est d'autant plus **fort** que sa constante d'acidité est élevée et son pK_a **faible**.

Soit la réaction de la base conjuguée A^- avec l'eau :



Cet équilibre est caractérisé par une constante qui ne dépend que de la température, appelée constante de basicité K_b .

$$K_b = \frac{\frac{[AH]}{C_0} \times \frac{[OH^-]}{C_0}}{\frac{[A^-]}{C_0}} \quad \text{soit} \quad K_b = \frac{[AH] \times [OH^-]}{[A^-]}$$

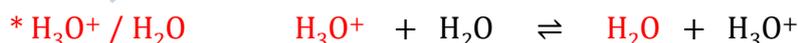
Ce n'est qu'une autre expression de la constante d'acidité K_a : que l'on prépare une solution de l'acide AH ou de la base A^- , à l'équilibre, les concentrations des espèces vérifient tout aussi bien K_a que K_b . Les deux constantes sont liées entre elles.

$$K_b = \frac{[AH] \times [OH^-]}{[A^-]} \Leftrightarrow K_b = \frac{[AH] \times [OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

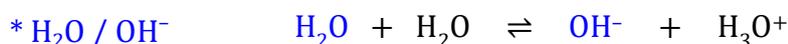
$$K_b = \frac{[AH]}{[A^-] \times [H_3O^+]} \times [OH^-] \times [H_3O^+] \Leftrightarrow K_b = \frac{K_e}{K_a} \Leftrightarrow K_b \times K_a = K_e$$

$$pK_a + pK_b = pK_e$$

2.2.2) Les couples du solvant eau



$$K_a = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1$$



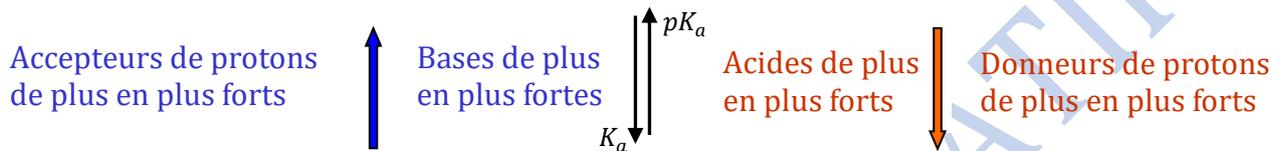
$$K_a = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_e \Leftrightarrow pK_a = pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

3) Classement des couples acide base

Un acide est d'autant **plus fort** que l'équilibre : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ est déplacé dans le sens direct \rightarrow : un acide est d'autant **plus fort** que sa constante d'acidité K_a est élevée et que son pK_a est faible.

Une base est d'autant **plus forte** que l'équilibre : $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$ est déplacé dans le sens direct \rightarrow : une base est d'autant **plus forte** que sa constante de basicité K_b est élevée et que donc la constante d'acidité K_a du couple auquel elle appartient est faible.

$K_b \times K_a = K_e$ à un grand K_a (acide fort) correspond un petit K_b (base faible).



Trois zones :

Acides forts et bases indifférentes :

H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.

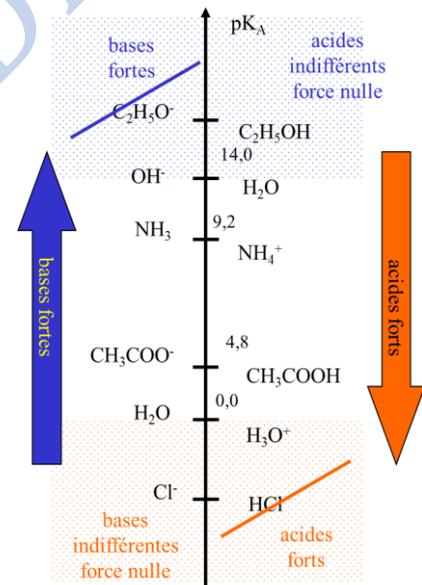
L'eau nivelle les acides forts : ils ne peuvent pas être classés dans l'eau.

Bases fortes et acides indifférents :

OH^- est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau.

L'eau nivelle les bases fortes : elles ne peuvent pas être classées dans l'eau.

Acides faibles et bases faibles dont le pK_a est compris entre 0 et 14 : les deux formes AH et A^- coexistent dans l'eau.

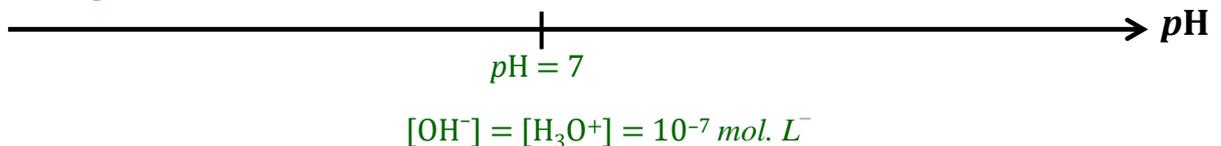


4) pH d'une solution.

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c_0}\right) \text{ ou } pH = -\log([H_3O^+])$$

Milieu acide :
 $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$
 $pH < 7$

Milieu basique :
 $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$
 $pH > 7$



5) Diagramme de prédominance.

5.1) Tracé

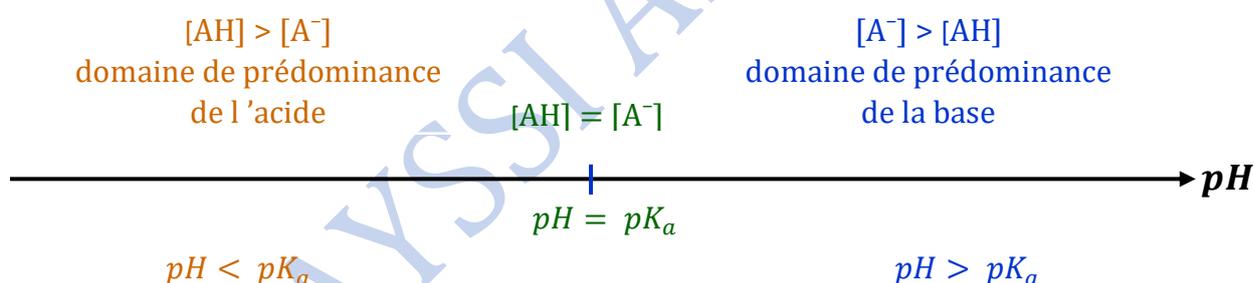
$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \text{ d'où } \log(K_a) = \log\left(\frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}\right)$$

$$\Leftrightarrow \log(K_a) = \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) + \log([H_3O^+])$$

$$\Leftrightarrow -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) - \log([H_3O^+])$$

$$\Leftrightarrow pK_a = -\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) + pH \text{ d'où } pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

{	Si $[A^-] = [AH]$	$\frac{[A^-]}{[AH]} = 1$	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = 0$	$pH = pK_a$
	Si $[A^-] > [AH]$	$\frac{[A^-]}{[AH]} > 1$	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) > 0$	$pH > pK_a$
	Si $[A^-] < [AH]$	$\frac{[A^-]}{[AH]} < 1$	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < 0$	$pH < pK_a$



5.2) Espèces majoritaires, espèces minoritaires

Intérêt ? Simplifier les calculs : une espèce minoritaire peut-être négligée dans les calculs.

Critère ? Une espèce Y est majoritaire par rapport à une espèce X si $[Y] \geq 10 \times [X]$

Soit encore : $\frac{[Y]}{[X]} \geq 10$.

Application : détermination des intervalles de valeurs de pH à l'intérieur desquels la base A^- et l'acide AH sont majoritaires.

A^- est majoritaire par rapport à AH si :

$$\frac{[A^-]}{[AH]} \geq 10 \Leftrightarrow \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \geq \log(10) \Leftrightarrow \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \geq 1$$

Or

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \text{ donc si } \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \geq 1 \text{ alors}$$

$$pH \geq pK_a + 1$$

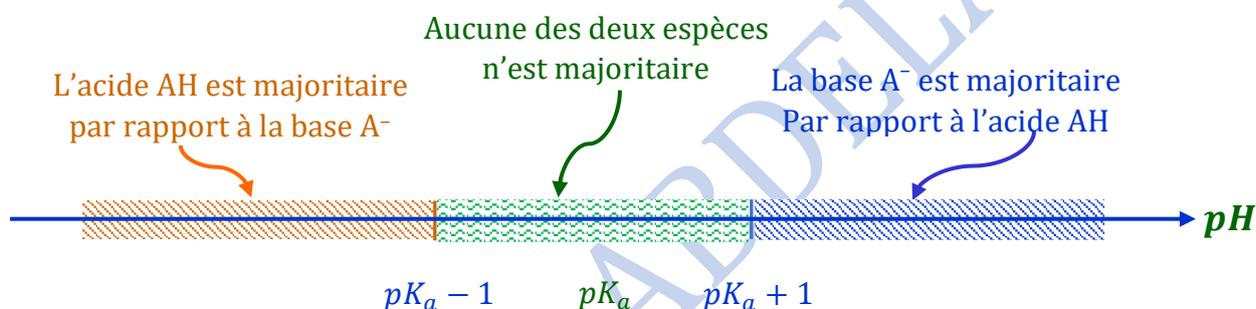
AH est majoritaire par rapport à A⁻ si :

$$\frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \leq \log \left(\frac{1}{10} \right) \Leftrightarrow \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \leq -1$$

Or

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \text{ donc si } \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) \leq -1 \text{ alors}$$

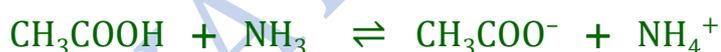
$$pH \leq pK_a - 1$$



6) Règle de prévision des réactions

Exemple

Soit le mélange suivant :



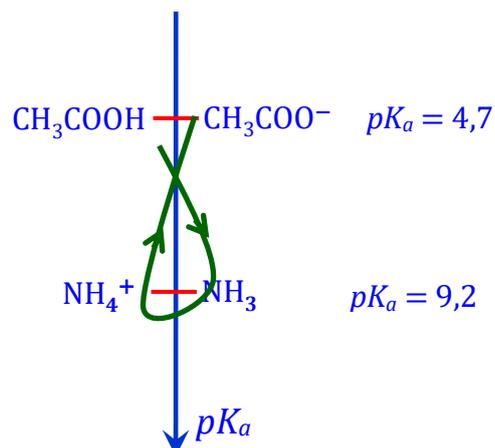
Dans quel sens cette réaction va se dérouler ?

