

CHAPITRE 2

ÉQUILIBRES ACIDO - BASIQUES EN SOLUTIONS AQUEUSES

A/ LES SOLUTIONS AQUEUSES

I- THÉORIES SUR LES ACIDES ET LES BASES

❑ Théorie d'Arrhenius - Ostwald

Selon cette première théorie historique (1880) due essentiellement à Arrhénius (prix Nobel de chimie 1903) un acide est une substance contenant des atomes d'Hydrogène qui par dissociation dans l'eau vont se transformer en ions Hydrogène H^+ (c'est à dire en protons).

Une base est une substance qui par dissociation dans l'eau libérera des ions hydroxyde OH^- .

Cette théorie n'est pas assez générale, en effet tous les acides ne contiennent pas d'atomes d'Hydrogène et toutes les bases ne contiennent pas le groupement Hydroxyle OH .

D'autre part, cette théorie n'est applicable qu'aux seules solutions aqueuses.

❑ **Théorie de Brønsted - Lowry (1923)**

Dans cette théorie beaucoup plus satisfaisante que la précédente, les acides sont des substances capables de donner des protons et les bases des substances capables d'accepter des protons.

Elle s'applique aux milieux non aqueux contrairement à la précédente et explique la basicité de substances ne contenant pas le groupement Hydroxyle.

Un défaut subsiste néanmoins: les acides de Bronsted doivent toujours posséder des atomes d'Hydrogène.

C'est cette théorie que nous utiliserons essentiellement par la suite car elle permet d'expliquer simplement la majorité des faits chimiques étudiés ici.

❑ Théorie de Lewis

Cette théorie est beaucoup plus générale que les précédentes.

Un acide de Lewis est une substance qui possède une lacune électronique et une base une substance possédant un doublet électronique libre.

Cette théorie explique en particulier l'acidité de substances ne possédant pas d'atomes d'Hydrogène.

Elle est néanmoins « trop générale » et s'applique à des réactions qui n'ont souvent que peu de rapports avec les réactions acido-basiques au sens courant du terme.

II- DÉFINITIONS DES ACIDES ET DES BASES

1) DÉFINITION D'ARRHENIUS

- Un acide est une substance pouvant libérer des ions H^+ .



- Une base est une substance pouvant libérer des ions OH^- .



Cette théorie ne permet pas d'expliquer pourquoi NH_3 dans l'eau est basique alors qu'elle ne contient pas de groupe OH^- .

Elle est donc généralisée par **BRONSTED**.

2) DÉFINITION SELON BRØNSTED - LOWRY

En 1923, Bronsted (chimiste Danois) et Lowry (chimiste anglais) proposent la définition suivante :

- Un acide est une espèce chimique, molécule ou ion, qui peut **céder** un ou plusieurs protons H^+ .

Exemples : HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , H_3PO_4 , H_2O

- Une base est une espèce qui **capte** le ou les protons cédés.

Exemples : $NaOH$, CH_3COO^- , NH_3 , H_2O

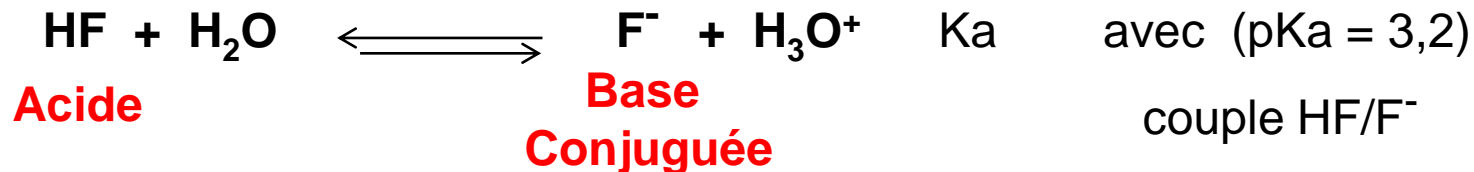
Donc :

Acide: donneur de protons
Base: accepteur de protons

III- CARACTÉRISTIQUES DES ACIDES ET DES BASES EN SOLUTION

1) DISSOCIATION

- Dissociation d'un acide faible : exemple **HF**



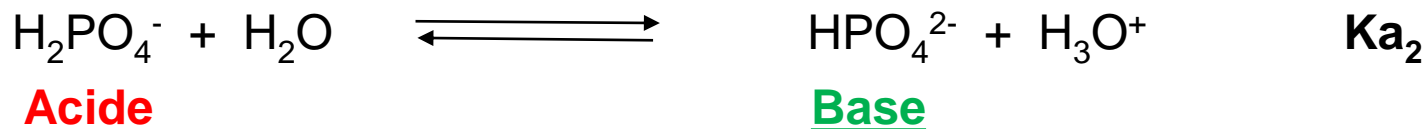
Acide

Base Conjuguée

- Dissociation d'un triacide : exemple H_3PO_4



Base



Acide

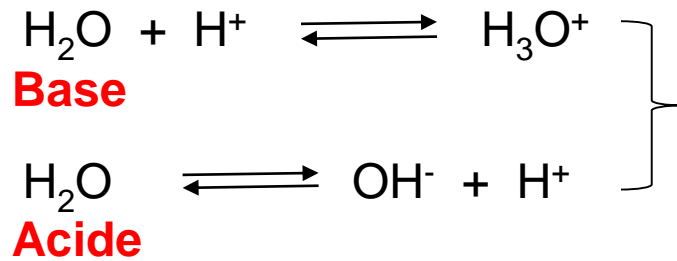
Base



Acide

Certains composés, sont à la fois acide et basique. Ce sont des ***amphotères*** ou ***ampholytes*** (exemples : H_2PO_4^- et HPO_4^{2-})

➤ Cas particulier de l'eau

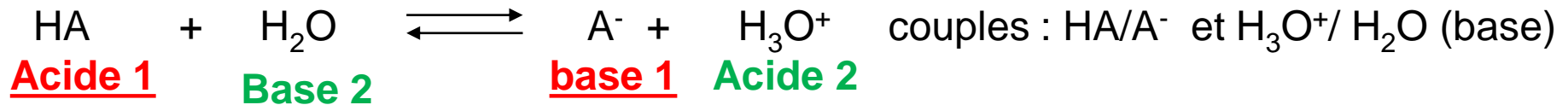


l'eau est aussi un ***amphotère***

L'eau peut jouer le rôle d'un acide (couple $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$) ou d'une base (couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$)

2) COUPLES ACIDES BASES CONJUGUÉS

A tout acide correspond une base conjuguée et à toute base correspond un acide conjugué.



l'eau joue le rôle d'une base vis-à-vis d'un acide et le rôle d'acide vis-à-vis des bases :



Le proton H^+ n'existe pas à l'état libre dans l'eau ou dans d'autres solvants, il n'est qu'échangé.