On donne : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7$

Qualitativement sur l'échelle des pK_a

REGLE DE GAMMA

L'**acide** du couple acido-basique dont le pK_a est **petit** réagit sur la **base** du couple dont le pK_a est **grand**.



Quantitativement on calcul la constante d'équilibre de cette réaction.



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \times [\text{H}^+]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)} = 10^{4,5}$$

Constante de réaction très grande d'où : L'équilibre est totalement déplacé vers la droite. On dit que la réaction est quantitative.

La **quantitativité** de la réaction est **d'autant plus grande** que **l'écart** entre les constantes des couples est **plus grand**.

Remarques

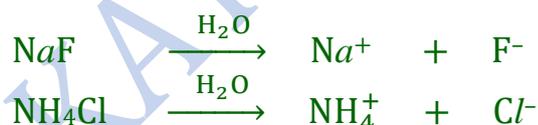
Les bases conjuguées d'acides forts telles que, ClO_4^- , Cl^- et NO_3^- sont dépourvues de propriétés accepteur de proton (basique). De même

Les acides conjugués de bases fortes tel que NH_3 , EtOH sont dépourvus de propriétés donneur de proton (acide).

TRÈS IMPORTANT

Les sels des alcalins, des alcalino-terreux et d'ammonium sont en général **complètement dissociés** en milieu aqueux.

Exemple :



II – ASPECT QUANTITATIF

A - pH des solutions aqueuses (méthode classique)

Pour déterminer le pH d'une solution il faut connaître sa **concentration** en ion H_3O^+ .

1) Démarche utilisée pour calculer le pH

- Il faut commencer par écrire **toutes les réactions** se produisant en solution, **sans oublier** la réaction de **dissociation de l'eau**. Les réactions permettent de **déterminer le nombre d'espèces** présentes en solution.
- Dans tous les cas, en **solution aqueuse**, le **produit ionique de l'eau** est toujours vérifié : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C .

- c) De plus si les réactions sont **partielles**, elles sont définies par une constante d'équilibre K_a ou K_b .
- d) Il y a toujours conservation de la masse.
- e) La solution est toujours neutre électriquement. *Electro-neutralité*

On résout le système d'équations obtenu en recourant à des approximations

2°) pH des acides forts

Exemple : (HCl, HNO₃, HClO₄, etc...)

En solution aqueuse les **acides forts** sont **totalelement dissociés** selon la réaction :



A t = 0 C Excès 0 0

A t final 0 Excès C C

Réaction de dissociation de l'eau :



Les espèces chimiques présentes en solution sont : A^- ; H_3O^+ et OH^-

- ★ Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C.. ①
- ★ Conservation de masse : $[\text{AH}] = [\text{A}^-] = C$ ②
- ★ Electroneutralité de la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ ③

Approximations

- a) Si la solution de l'acide **AH** n'est pas **trop diluée**, on **néglige** les ions OH^- provenant de la **dissociation de l'eau** devant les ions H_3O^+

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } \textcircled{3} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

De ② et ③ on en déduit :

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

Si C est la concentration en *mol. L⁻¹* de l'acide **AH** mis en solution alors on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C$$

D'où le **pH** d'un **acide fort** :

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

Exemple

Calculer le **pH** d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 10^{-2} mol. L⁻¹.

On applique la formule : $pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(C)$

$$pH = -\log(10^{-2}) = 2$$

b) Si la solution de l'acide est très diluée l'approximation $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ n'est plus vérifiée on ne peut plus négliger les ions OH^- provenant de la dissociation de l'eau.

$$\textcircled{1} \Rightarrow [OH^-] = \frac{[H_3O^+]}{K_e}$$

$$\textcircled{2} \text{ et } \textcircled{3} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} + C$$

$$\text{soit } [H_3O^+]^2 - C \times [H_3O^+] - K_e = 0$$

$$\text{d'où } [H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 \times K_e}}{2} \Rightarrow$$

$$pH = \log 2 - \log \left(c + \sqrt{c^2 + 4 \times K_e} \right)$$

Exemple

Calculer le pH d'une solution d'acide nitrique HNO_3 $10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$.

Si on applique la relation :

$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(C)$$

$$pH = -\log(10^{-8}) = 8$$

On trouve $pH = 8$, valeur absurde car le milieu est acide $pH < 7$, donc on applique la 2^{ème} relation.

$$pH = \log 2 - \log \left(c + \sqrt{c^2 + 4 \times K_e} \right)$$

$$pH = \log 2 - \log \left(10^{-8} + \sqrt{(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}} \right) = 6,98$$

3°) pH des bases fortes

Exemple : (NaOH, KOH, etc...)

Les bases fortes sont totalement dissociées en solution aqueuse selon la réaction.

	B	+	H ₂ O	→	BH ⁺	+	OH ⁻
A t = 0	C		Excès		0		0
A t final	0		Excès		C		C

Réaction de dissociation de l'eau :



Les espèces chimiques présentes en solution sont : BH⁺ ; H₃O⁺ et OH⁻

- ★ Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C.. 4
- ★ Conservation de masse : $[\text{BH}^+] = [\text{B}] = C$ 5
- ★ Electroneutralité de la solution : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$ 6

Approximations

- a) Si la solution de la base B n'est pas trop diluée, on néglige les ions H₃O⁺ provenant de la dissociation de l'eau devant les ions OH⁻.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \text{ et } 6 \Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$$

$$4, 5 \text{ et } 6 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C$$

Si C est la concentration en mol. L⁻¹ de la base mise en solution alors on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{C}$$

Et avec

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

On aura :

$$pH = pK_e + \log(C)$$

Or $pK_e = 14$ D'où le pH d'une base forte :

$$pH = 14 + \log(C)$$

Exemple

Calculer le pH d'une solution de soude NaOH 10⁻² mol. L⁻¹.

$$pH = 14 + \log(C)$$

$$pH = 14 + \log(10^{-2}) = 12$$

- b) Si la solution de la base est trop diluée l'approximation $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ n'est plus vérifiée, on ne peut plus négliger les ions H₃O⁺ provenant de la dissociation de l'eau.

$$4, 5 \text{ et } 6 \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} + C \Rightarrow$$

$$[\text{OH}^-]^2 - C \times [\text{OH}^-] - K_e = 0 \Rightarrow$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 \times K_e}}{2} \Rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2K_e}{C + \sqrt{C^2 + 4 \times K_e}} \Rightarrow$$

Par conséquent :

$$pH = 14 - \log(2) + \log\left(\sqrt{C^2 + 4 \times K_e}\right)$$

Exemple :

Calculer le pH d'une solution de soude NaOH de concentration $C = 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$.

On sait que pour une base forte : $pH = 14 + \log(C)$

$$pH = 14 + \log(10^{-8}) = 6$$

Valeur absurde car le milieu est basique $pH > 7$. Donc on applique la deuxième formule :

$$pH = 14 - \log(2) + \log\left(\sqrt{C^2 + 4 \times K_e}\right)$$

$$pH = 14 - \log(2) + \log\left(\sqrt{(10^{-8})^2 + 4 \times 10^{-14}}\right) = 7,02$$

4°) pH des acides faibles

Exemple : (CH_3COOH , HCN , etc...)

Dans le cas d'une solution d'un acide faible AH , partiellement dissocié, on est en présence de deux équilibres simultanés :



A l'équilibre les espèces chimiques présentes en solution sont : AH , A^- , H_3O^+ et OH^-

L'équilibre de dissociation de l'acide est caractérisé par : $K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$ 7

★ Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C 8

★ Conservation de masse : $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C$ 9

★ Electroneutralité de la solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$ 10

Au total on a quatre (4) équations et quatre (4) inconnus.

$$\textcircled{7} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \quad \textcircled{11}$$

$$\textcircled{10} \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\textcircled{9} \text{ et } \textcircled{10} \Rightarrow [\text{AH}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

Reportée dans l'équation $\textcircled{11}$ on obtient l'équation générale :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{C - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]} \quad \textcircled{12}$$

A - Première approximation

Si la solution est suffisamment acide $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ on néglige la dissociation de l'eau. L'équation générale $\textcircled{12}$ devient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{C - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \times C = 0$$

Équation du second degré dont la solution est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C}}{2} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = \log 2 - \log \left(-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C} \right)$$

B - Deuxième approximation

Toujours dans le cadre de la première approximation c'est-à-dire : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$, il se peut que l'ionisation de l'acide AH soit très faible : $[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C$, ce qui revient à négliger les ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide AH.

$$\textcircled{11} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{C}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \times C$$

D'où la formule permettant le calcul de pH pour un acide faible moyennant les deux approximations précédentes.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log(C)) \quad \textcircled{13}$$

REMARQUE

Pour la 2^{ème} approximation, on l'estime généralement applicable lorsque l'on a :

$$\frac{[A^-]}{[AH]} \ll 0,1 \quad \text{ou} \quad \frac{[H_3O^+]}{C} \ll 0,1$$

Soit un pourcentage de dissociation < 10%

Exercice D'APPLICATION

Calculer le *pH* d'une solution 0,01 N d'acide monochloroacétique $ClCH_2COOH$ dont la constante d'acidité $K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$.

Un calcul approché par la formule : $[H_3O^+]^2 = K_a \times C \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C}$ nous donne :

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3} \times 10^{-2}} = 3,71 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Soit un : $pH = -\log([H_3O^+]) = 2,43$.

Vérification des approximations :

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C} \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{3,71 \times 10^{-3}} = 2,7 \times 10^{-12} \ll [H_3O^+]$$

La première approximation est vérifiée le milieu est acide.

$$\frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{3,71 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,371 \gg 0,1$$

La concentration en ion H_3O^+ étant supérieure à $\frac{C}{10}$.

Alors l'utilisation de l'approximation risque d'entraîner une erreur trop importante sur le *pH*, on utilisera donc la formule :

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times K_a \times C}}{2}$$

A. N. :

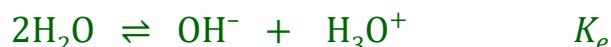
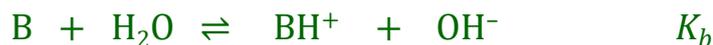
$$[H_3O^+] = \frac{-1,4 \times 10^{-3} + \sqrt{(1,4 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 1,4 \times 10^{-3} \times 10^{-2}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 3,11 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = 2,51$$

5°) pH des bases faibles

Exemple : (NH_3 , CN^- , etc...)

Les bases faibles sont **partiellement dissociées** en milieu aqueux on a **deux équilibres** :



A l'équilibre les espèces chimiques présentes en solution sont : B, BH⁺, H₃O⁺ et OH⁻

Le premier **équilibre** est caractérisé par la **constante de basicité** suivante :

$$K_b = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]} \quad (14)$$

★ Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C..... (8)

★ Conservation de masse : $[B] + [BH^+] = C$ (15)

★ Electroneutralité de la solution : $[OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+]$ (16)

Au total on a **quatre (4) équations** et quatre (4) inconnus.

$$(14) \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_b \times [B]}{[BH^+]} = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \quad (\text{équation } (8))$$

$$(16) \Rightarrow [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+] \quad (17)$$

$$(15) \text{ et } (17) \Rightarrow [B] = C - [OH^-] + [H_3O^+]$$

Reporté dans l'équation (14) on obtient :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_a} \times \frac{C - [OH^-] + [H_3O^+]}{[OH^-] - [H_3O^+]} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[OH^-] - [H_3O^+]}{C - [OH^-] + [H_3O^+]} \quad (18)$$

EQUATION GÉNÉRALE

A – Première approximation

La solution est suffisamment basique : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$.

L'équation générale (18) devient alors :

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[OH^-]}{C - [OH^-]}$$

$$\text{or } [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \times \frac{\frac{K_e}{[H_3O^+]}}{C - \frac{K_e}{[H_3O^+]}} \Rightarrow$$

$$C \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_e \times [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \times K_e = 0$$

Équation du **second degré** dont la **solution** est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 \times K_a \times K_e \times C}}{2C}$$

Finalement

$$pH = \log(2) + \log(C) - \log\left(K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 \times K_a \times K_e \times C}\right)$$

B – Deuxième approximation :

Si de plus on a une **base** dont l'**ionisation** est **très faible** on a :

$$[\text{BH}^+] \ll [\text{B}] \Rightarrow \begin{cases} [\text{OH}^-] \ll C \\ \frac{[\text{OH}^-]}{C} \ll 0,1 \end{cases}$$

Et l'équation générale¹⁸ devient alors :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{K_a \times K_e}{C \times [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_a \times K_e}{C}$$

D'où

$$pH = \frac{1}{2}pK_e + \frac{1}{2}(pK_a + \log(C))$$

Et par conséquent pH d'une base faible moyennant les deux approximations précédentes.

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log(C)) \quad \text{19}$$

EXERCICE D'APPLICATION

Quelle doit être la concentration d'une solution de méthylamine CH_3NH_2 pour que son **pH** soit égal à **12** ? On donne : $K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2) = 2.10^{-11}$

$$pH = 12 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

On va utiliser la relation approchée :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_a \times K_e}{C} \Rightarrow C = \frac{K_a \times K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

A. N. :

$$C = \frac{2.10^{-11} \times 10^{-14}}{(10^{-12})^2} = \frac{2.10^{-25}}{10^{-24}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

Vérification des approximations

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] \text{ et } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

A. N. :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{10^{-2}}{0,2} = 0,05 \ll 0,1$$

6°) pH d'une solution tampon

6.1) Définition

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

- ★ Lorsqu'on ajoute un acide ou une base.
- ★ Lorsqu'on effectue une dilution.

Ce sont des **solutions** formées d'un mélange, en **quantité voisine** soit :

- D'acide faible et de sa base conjuguée : $[\text{AH}] + [\text{A}^-]$
- De base faible et de son acide conjugué : $[\text{B}] + [\text{BH}^+]$

Le rôle des **solutions tampons** est particulièrement **important** dans les **milieux biologiques** où le **pH** doit être maintenu **constant**.

6.2) Préparation d'une solution tampon.

Une solution tampon est un mélange d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻ ; Le choix du couple acide base dépend du pH souhaité. On choisit un couple acide base dont le pK_a est proche du pH souhaité (moins d'une unité).

Trois méthodes :

- 1 - On mélange une solution **A** de l'acide faible AH et une solution **B** de la base faible A⁻.
- 2 - On mélange une solution **A** de l'acide faible AH et une solution **B** de base forte : on neutralise partiellement la solution de l'acide faible.
- 3 - On mélange une solution **B** de la base faible A⁻ et une solution **A** d'acide fort : on neutralise partiellement la solution de la base faible.

Dans tous les cas, la concentration C(AH) de l'acide faible et la concentration C(A⁻) de la base faible doivent être proches : C(AH) ≈ C(A⁻).



6.3) pH des solutions tampons :

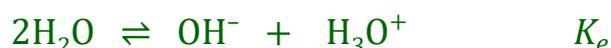
La solution comporte :

- ★ Un **acide AH** à la concentration C_A .
- ★ Sa **base conjuguée A^-** à la concentration C_B introduite sous forme de sel, $NaA(s)$.

Le sel est totalement dissocié en solution aqueuse.



En plus de la dissociation on a les équilibres suivants :



A l'équilibre les espèces chimiques présentes en solution sont : AH, A^-, H_3O^+, Na^+ et OH^-

★ L'équilibre de dissociation de l'acide est caractérisé par : $K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \dots 7$

★ Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ à $25^\circ C \dots 8$

★ Conservation de masse : $[AH] + [A^-] = C_A + C_B \dots 20$

★ Electroneutralité de la solution : $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [A^-] \dots 21$

Le sel étant totalement dissocié on a : $[Na^+] = C_B \dots 22$

Cinq (5) équations à cinq (5) inconnus.

$$7 \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \times \frac{[AH]}{[A^-]} \quad 23$$

$$21 \text{ et } 22 \Rightarrow [A^-] = C_B + [H_3O^+] + [OH^-]$$

$$21; 22 \text{ et } 20 \Rightarrow [AH] = C_A - [H_3O^+] + [OH^-]$$

Toutes ces expressions reportées dans l'équation 23 nous donnent :

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{C_A - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_B + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

Équation générale

Une équation du second degré en $[H_3O^+]$ qui permet alors de déterminer la concentration exacte en ion H_3O^+ .

APPROXIMATION :

Si la solution n'est pas trop diluée, on peut négliger les ions $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ devant C_A et C_B et l'équation générale devient alors :

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{C_A}{C_B}$$

D'où le pH d'une solution tampon quelconque :

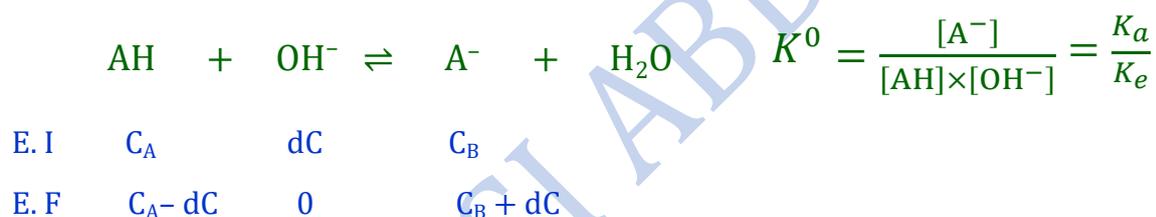
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{C_B}{C_A} \right)$$

24

6.4) Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon définit l'aptitude que possède une solution tampon à maintenir le pH constant. Soit une solution d'acide faible AH et de base faible A^- dont les concentrations apportées sont respectivement égales à C_A et C_B .

On ajoute une petite quantité de solution d'hydroxyde de sodium.