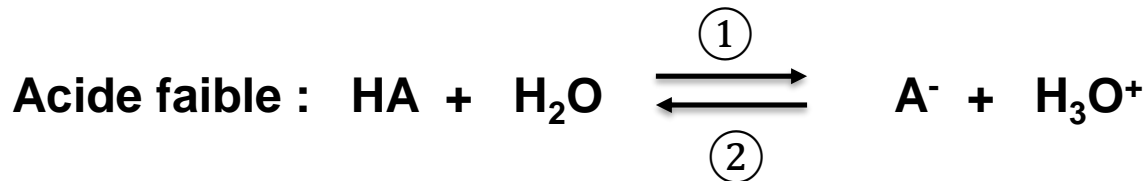
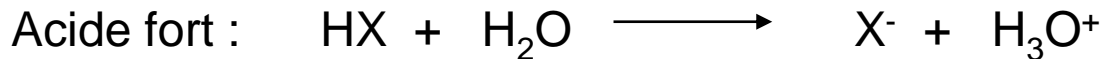
Un acide ne peut céder un proton que s'il y'a une base qui le capte et réciproquement.

IV- ETUDE DES ÉQUILIBRES DE DISSOCIATION

1°) FORCES DES ACIDES ET DES BASES

But \longrightarrow **Classement acides, bases - forts et faibles** \longrightarrow **échelle de pKa**

- Un acide est d'autant plus fort s'il cède facilement ses protons.
- Une base " " " forte s'elle capte " des protons.
- Les **acides** (et **bases**) **forts** sont **totalement dissociés** alors que **les faibles** ne le sont que **partiellement** et donnent lieu à des équilibres.



$$K_c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

H_2O est en excès : $[\text{H}_2\text{O}] = \text{Cte} = \frac{m}{\text{M.V}} = \frac{1000}{18 \times 1} = 55,5 \text{ M}$

Nous posons par définition $K_a = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$: **constante d'acidité**

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

Les valeurs de K_a sont souvent faibles \Rightarrow on utilise **$pK_a = -\log K_a$**

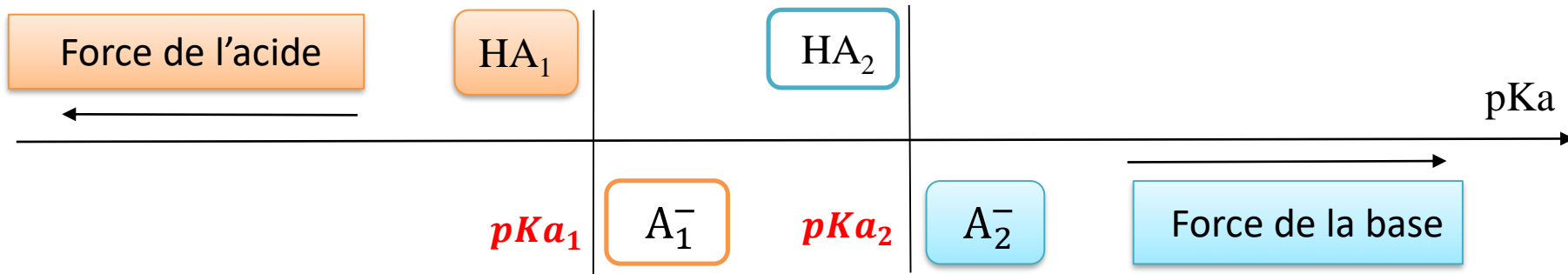
K_a ne dépend que de **la température**.

Plus l'acide HA est fort \Rightarrow L'équilibre est déplacé dans le sens direct
(car $[A^-]$ et $[H_3O^+]$ \nearrow)

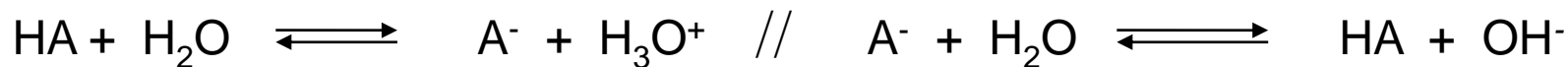
$\Rightarrow K_a$ est grand

\Rightarrow **pK_a est petit**

Plus l'acide est fort plus la base conjuguée est faible



2°) RELATION ENTRE ACIDE ET SA BASE CONJUGUÉE HA/A⁻



Constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\cancel{\text{A}^-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\cancel{\text{HA}}]}$$

Constante de basicité :

$$K_b = \frac{[\cancel{\text{HA}}] [\cancel{\text{OH}^-}]}{[\cancel{\text{A}^-}]}$$

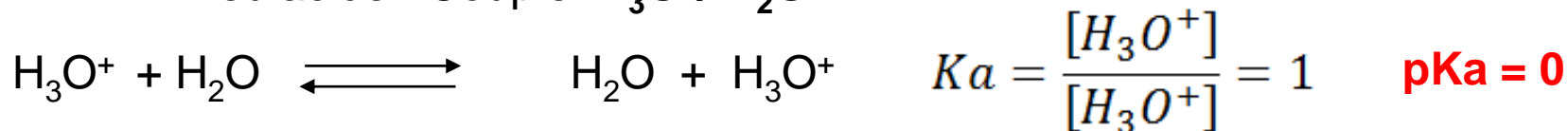
$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$-\text{Log } K_a - \text{log } K_b = -\text{log } K_e = -\text{log } 10^{-14}$$

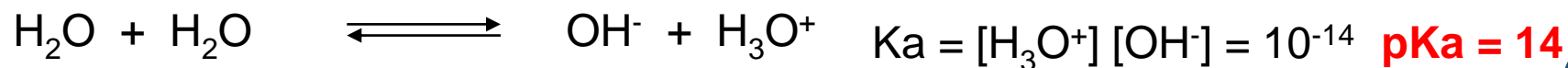
$$\boxed{\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e = 14 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}}$$

3°) CALCUL DES Ka DES COUPLES DE L'EAU

- En milieu acide : Couple **H₃O⁺/H₂O**

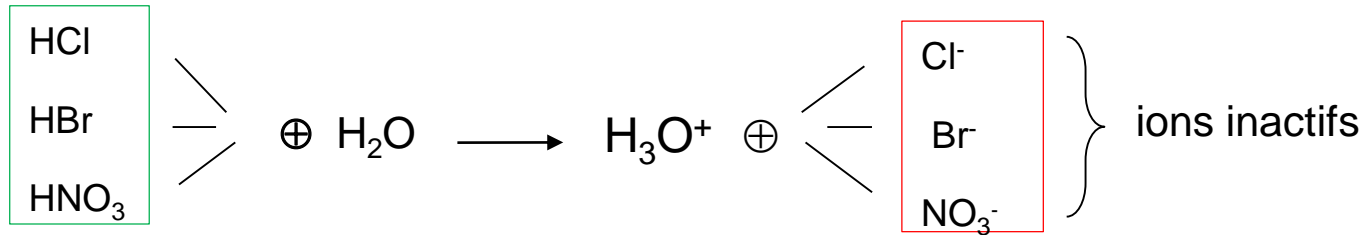


- En milieu basique : Couple **H₂O/OH⁻** :



4°) CLASSEMENT DES ACIDES ET BASES FORTS

Les acides forts comme HClO_4 , HI , HBr , HCl , H_2SO_4 , HClO_3 , HNO_3 **sont plus forts que H_3O^+** dans l'eau ; on ne pourra donc pas différencier leur comportement.

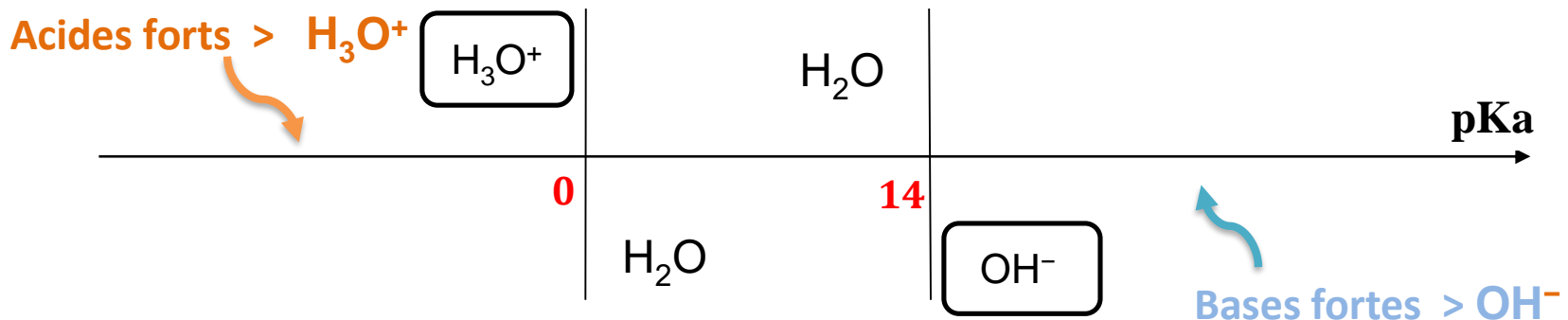


Impossibles de classer les acides forts dans l'eau \Rightarrow prendre solvant \neq de l'eau

De même, les bases fortes NaOH , NH_2^- , O^{2-} **sont plus fortes que OH^-** dans l'eau.

Ainsi les **acides forts ont des pK_a négatifs**

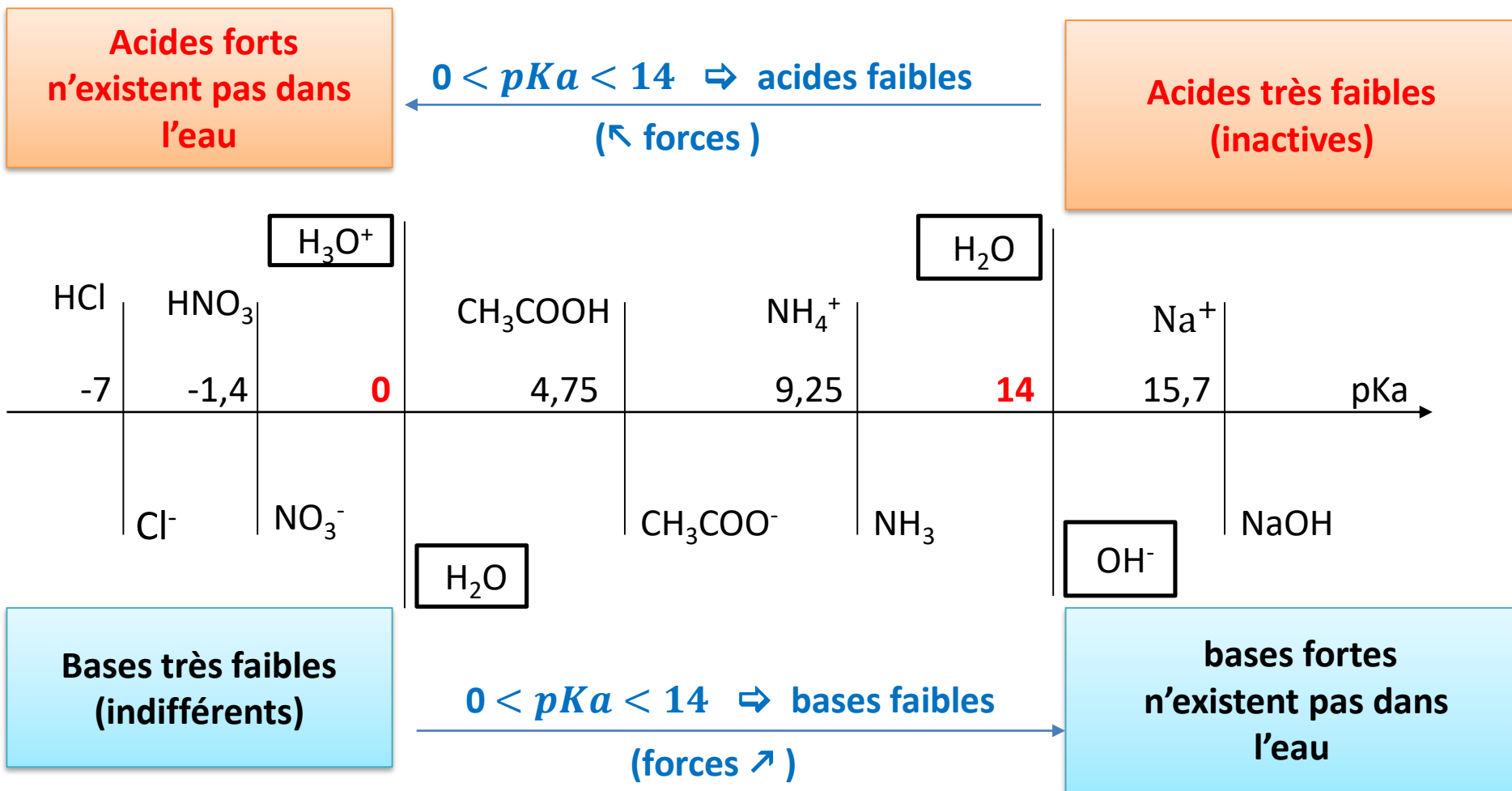
et les **bases fortes des pK_a supérieures à 14.**



5°) ECHELLE DE pKa DANS L'EAU

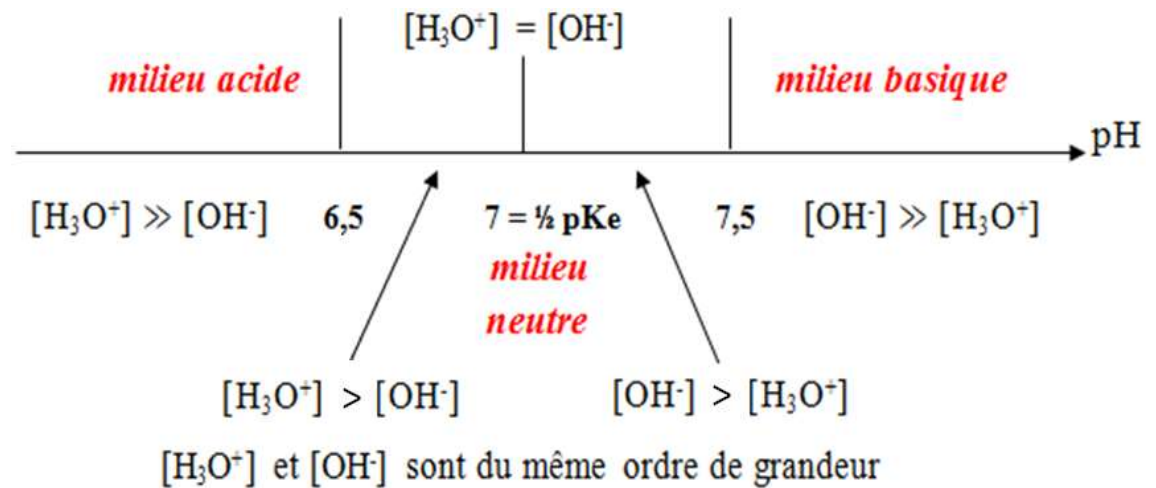
Il est possible de classer tous les couples acide-base dans l'eau.