Le pH augmente : soit dpH sa variation. On définit le pouvoir tampon par :

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = - \frac{dC_A}{dpH}$$

- Un ajout de base (dC_B) provoque une faible augmentation de pH ($dpH > 0$).
- Un ajout d'acide (dC_A) provoque une faible diminution de pH ($dpH < 0$).

On peut démontrer que le pouvoir maximum d'une solution tampon correspond à des quantités équimolaires d'acide et de sa base conjuguée.

EXERCICE D'APPLICATION

On veut préparer une solution tampon de $pH = 7$. Quel couple acide - base conjuguée faut-il choisir ? On donne : $pK_{a_1}(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1$; $pK_{a_2}(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2$

$$pK_{a_3}(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,7 \text{ et } pK_{a_4}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$$

Il faut choisir un couple acide-base dont le pK_a est voisin du pH voulu.

Donc le couple : $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ convient bien car son $pK_a = 7,2$ voisin de 7.

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{C_B}{C_A} \right) \Leftrightarrow pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,63$$

7°) pH d'un ampholyte

Un **ampholyte** est une entité chimique qui peut jouer à la fois le rôle d'**acide** et de **base**.

Exemple : HCO_3^- ; HPO_4^{2-} et HS^- etc

En solution aqueuse on est en présence des **équilibres suivants** :



A l'équilibre, les espèces présentes en solution sont : AH ; AH_2^+ ; H_3O^+ ; A^- et OH^-

$$K_{a_2} = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

$$K_{b_1} = \frac{[\text{AH}_2^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{AH}]} \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

★ Conservation de masse : $C = [\text{AH}] + [\text{AH}_2^+] + [\text{A}^-] \dots \dots \textcircled{4}$

★ Electroneutralité de la solution : $[\text{AH}_2^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \dots \dots \textcircled{5}$

APPROXIMATION

Si on néglige $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ devant les autres concentrations :

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{AH}_2^+] \\ [\text{OH}^-] \ll [\text{A}^-] \end{cases}$$

$\textcircled{5}$ devient :

$$[\text{AH}_2^+] = [\text{A}^-] \dots \dots \dots \textcircled{6}$$

$$\frac{K_{a_2}}{K_{b_1}} = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_2^+] \times [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow \frac{K_{a_2} \times K_{a_1}}{K_e} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e} \Rightarrow$$

$$K_{a_2} \times K_{a_1} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}) \dots \dots \dots \textcircled{7}$$

Remarque

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

EXERCICE D'APPLICATION

Calculer le pH d'une solution de bicarbonate de sodium NaHCO_3 de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

On donne : $pK_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,2$; $pK_{a_2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,2$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) \dots \dots \dots \textcircled{7}$$

A. N. :

$$pH = \frac{1}{2}(6,2 + 10,2) = 8,2$$

Vérification des 2 approximations

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{OH}^-] \ll [\text{CO}_3^{2-}] \end{cases}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,2} = 6,3 \times 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-8,2}} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = K_{a_2} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

A. N. :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-10,2} \times \frac{10^{-2}}{10^{-8,2}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

D'où

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{OH}^-] \ll [\text{CO}_3^{2-}] \end{cases}$$

Par conséquent les 2 approximations sont vérifiées.

8°) pH des solutions salines.

8. 1) pH d'un sel d'acide fort et de base forte

Exemple : Neutralisation Acide fort HCl par une base forte NaOH :

La réaction de neutralisation est :



Les ions Na^+ et Cl^- présents dans la solution ne réagissent pas avec l'eau. Le pH reste donc celui de l'eau pure dû au seul équilibre de dissociation de l'eau.

$$pH = 7$$

8. 2) pH d'un sel d'acide fort et de base faible

Exemple : Neutralisation Acide fort HCl par une base faible NH₃ :

La réaction de neutralisation est :



Ce qui revient à la réaction de dissociation du sel NH₄Cl :



Ensuite les équilibres suivants :



s'établissent dans la solution, ce qui revient au calcul de pH d'un acide faible, déjà vu.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C)) \quad 13$$

Avec C : concentration molaire initiale de NH₄Cl.

EXERCICE D'APPLICATION :

Calculer le pH d'une solution 0,3 mol. L⁻¹ de Chlorure d'hydrazine N₂H₅Cl.

On donne K_a = 10⁻⁸.



$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C))$$

A. N. :

$$pH = \frac{1}{2}(8 - \log(0,3)) = 4,26$$

8. 3) pH d'un sel d'acide faible et de base forte

Exemple : Neutralisation Acide faible CH₃COOH par une base forte NaOH :

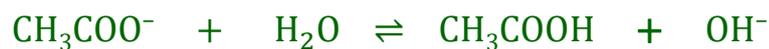
La réaction de neutralisation est :



Ce qui correspond à la réaction de dissociation du sel CH₃COONa dans l'eau :



Les équilibres en solution sont alors :



Ce qui revient au calcul de pH d'une base faible, déjà vu.

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log(C)) \quad 19$$

Avec C : concentration molaire initiale de CH_3COONa .

8. 4) pH d'un sel d'acide faible et de base faible

Exemple : Neutralisation Acide faible CH_3COOH par une base faible NH_3 :

La réaction de neutralisation est :



Ce qui correspond à la réaction de dissociation du sel $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ dans l'eau :



Ensuite les équilibres chimiques suivants :



s'établissent en solution. On montre que :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) \quad 7$$

7

B – pH des solutions aqueuses (méthode de la réaction prépondérante)

1) Définition

Une réaction est dite prépondérante (R.P.) lorsque les concentrations des espèces majoritaires ne dépendent que de l'avancement de cette réaction.

Les produits formés par la R.P. sont majoritaires par rapport aux produits des autres réactions dites secondaires.

En première approche, on admet que la constante de la R.P. est au moins 10^3 fois plus grande que toutes celles des réactions qui peuvent être envisagées entre les espèces présentes dans la solution sans oublier l'eau.

On calcule le pH en ne tenant compte que de la R.P. : à l'issue de ce calcul, il faut vérifier que les autres réactions sont effectivement négligeables.

2) Détermination de la R.P.

Reporter sur un axe vertical des pK_a tous les couples acide-base présents dans le système sans oublier les couples de l'eau.

Souligner à l'intérieur de chaque couple les espèces initialement présentes : **ne pas souligner** H_3O^+ et OH^- s'ils proviennent uniquement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Double souligner l'acide le plus fort (le donneur le plus fort) et la base la plus forte (accepteur le plus fort). La R.P. fait généralement intervenir l'acide et la base les plus forts.

Ecrire les équations des différentes réactions acide base possibles et calculer la valeur de leur constante K^0 .

En déduire la R.P.

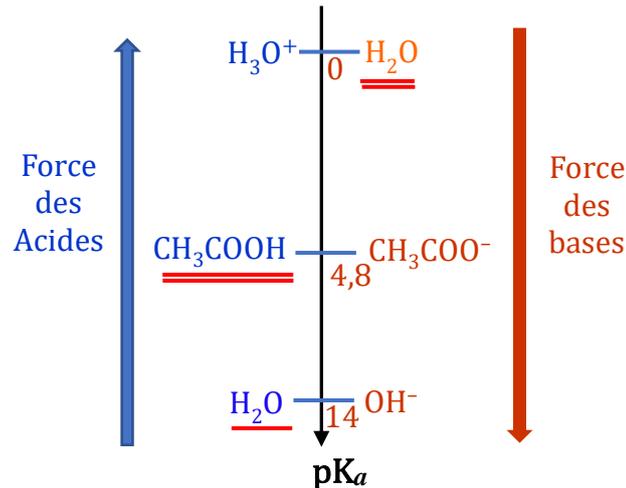
Deux cas possibles :

- Le système obtenu est stable : aucune des réactions dont la R.P. n'est quantitative : on calcule le pH.
- La R.P. est quantitative (ex : réaction acide faible base forte : $K^0 > 10^3$) : on écrit le bilan de matière de cette réaction en la supposant totale et on recherche la R.P. du nouveau système obtenu.

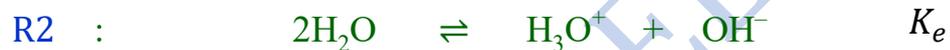
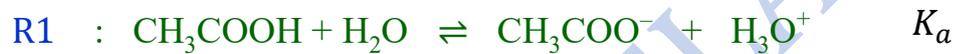
3) Exemple

Solution d'acide éthanoïque avec $C_0 = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$: $pK_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Recherche R.P. :



Réactions :



Constantes :

$$K_1 = K_a = 1,58 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = K_e = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

Conclusion : la R.P. est : **R1** et le système est stable.

Calcul du pH : on écrit le bilan d'équilibre de la R.P.



E.I.(mol/L)	C_0	0	0
-------------	-------	---	---

éq. (mol/L)	$C_0 - x$	x	x ou h
-------------	-----------	-----	------------

Remarque : les ions oxonium provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés

$$K^0 = K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{Soit encore : } K^0 = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

Approximation ? La R.P. est très peu avancée donc on peut supposer $x \ll C_0$ d'où

$C_0 - x \approx C_0$ soit :

$$K^0 = K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0}$$

Question :

Cette approximation est l'une de celles qui ont été évoquées dans le paragraphe 2. Laquelle ?

$$K_a \approx \frac{x^2}{C_0} \text{ d'où } x^2 \approx K_a \times C_0 \text{ soit } x \approx \sqrt{K_a \times C_0}$$

$$x = [H_3O^+] \text{ d'où } pH = -\log[H_3O^+] = -\log(K_a \times C_0)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{soit } pH = -\frac{1}{2} \log(K_a \times C_0) = -\frac{1}{2} \log(K_a) - \frac{1}{2} \log(C_0) \Rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log(C_0))$$

Formule dite des acides faibles.