Pour cela on dresse une échelle de pKa.

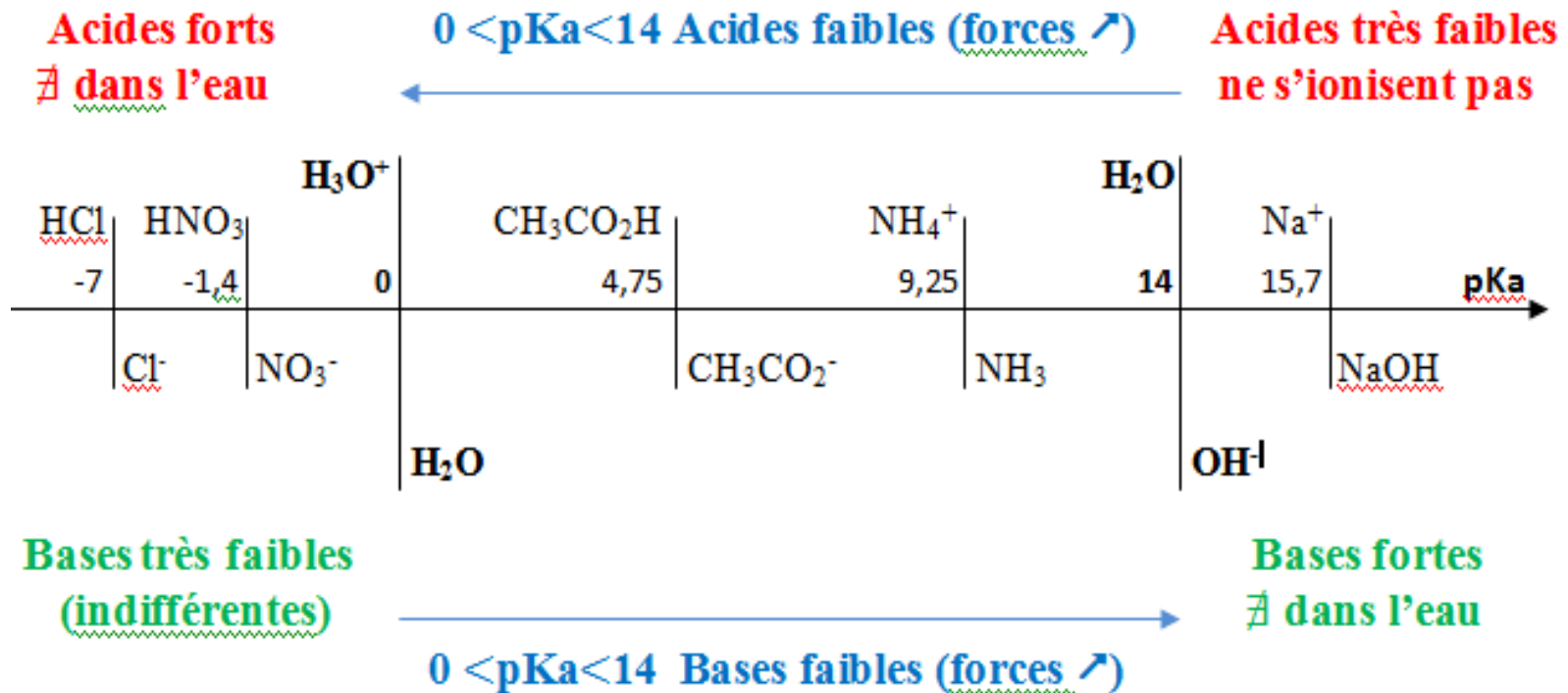


Rappels

Diagramme de
prédominance dans
le dom. de pH



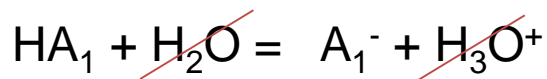
Echelle de pka dans l'eau



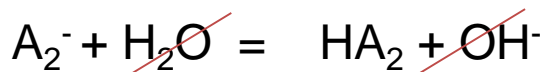
6°) PRÉVISION DES RÉACTIONS ACIDE-BASE

Une réaction acido-basique est un transfert de proton entre l'**acide** HA_1 d'un couple HA_1/A_1^- et la **base** A_2^- d'un couple HA_2/A_2^- .

L'équation de la réaction = somme des 2 demi-équations relatives à chaque couple.



$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]}$$



$$K_{b2} \text{ on utilise } K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]}$$



$$K = \frac{[\text{A}_1^-][\text{HA}_2]}{[\text{HA}_1][\text{A}_2^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]}$$

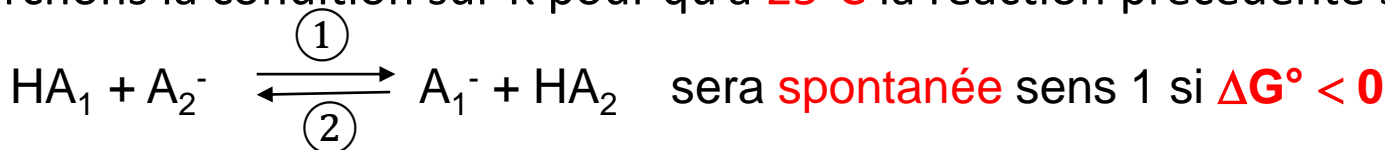
K_{a1}

$$\frac{[\text{HA}_2]}{[\text{A}_2^-]} \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$1/K_{a2}$

$$K = \frac{K_{a1}(\text{acide})}{K_{a2}(\text{base})}$$

Cherchons la condition sur K pour qu'à 25°C la réaction précédente se fasse :



Il y a production de l'énergie chimique, au cours de réaction l'énergie $\searrow \Rightarrow \Delta G_T \nearrow$ et s'annule à l'équilibre

❖ à l'équilibre $\Delta G_T = 0$, on sait que $\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln K \Leftrightarrow \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K < 0 \Rightarrow \ln K > 0 \text{ et } K > 1$$

$$K = \frac{K_{a1}(\text{acide})}{K_{a2}(\text{base})} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}}$$

$$K = 10^{\Delta pK_a}$$

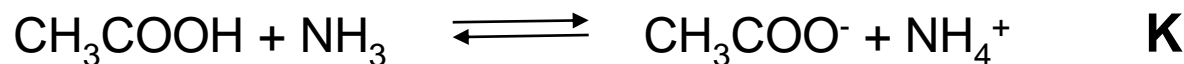
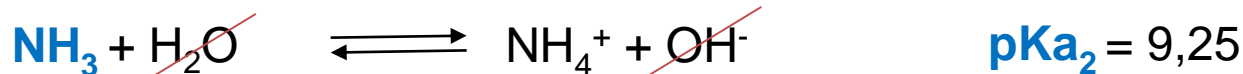
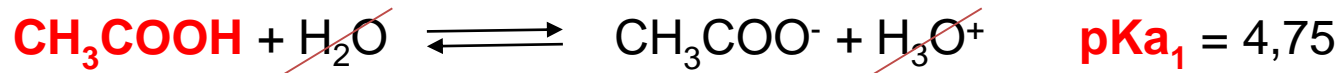
$$\Delta pK_a = pK_{a2}(\text{base}) - pK_{a1}(\text{acide})$$

La transformation est **favorisée dans le sens 1** si $K > 1$.