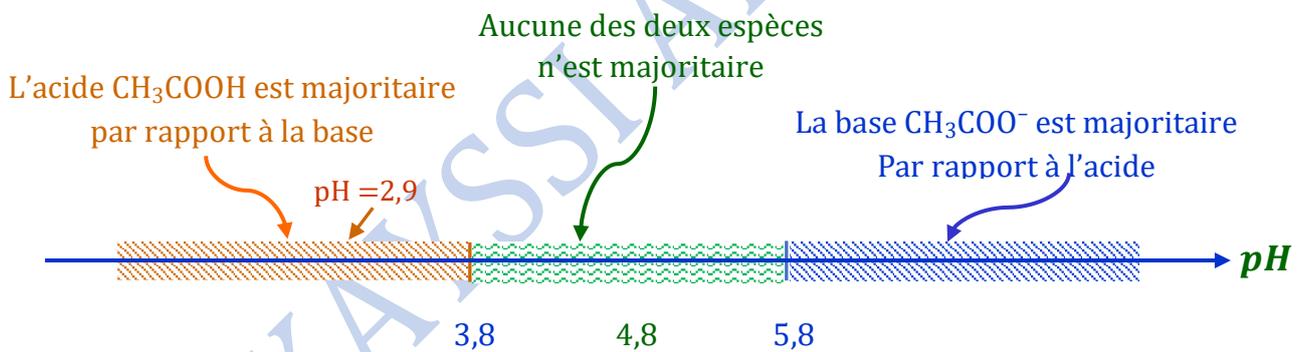
A.N. : $pH = 2,9$

Validité de ce résultat ?

$x \ll C_0$? soit encore $[CH_3COO^-] \ll [CH_3COOH]$? oui car $pH = 2,9$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau R2 est-elle négligeable ?

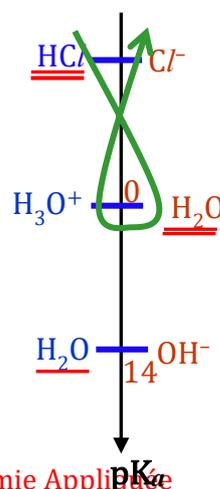
Oui car $pH \ll 6,5$, donc OH^- produit par R2 est bien minoritaire par rapport aux produits de la R.P.



4) pH d'une solution d'un acide fort : ex HCl

Soit une solution d'acide chlorhydrique à la concentration apportée C.

Recherche de la Réaction Prépondérante (R. P.) :



Réactions :

Conclusion : la R.P. est : **R1** et le système est stable.

Calcul du pH : la R.P. étant **totale** alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$

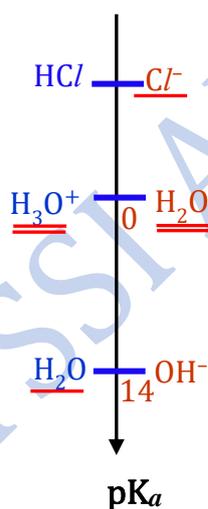
$$pH = -\log(C)$$

Formule dite des acides forts

Validité du résultat ?

Le résultat est valide si les produits de la réaction secondaire sont minoritaires par rapport aux produits de la R.P. donc si $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ soit $pH < 6,5$

Remarque : la R.P. est totale mais le système obtenu après cette réaction est stable



La R.P. est ?

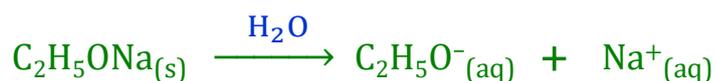


avec $K^0 = 1$

5) pH d'une solution d'une base forte.

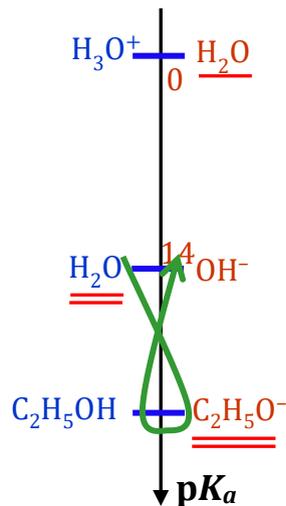
Soit une solution d'éthanolate de sodium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ à la concentration apportée C.

Réaction de dissolution :



La dissolution est totale car l'électrolyte est fort.

Recherche de la Réaction Prépondérante (R. P.) :



Réactions :

Conclusion : la R.P. est : **R1** et le système est stable.Calcul du pH : la R.P. étant totale alors $[\text{OH}^-] = C$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow \text{pH} = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{OH}^-]}\right)$$

D'où :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log(C) = 14 + \log(C)$$

Formule dite des bases fortes.

Validité du résultat ?

Le résultat est valide si les produits de la réaction secondaire sont minoritaires par rapport aux produits de la R.P. donc si $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ soit $\text{pH} > 7,5$.

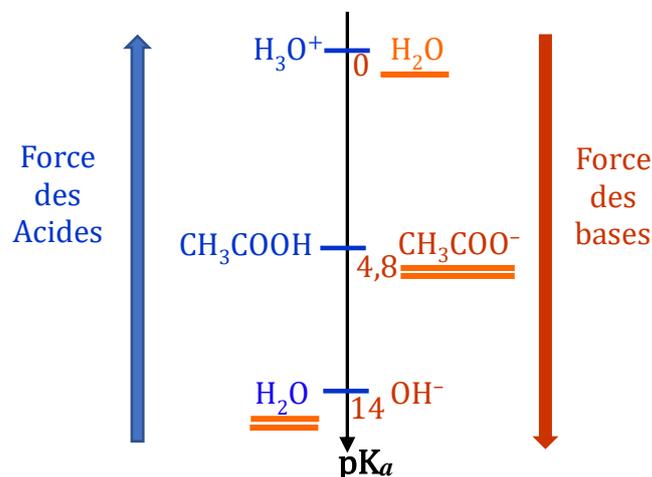
6) pH d'une solution d'une base faible.

Soit une solution d'éthanoate de sodium, CH_3COONa .

Réaction de dissolution :



Recherche de la Réaction Prépondérante (R. P.) :



Réactions :



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Leftrightarrow K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Leftrightarrow K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a} = 6,31.10^{-10}$$

Conclusion : la R.P. est : **R1** et le système est stable.

Calcul du pH : on écrit le bilan d'équilibre de la R.P.



E.I. (mol. L ⁻¹)	C ₀	0	0
éq. (mol. L ⁻¹)	C ₀ - x	x	x ou ω

Remarque : les ions hydroxyde provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \text{ Soit encore : } K_b = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

Approximation ? La R.P. est très peu avancée donc on peut supposer $x \ll C_0$ d'où

$C_0 - x \approx C_0$ soit :

$$K_b = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0}$$

Question : cette approximation est l'une de celles qui ont été évoquées dans le paragraphe 2. Laquelle ?

$$K_b \approx \frac{x^2}{C_0} \text{ d'où } x^2 \approx K_b \times C_0 \text{ soit } x \approx \sqrt{K_b \times C_0}$$

$$x = [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{x} \text{ d'où } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{\sqrt{K_b \times C_0}}$$

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_e}{K_a} \times C_0}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a \times K_e}{C_0}}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{K_a \times K_e}{C_0}\right)^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}\log(K_a) - \frac{1}{2}\log(K_e) + \frac{1}{2}\log C_0$$

$$\text{soit } pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log(C_0))$$

$$\text{soit } pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log(C_0)) \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Formule dite des bases faibles.

A.N. : avec $C_0 = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$; $pH = 8,9$

Validité de ce résultat ?

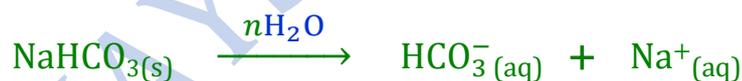
$x \ll C_0$? soit encore $[CH_3COOH] \ll [CH_3COO^-]$? oui , car $pH > 5,8$ ($pH > pK_a + 1$) : la base est donc majoritaire par rapport à l'acide. L'autoprotolyse de l'eau est aussi négligeable car $pH > 7,5$. Les ions oxonium (produits uniquement par l'autoprotolyse de l'eau) sont donc minoritaires par rapport aux ions hydroxyde.

7) pH d'une solution d'un ampholyte.

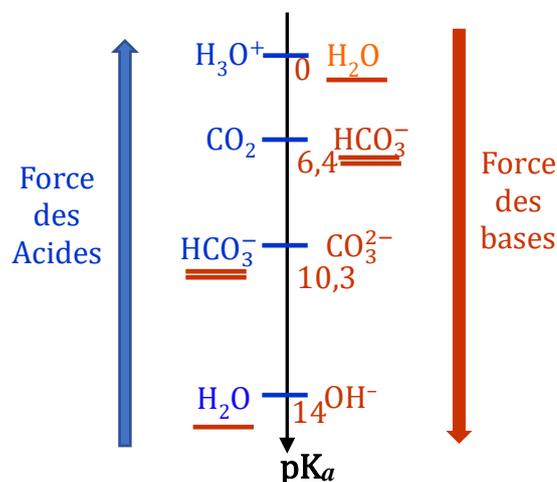
Soit une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à la concentration apportée $C_0 = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$

Données : CO_2/HCO_3^- ; $pK_{a1} = 6,4$; HCO_3^-/CO_3^{2-} ; $pK_{a2} = 10,3$

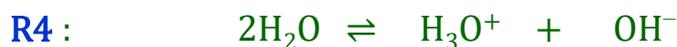
Réaction de dissolution :



Recherche de la Réaction Prépondérante (R. P.) :



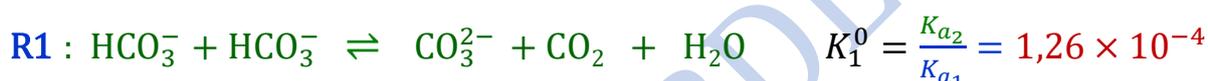
Réactions :



Les constantes

$$K_1^0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_1^0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 1,26 \times 10^{-4}$$



$$K_3^0 = K_{b1} = \frac{K_e}{K_{a1}} = 2,51 \times 10^{-8}$$



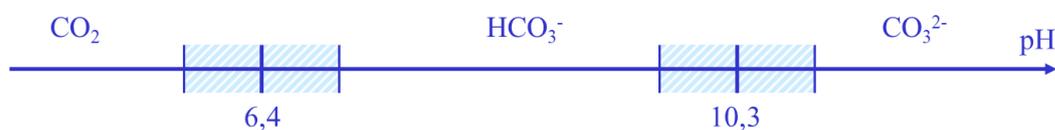
$$K_2^0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a2} = 5,01 \times 10^{-11}$$

$$K_3^0 = \frac{[\text{CO}_2] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{CO}_2] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_3^0 = \frac{[\text{CO}_2] \times [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_{a1}} = 2,51 \times 10^{-8}$$

Conclusion : La R.P. est R1 et elle est peu avancée : *le système est stable*

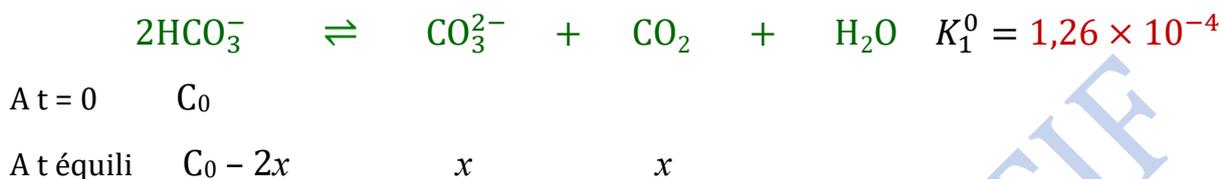
Diagramme de prédominance :



Question : dans quel intervalle de valeurs de pH doit se trouver le pH de la solution ?

Il doit être compris entre 7,4 et 9,3 : la R.P. est peu avancée. HCO_3^- doit donc rester l'espèce majoritaire.

Calcul : on écrit le bilan d'équilibre de la R.P.



$$K_1^0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{HCO}_3^-]} = \frac{x^2}{(C_0 - 2x)^2}$$

Hypothèse : la R.P. est peu avancée : $K_1^0 \ll 1$ donc $x \ll C_0$

Soit encore CO_3^{2-} et CO_2 sont supposés minoritaires par rapport à HCO_3^-

$$C_0 - 2x \approx C_0 \Rightarrow K_1^0 = \frac{x^2}{C_0^2} \Rightarrow x^2 = K_1^0 \times C_0^2 \Rightarrow x = \sqrt{K_1^0 \times C_0^2}$$

$$x = \sqrt{K_1^0 \times C_0}$$

A. N. : $x = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

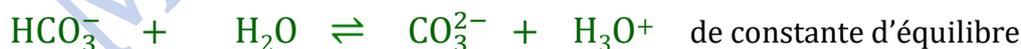
Remarque : x est bien négligeable par rapport à C_0 : $\frac{C_0}{x} = 893 \gg 10$

Calcul de pH :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2] = x = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_0 - 2x = 9,78 \cdot 10^{-2} \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ces trois espèces participent aux équilibres :



$$K_{a_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad \text{et} \quad K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

La concentration des ions oxonium est contrôlée par ces équilibres.

Cette concentration peut être calculée à partir de l'une ou l'autre de ces constantes :

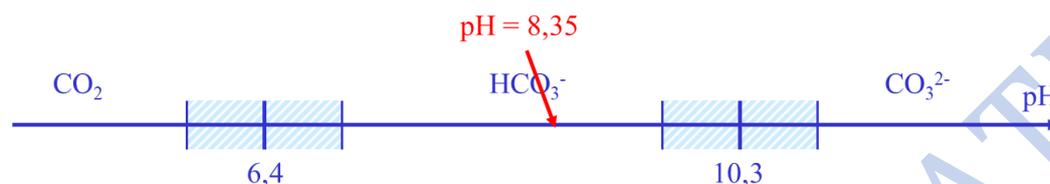
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a_1} \times [\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a_2} \times [[\text{HCO}_3^-]]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

A. N. : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 8,35$

Validité des approximations :

L'approximation $x \ll C_0$ a déjà été vérifiée.

Question : quel autre élément confirme la validité de cette approximation ?



Question : les autres réactions sont-elles négligeables ?

Elles sont négligeables si les produits qu'elles forment sont minoritaires par rapport aux produits de la R.P.



Cela revient à vérifier que H_3O^+ et OH^- sont minoritaires par rapport à CO_3^{2-} et CO_2 .

Question : de R2, R3 et R4 laquelle de ces réactions peut poser un problème ?

Le pH étant basique, seule R3 peut poser problème.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2] = x = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,2 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conclusion : toutes les réactions secondaires sont négligeables.

Formule dite des ampholytes :

On a montré :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2] = x = \sqrt{K_1^0 \times C_0}$$

$$\text{Or } K_1^0 = \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} \text{ d'où } [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2] = x = \sqrt{\frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}} \times C_0$$

Or

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a_1} \times [\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a_1} \times \sqrt{\frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}} \times C_0}{C_0} = \sqrt{K_{a_1} \times K_{a_2}} = (K_{a_1} \times K_{a_2})^{\frac{1}{2}}$$

D'où :

$$\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = \frac{1}{2} \log(K_{a_1}) + \frac{1}{2} \log(K_{a_2}) \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(K_{a_1}) - \frac{1}{2} \log(K_{a_2}) \Rightarrow$$

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2})}$$

8) Mélange acide faible base faible.

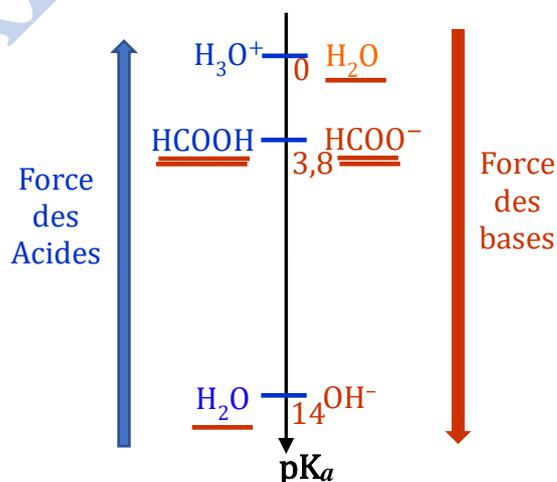
Soit une solution contenant de l'acide méthanoïque et du méthanoate de sodium aux concentrations apportées respectivement égales à C_1 et C_2 .

Donnée : $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^- : \text{p}K_a = 3,8$

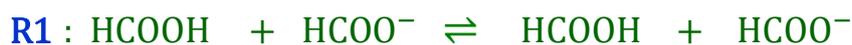
Réaction de dissolution :



Recherche de la Réaction Prépondérante (R. P.) :



Réactions :



Les constantes

$$K_1^0 = \frac{[\text{HCOOH}] \times [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}] \times [\text{HCOO}^-]} = 1$$

$$K_2^0 = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = K_a = 1,6 \times 10^{-4}$$

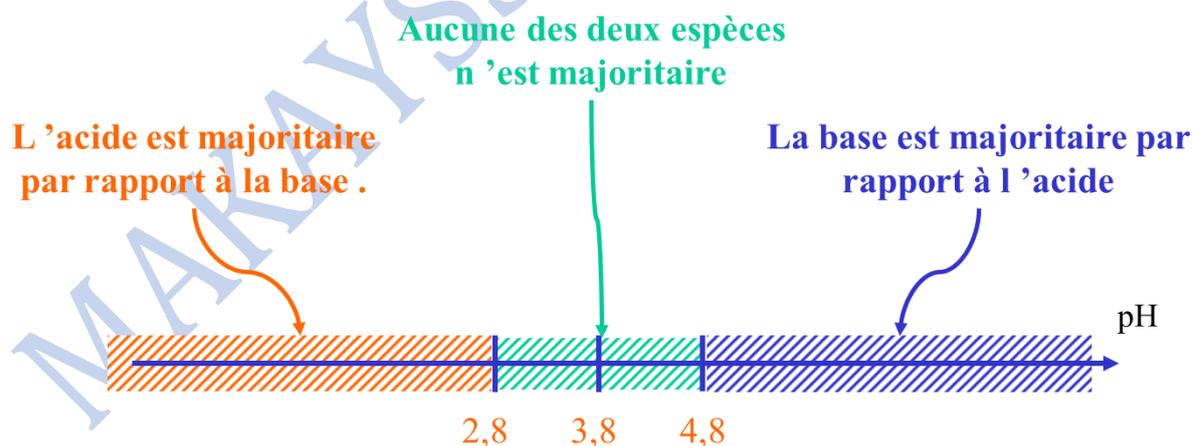
$$K_3^0 = \frac{[\text{HCOOH}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{[\text{HCOOH}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_3^0 = \frac{K_e}{K_a} = 6,3 \times 10^{-11}$$

$$K_4^0 = K_e = 1,0 \times 10^{-14}$$

Conclusion : La Réaction prépondérante est R1.