La transformation sera considérée comme **totale** dans le sens 1 si $K > 10^4$.

Exemple un mélange d'acide acétique et d'ammoniac

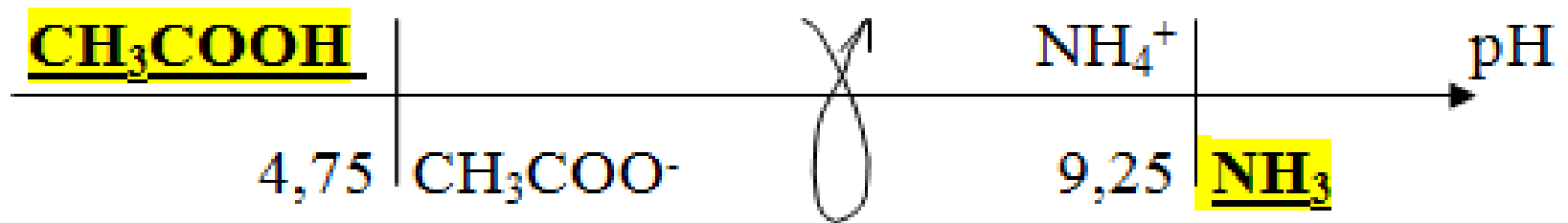
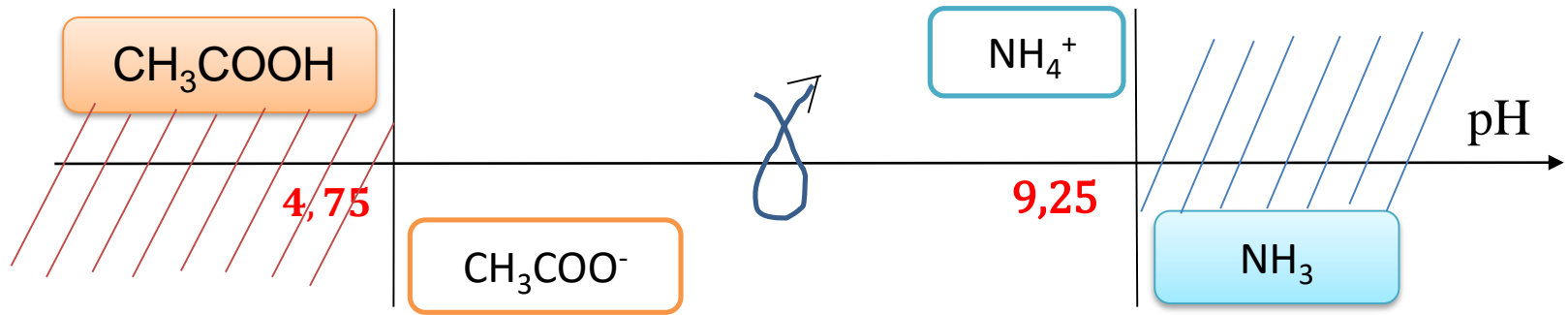
$$pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75 \text{ et } pK_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$$



$$K = 10^{\Delta pK_a} = 10^{9,25 - 4,75} = 10^{4,5} > 1 \text{ réaction favorisée dans le sens 1}$$

même totale $K > 10^4$ on écrit : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$

□ DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE HORIZONTAL



Règle de gamma

CH_3COOH et NH_3 possèdent 2 domaines distincts

$\text{pK}_a(\text{acide } \text{CH}_3\text{COOH}) < \text{pK}_a(\text{base } \text{NH}_3)$

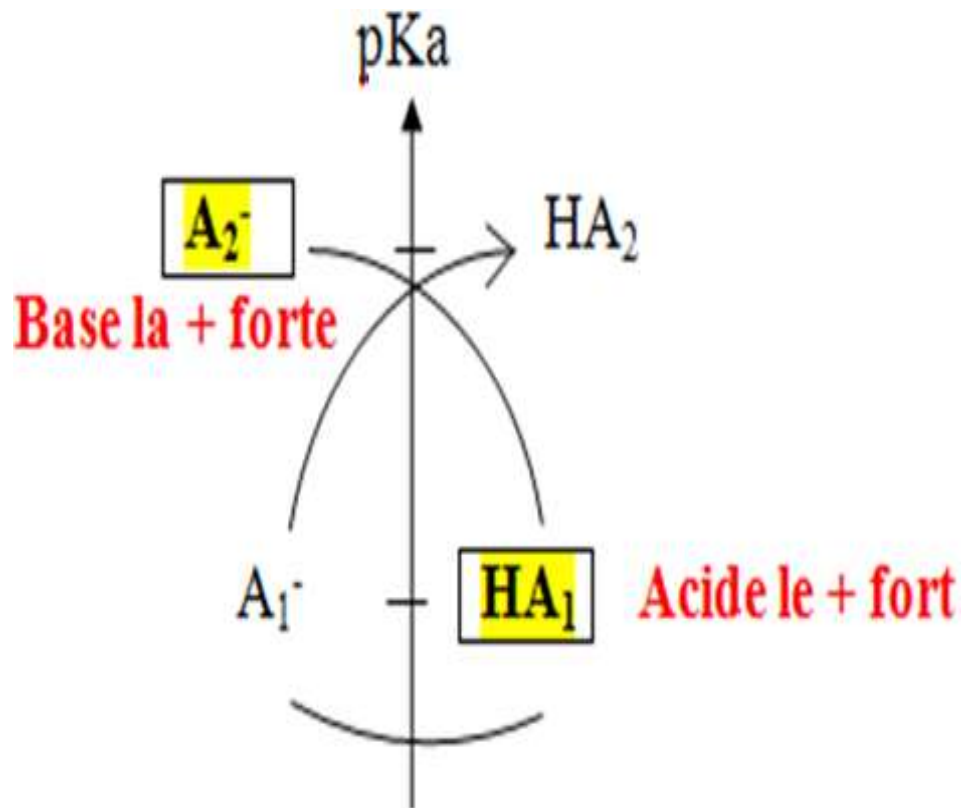
Réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte : γ

$$K = 10^{4.5} > 1$$

R. possible même
totale puisque
 $K > 10^4$

□ DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE VERTICAL

En représentant sur une même échelle verticale l'ensemble des couples acide-base caractérisés par leur pK_a .



Lorsque l'on met en présence deux couples acide-base, **la réaction se produit entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.**

B/ pH DES SOLUTIONS AQUEUSES

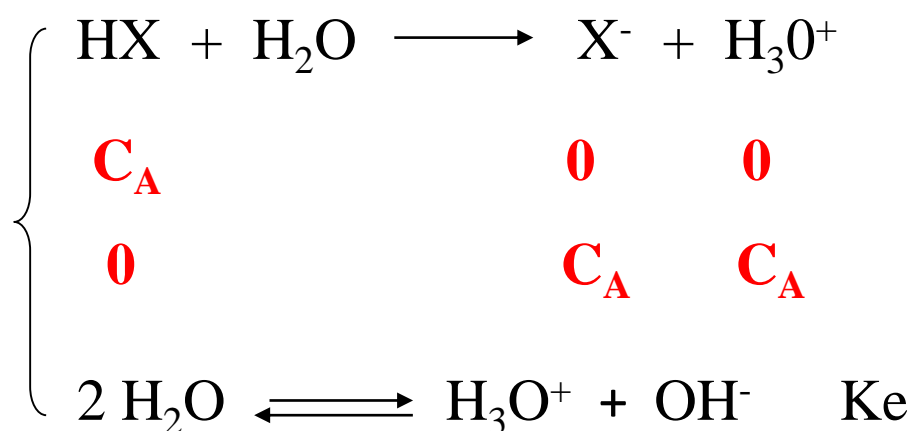
Pour déterminer le pH d'une solution il faut connaître la teneur en H_3O^+ ou OH^- à l'équilibre à travers un système d'équations.

- 1 – Conservation de la matière (CM)
- 2 – Electro neutralité de la solution (ENS)
- 3 – Produit ionique (PI)
- 4 – Constantes d'équilibre (K_a ou K_b)

I- SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES FORTS

1°) pH D'UNE SOLUTION D'ACIDE FORT

Soit HX un monoacide fort de concentration C_A



3 espèces en solution : X^- , H_3O^+ , OH^-

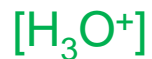
CM : $[\text{X}^-] = C_A$ (tout l'acide est dissocié)

ENS : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] + [\text{OH}^-]$

PI : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$

RÉSOLUTION :

but pH



- Si le milieu est acide (**pH ≤ 6,5**) : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

ENS devient $[H_3O^+] = [X^-]$

$$CM \Rightarrow [H_3O^+] = C_A$$

$$\text{d'où : } -\log [H_3O^+] = -\log C_A \quad \text{ou} \quad pH = -\log C_A \leq 6,5$$

$$\Leftrightarrow C_A \geq 10^{-6,5} \text{ M}$$

donc si

$$C_A \geq 10^{-6,5} \text{ M}$$

(milieu acide) et

$$pH = -\log C_A$$

- Si $C_A < 10^{-6,5} \text{ M}$ $[OH^-]$ non négligeable ou (dissociation de l'eau non négligeable car $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$)

$$ENS : [H_3O^+] = [X^-] + [OH^-]$$

$$CM \Rightarrow [H_3O^+] = C_A + [OH^-]$$

$$Ke \Rightarrow [H_3O^+] = C_A + \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

donc

$$[H_3O^+]^2 - C_A [H_3O^+] - Ke = 0$$

$$\Delta = C_A^2 + 4Ke$$

$$[H_3O^+] = \frac{C_A + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$CM : [X^-] = C_A$$

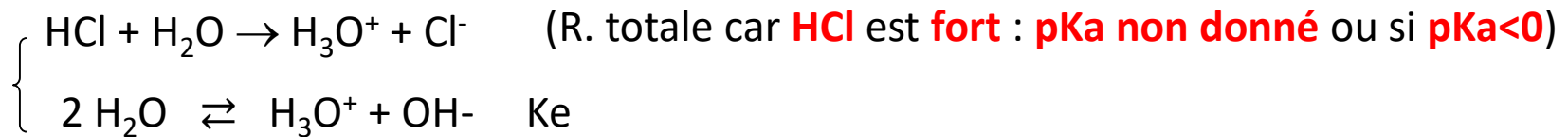
$$ENS : [H_3O^+] = [X^-] + [OH^-]$$

$$Ke = [H_3O^+] [OH^-]$$

Exemples : Calcul du pH ❶ d'une solution décimolaire de HCl // ❷ solution 10^{-7} M HCl

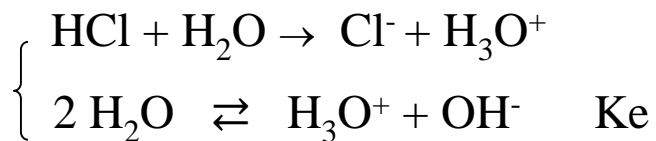
Résolution :

1°) HCl 0,1 M



$$C_A = 10^{-1} \text{ M} > 10^{-6,5} \text{ M} \Rightarrow \text{milieu acide} \quad \text{d'où } \text{pH} = -\log C_A = -\log 10^{-1} \quad \underline{\text{pH} = 1}$$

2°) HCl 10^{-7} M



$$\text{HCl } 10^{-7} \text{ M} < 10^{-6,5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] \text{ non nég. devant } [\text{H}_3\text{O}^+]$$

3 espèces en solution : Cl^- , H_3O^+ , OH^-

$$\text{CM} : [\text{Cl}^-] = C_A$$

$$\text{ENS} : [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{PI} : K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$\text{d'après ENS} : [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{CM et } K_e \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C_A + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_A [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$\Delta = C_A^2 + 4K_e = (10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14} = 5 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_A + \sqrt{\Delta}}{2} = \frac{10^{-7} + \sqrt{5 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,79 \in]6,5 - 7]$$

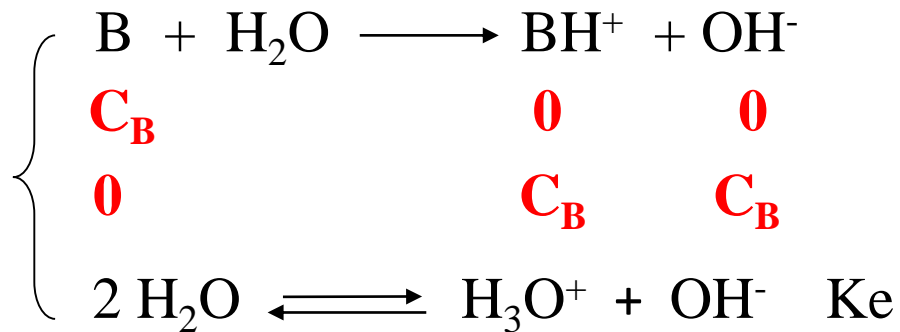
Milieu légèrement acide

2) pH D'UNE SOLUTION D'UNE BASE FORTE

Deux sortes : $\text{BOH} \rightarrow \text{B}^+ + \text{OH}^-$ (NaOH, KOH)

$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ (O^{2-} , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$)

Soit la base forte B de concentration C_B



3 espèces en solution : BH^+ , H_3O^+ , OH^-

CM : $[\text{BH}^+] = C_B$ (toute la base est dissociée en BH^+)

ENS : $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

PI : $\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

RESOLUTION :

but pH

pOH

$[\text{OH}^-]$

- Si le milieu est basique ($\text{pH} \geq 7,5$ ou $\text{pOH} \leq 6,5$) $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nég.