Diagramme de prédominance :



Question : à quel intervalle de valeurs du pH doit appartenir le pH de cette solution ?

La R.P. est R1 qui ne modifie pas les concentrations initiales : les réactions secondaires ont des constantes faibles : le pH doit être compris entre 2,8 et 4,8.

Calcul : $C_1 = C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

La R.P. est R1 qui ne modifie pas les concentrations initiales. Si les constantes K_a et K_b très inférieures à 1 : les concentrations de l'acide faible et de la base faible demeurent inchangées.

pH ? La concentration des ions oxonium est contrôlée par l'équilibre :



$$K_2^0 = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_2^0 \times \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]}$$

D'où

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(K_2^0) - \log\left(\frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]}\right)$$

soit

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}\right)$$

A. N. : $\text{pH} = 3,8$

Question : des deux réactions secondaires R2 et R3, laquelle peut poser problème ?

Celle qui a la constante la plus élevée, c'est à dire R2.

Question : comment vérifier que cette réaction est négligeable ?

Une réaction secondaire est négligeable si les produits qu'elle forme sont minoritaires par rapport aux produits de la R.P.

Ici, cela revient à vérifier que les ions oxonium sont minoritaires par rapport à l'acide méthanoïque et aux ions méthanoate.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,8} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

Soit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HCOOH}] \text{ et } [\text{HCOO}^-]$$

Application : Calculer pH pour $C_1 = C_2 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

9) Application : R.P. quantitative.

Solution A : acide méthanoïque de concentration $C_A = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$

Solution B : hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$

On mélange un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de solution A et un volume $V_B = 10,0 \text{ mL}$ de solution B. Calculer le pH de la solution obtenue.

Donnée : $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^- : \text{p}K_a = 3,8.$

Réaction de dissolution de NaOH :



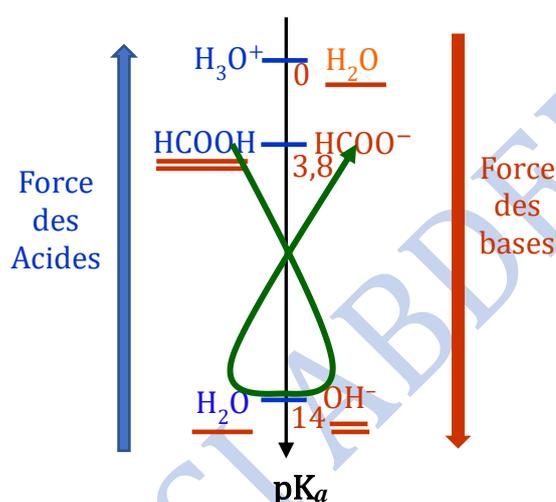
L'acide méthanoïque est un acide faible.

Calcul des concentrations apportées dans le mélange :

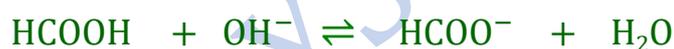
$$C'_A = \frac{C_A \times V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,100 \times 20,0}{20,0 + 10,0} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C'_B = \frac{C_B \times V_B}{V_A + V_B} = \frac{0,100 \times 10,0}{20,0 + 10,0} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Recherche de la Réaction Prépondérante (R. P.) :



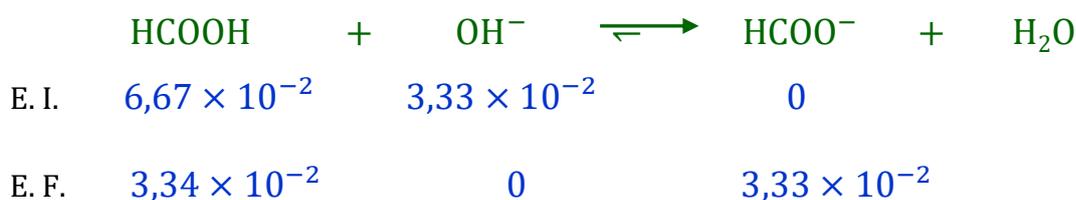
On a un équilibre en faveur des produits (gamma)



$$K^0 = \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}] \times [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}] \times [\text{OH}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

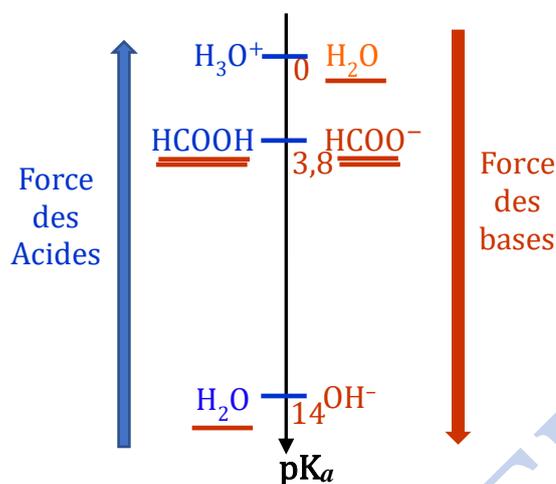
$$K^0 = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}] \times [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_e} = 1,6 \times 10^{10}$$

$K^0 > 10^4$. La réaction est quantitative, on écrit son bilan de matière.



Recherche R.P. sur le nouveau système :

On a une solution de l'acide faible HCOOH et de sa base faible conjuguée HCOO⁻, solution dite ? **solution tampon**



Réactions :



Parmi ces trois réactions, laquelle doit éventuellement être prise en compte ?

$$\text{R2 : } K_2^0 = \frac{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = K_a = 1,6 \times 10^{-4} \text{ et } K_3^0 = K_b = \frac{K_e}{K_a} = 6,3 \times 10^{-11}$$

Calcul du pH : **hypothèse ?** les réactions secondaires et surtout **R2** sont négligeables.

Conséquence ?

La composition du système n'est pas modifiée ou les concentrations de l'acide et de la base restent inchangées.

Formule ?

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \right)$$

A. N. pH = 3,8

Validité de ce résultat ?

Il est cohérent avec la composition du système ($[\text{HCOOH}] \approx [\text{HCOO}^-]$) puisque : pH est compris entre 2,8 et 4,8.

R2 négligeable ? R2 est négligeable si les produits qu'elle forme sont minoritaires par rapport aux produits de la R.P.

Comment le vérifier ? En comparant $[H_3O^+]$ à $[HCOOH]$ et $[HCOO^-]$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,58 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

Conclusion

Le résultat est valide puisque les ions oxonium sont minoritaires par rapport à HCOOH et HCOO⁻.

C – Dosages Acido-Basiques

1) Dosage d'un acide ou d'une base

1.1) Définition

Doser une solution d'un acide (ou d'une base) consiste à déterminer la concentration apportée d'acide ou de base dans cette solution.

1.2) Équivalence acido-basique

Soit le dosage d'un monoacide AH par une solution d'hydroxyde de sodium, l'équation de la réaction de dosage s'écrit :



$$K^0 = \frac{[A^-]}{[AH] \times [OH^-]} = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH] \times [OH^-] \times [H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_e}$$

A l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde introduite est égale à la quantité totale de protons libérés ou libérables par l'acide :

$$n_{\text{éq}}(OH^-) = n_0(AH)$$

2) Dosage acide fort base forte.

2.1) Présentation.

Bécher : acide chlorhydrique : $C_A = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$; $V_A = 10,0 \text{ mL}$.

Burette : hydroxyde de sodium : $C_B = 0,100 \text{ mol. L}^{-1}$; $V_B = 15,0 \text{ mL}$.

Question 1 : écrire l'équation de la réaction de dosage ; exprimer puis calculer sa constante d'équilibre.



$$K^0 = \frac{1}{[\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_e} = 1,0 \times 10^{14}, \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

Question 2 : calculer le volume équivalent $V_{\text{éq}}$.