ENS : $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + \cancel{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ ENS devient $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$

CM $\Rightarrow [\text{OH}^-] = C_B$

d'où : $-\log [\text{OH}^-] = -\log C_B$

$\text{pOH} = -\log C_B \leq 6,5$

$\Leftrightarrow C_B \geq 10^{-6,5} \text{ M}$

donc si

$C_B \geq 10^{-6,5} \text{ M}$

(milieu basique) et

$\text{pOH} = -\log C_B$

• Si $C_B < 10^{-6,5} \text{ M}$ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ non négligeable

de préférence on cherche directement pH

ENS : $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$ CM et $K_e \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = C_B + [\text{H}_3\text{O}^+]$

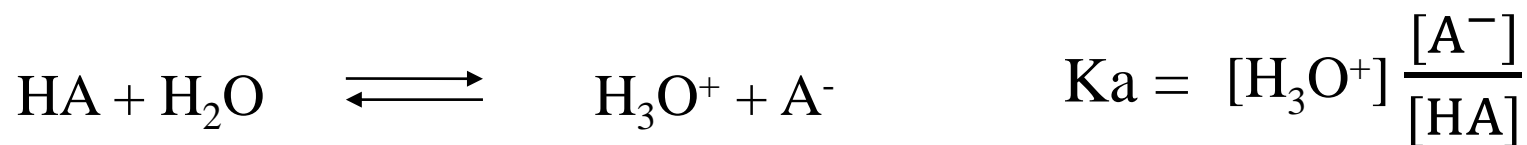
$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C_B [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$

$\Delta = C_B^2 + 4K_e$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-C_B + \sqrt{\Delta}}{2}$

II- SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES FAIBLES

1) ZONES DE PRÉDOMINANCE DANS LE DOMAINE DE pH

Soit l'équilibre acide faible – base conjuguée



$\log K_a = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

* Si $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ ou $[HA] = [A^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{pKa}$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

* si HA prédomine A^- (c-à-d $[HA] \gg [A^-]$)

$$\frac{[HA]}{[A^-]} \geq 10 \quad \frac{[A^-]}{[HA]} \leq 10^{-1} \quad \log \frac{[A^-]}{[HA]} \leq -1 \quad \text{pH} \leq \text{pKa} - 1$$

* si A^- prédomine HA (c-à-d $[A^-] \gg [HA]$)

$$\frac{[A^-]}{[HA]} \geq 10 \quad \log \frac{[A^-]}{[HA]} \geq 1 \quad \text{pH} \geq \text{pKa} + 1$$

DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE DES ESPÈCES :

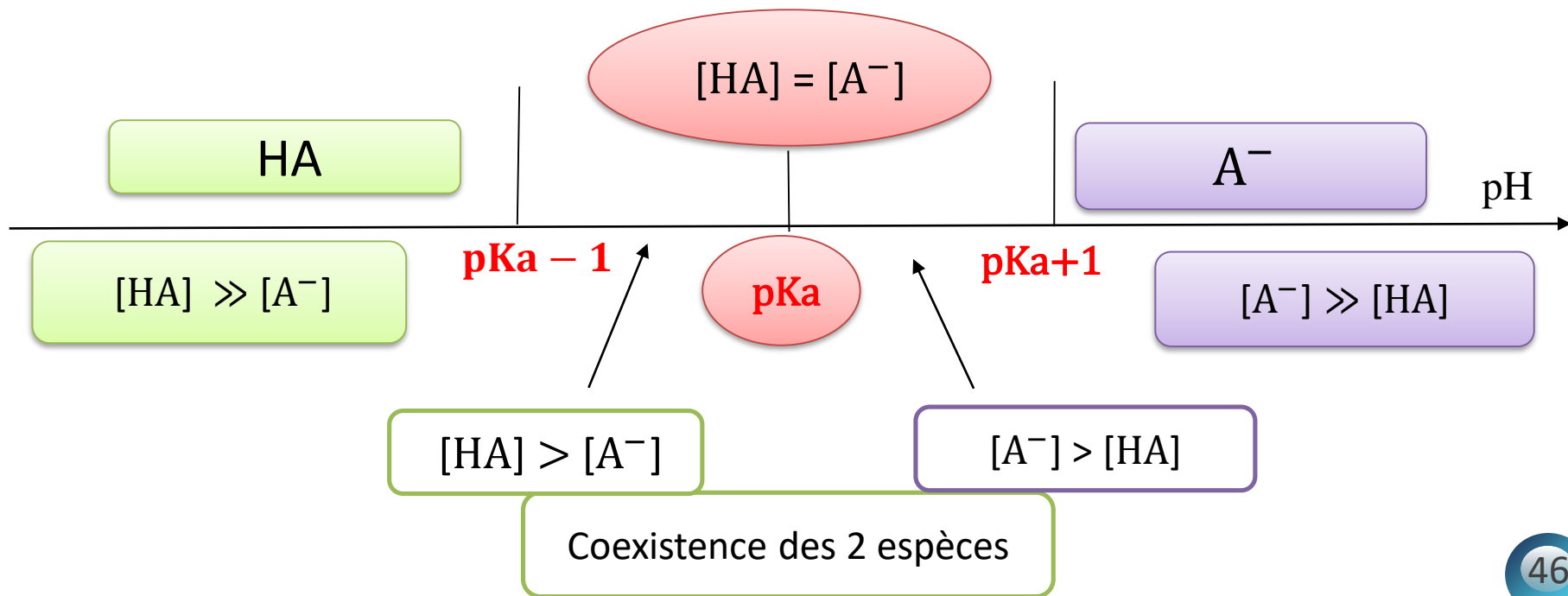
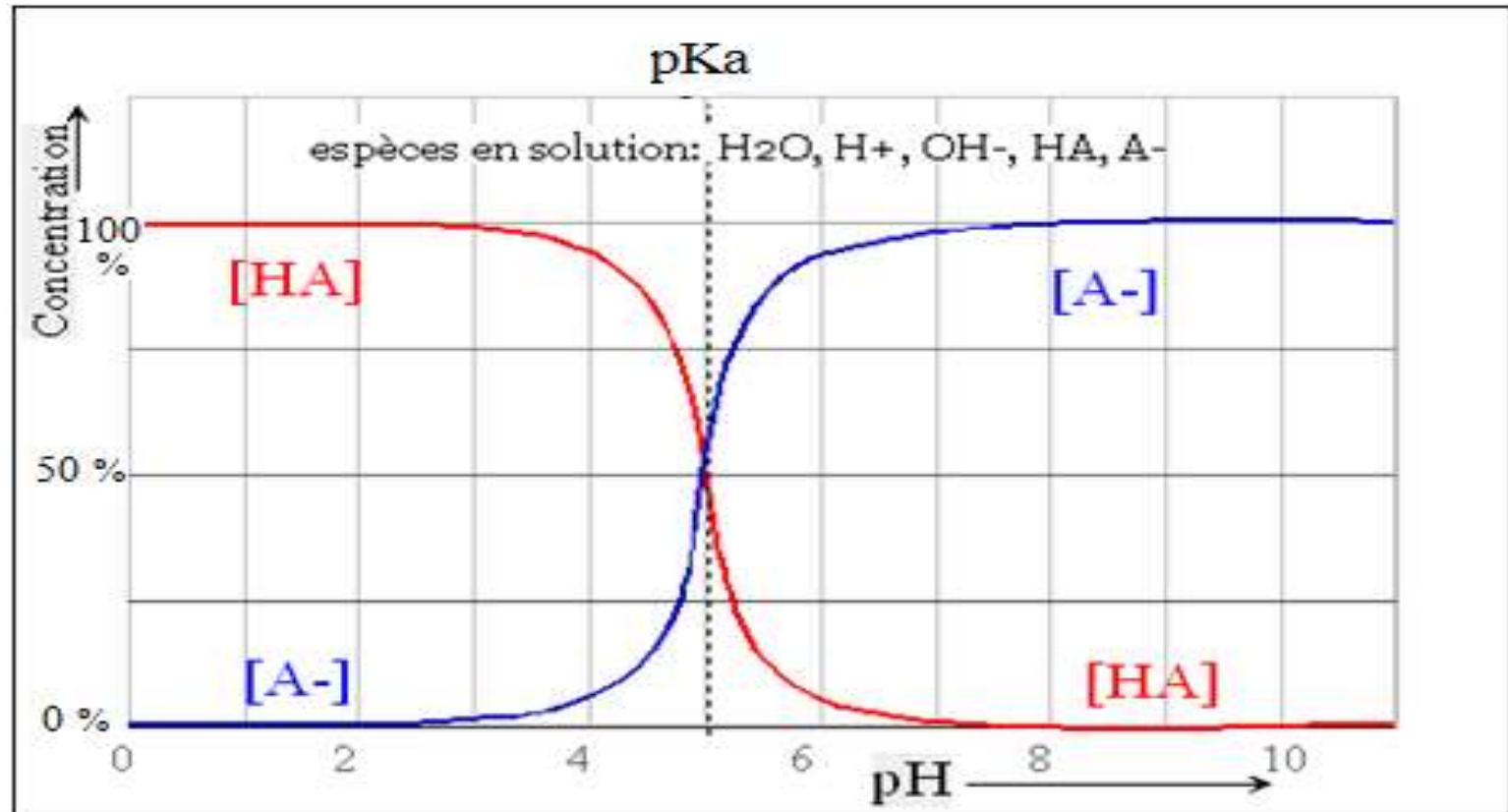