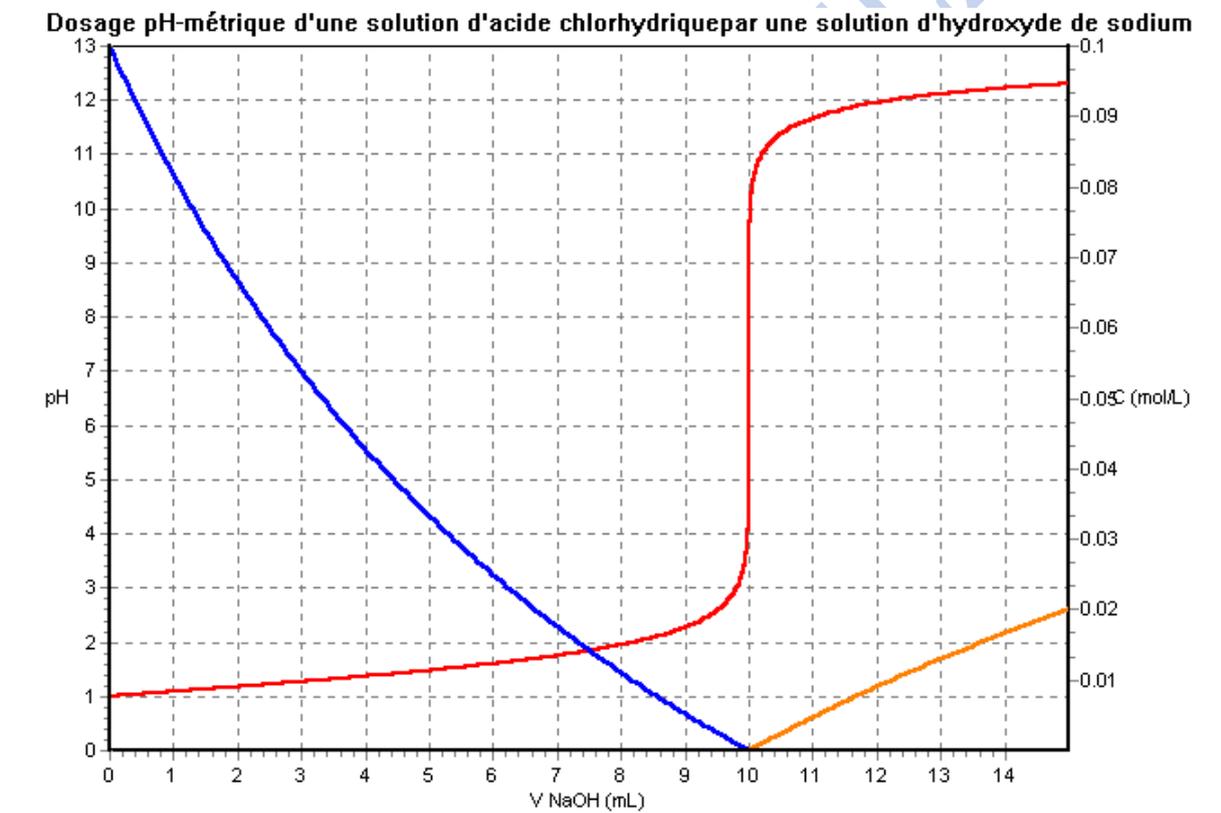
À l'équivalence :

$$n_{\text{éq}}(\text{OH}^-) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) \Leftrightarrow C_B V_{\text{éq}} = C_A V_A$$

D'où

$$V_A = \frac{C_B V_{\text{éq}}}{C_A} = 10 \text{ mL}$$

2.2) Courbe (figure 1).



— $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$
 — C_{OH^-}
 — pH

Objectif : justifier les valeurs de pH et des concentrations lues sur ce graphique

Exemple : pour $V_{\text{NaOH}} = 5,0 \text{ mL}$, on relève $\text{pH} = 1,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,30 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] = 3,02 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$

Méthode : Cela revient à calculer le pH (et la composition) de la solution résultant d'un mélange (ici 10,0 mL d'acide chlorhydrique et 5,0 mL d'hydroxyde de sodium).

Calculer les concentrations apportées en tenant compte de la dilution du mélange.

On a une réaction prépondérante qui est **la réaction de dosage** : elle peut être considérée comme **quantitative**.

On écrit son bilan de matière.

On détermine le pH et la composition du nouveau système obtenu.

Calcul des concentrations apportées :

$$\text{Acide chlorhydrique : } C_{A'} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{0,1 \times 10}{10 + 5} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Hydroxyde de sodium : } C_{B'} = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{0,1 \times 5}{10 + 5} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Réaction prépondérante :



$$\text{E. I.} \quad C_{A'} \quad C_{B'}$$

$$\text{E. F.} \quad C_{A'} - C_{B'} = 3,33 \times 10^{-2} \quad \varepsilon$$

Calcul :

Le système obtenu à l'issue de la R.P. est stable.

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 1,5$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,99 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

Application : pour $V_{\text{NaOH}} = 12,0 \text{ mL}$, on relève $\text{pH} = 12,0 \Rightarrow$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,30 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{OH}^-] = 3,02 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

Justifier ces valeurs.

3) Dosage acide faible et base forte.

3.1) Présentation.

Bécher : acide éthanoïque : $C_A = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_A = 10,0 \text{ mL}$.

Burette : hydroxyde de sodium : $C_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; $V_B = 15,0 \text{ mL}$.

Question 1 : écrire l'équation de la réaction de dosage ; exprimer puis calculer sa constante d'équilibre $\text{p}K_a = 4,8$.



$$K^0 = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_e} = 1,6 \times 10^9$$

Question 2 : calculer le volume équivalent V_{eq} .

À l'équivalence :

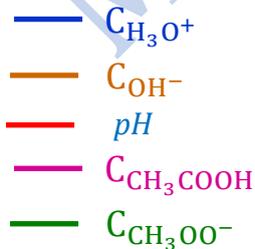
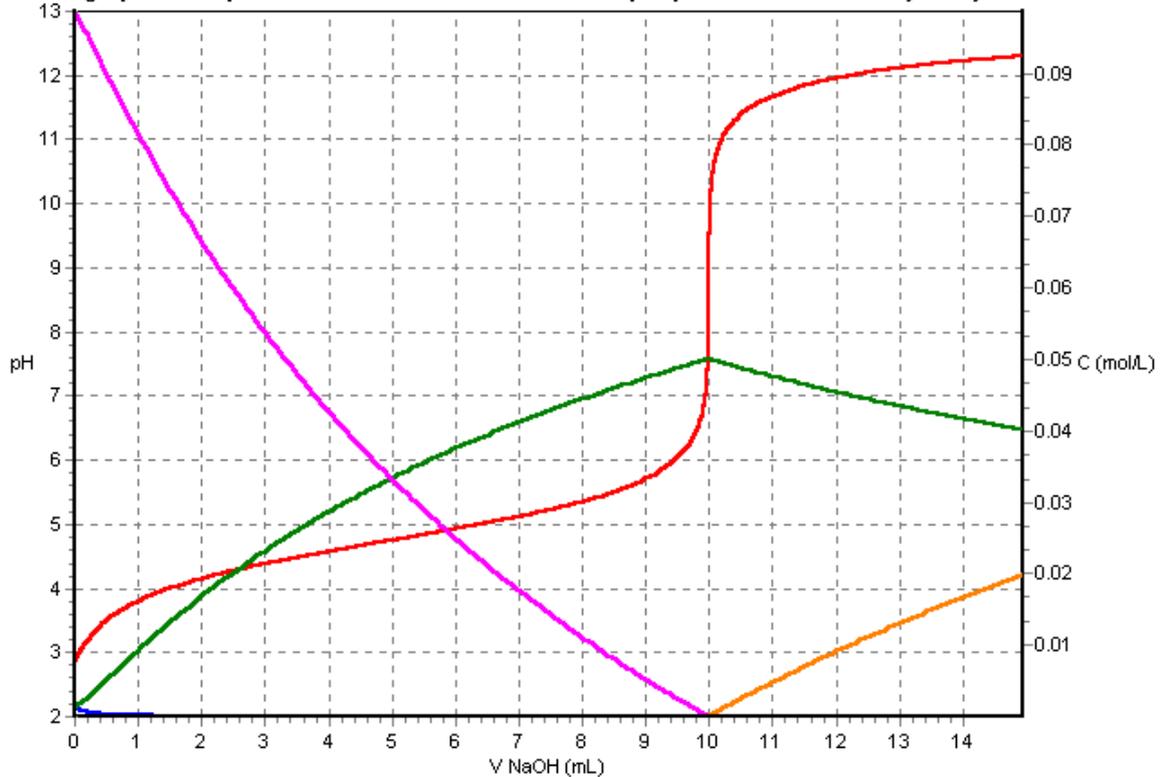
$$n_{\text{eq}}(\text{OH}^-) = n_0(\text{AH}) \Leftrightarrow C_B V_{\text{eq}} = C_A V_A$$

D'où

$$V_A = \frac{C_B V_{\text{eq}}}{C_A} = 10,0 \text{ mL}$$

3.2) Courbe (figure 2).

Dosage pH-métrique d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium



Question : pour $V_{\text{NaOH}} = 4,0 \text{ mL}$, on prélève : $\text{pH} = 4,6$ $C_{\text{AH}} = 4,30 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et $C_{\text{A}^-} = 2,85 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$. Justifier ces valeurs.

Ecrire le bilan de matière de la réaction de dosage en exprimant les quantités de matière.

Bilan de la réaction prépondérante :



E. I. $C_A V_A \quad C_B V_B \quad -$

E. F. $C_A V_A - C_B V_B \quad \varepsilon \times V_t \quad C_B V_B$

Type de la solution obtenue ?

C'est un mélange de l'acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻, avec :

$$[\text{AH}] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} = 4,29 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Réaction prépondérante ?



Hypothèse ?

Les réactions secondaires et en particulier, la réaction de l'acide avec l'eau $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ sont négligeables.

pH ?

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{C_B \times V_B}{C_A \times V_A - C_B \times V_B} \right)$$

Or $C_A \times V_A = C_B \times V_{\text{éq}}$ d'où

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{C_B \times V_B}{C_B \times V_{\text{éq}} - C_B \times V_B} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{V_B}{V_{\text{éq}} - V_B} \right)$$

Formule d'Henderson

A. N. : pH = 4,6

Application

V_B (mL)	pH	$[\text{AH}]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{A}^-]$ (mol.L ⁻¹)
5	4,8	$3,33 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-2}$
10	8,75	ε	$5,00 \times 10^{-2}$
12	12	ε	$4,54 \times 10^{-2}$