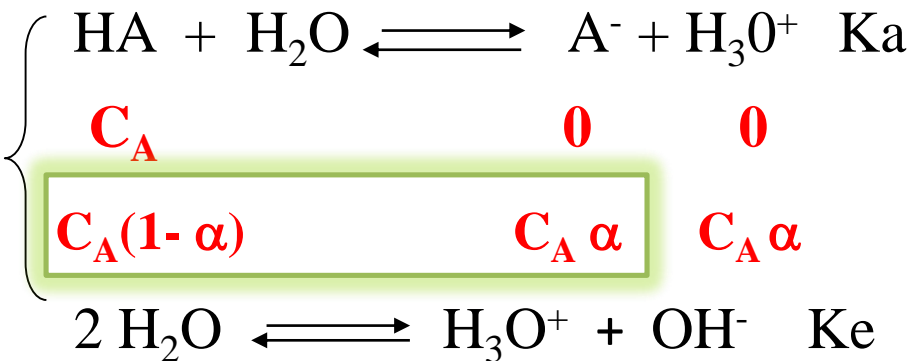
DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DES ESPÈCES :

Graphiquement, les courbes des concentrations en HA et A⁻ ont l'allure suivante.



1) pH DES ACIDES FAIBLES

Soit l'acide faible HA de concentration C_A



4 espèces en solution : HA, A⁻, H₃O⁺, OH⁻

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

$$\text{ENS} : [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{PI} : K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$\text{Ctes} : K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

but pH

RÉSOLUTION : plus on fait d'approximation plus la résolution est simple

1^{ère} Approximation

- On **suppose** milieu acide : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ (à **vérifier** que $\text{pH} \leq 6,5$)

$$\text{ENS} : [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + \cancel{[\text{OH}^-]} \quad \text{ENS devient } \underline{[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

2^{ème} Approximation

- On **suppose** acide faible peu dissocié : $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$ (à **vérifier** que $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$)

$$\text{CM} : [\text{HA}] + \cancel{[\text{A}^-]} = C_A \quad \text{CM devient : } \underline{[\text{HA}] = C_A}$$

$$\text{Remplaçons dans } K_a : K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_A} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_A}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_A} \quad -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (-\log K_a - \log C_A) \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_A)}$$

Valable si $\text{pH} \leq 6,5$ * et $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$ **

$$\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1 \quad \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_A) \leq \text{pK}_a - 1 \quad \text{pK}_a - \log C_A \leq 2 \text{ pK}_a - 2$$

$$-\text{pK}_a - \log C_A \leq -2 \quad \text{pK}_a + \log C_A \geq 2$$

si $\text{pK}_a + \log C_A \geq 2$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_A)$$

avec $\text{pH} \leq 6,5$

Si $\text{pK}_a + \log C_A < 2$ donc acide fortement dissocié et

$[\text{A}^-]$ non nég. devant $[\text{HA}]$

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

$$[\text{HA}] = C_A - [\text{A}^-] \quad \text{or} \quad \underline{[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{ENS 1}^{\text{ère}} \text{ Approx})}$$

$$\underline{[\text{HA}] = C_A - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{On remplace dans } K_a : K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_A - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

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

$$\Delta = K_a^2 + 4K_a C_A$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{\Delta}}{2}$$

Si le milieu n'est pas suffisamment acide :

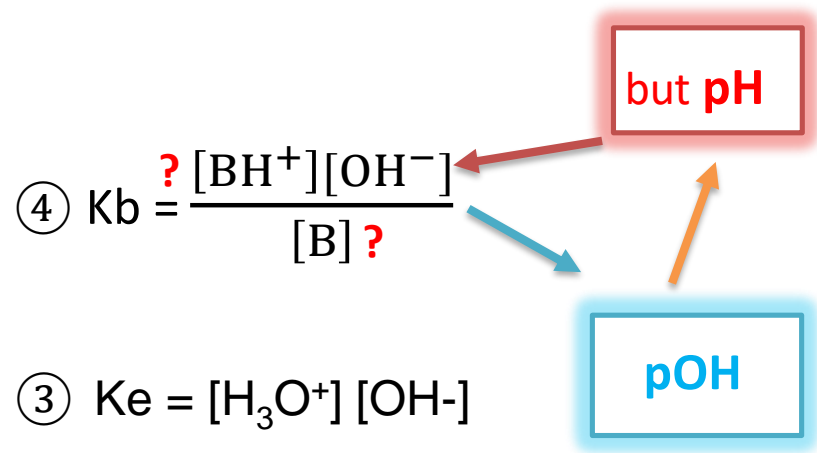
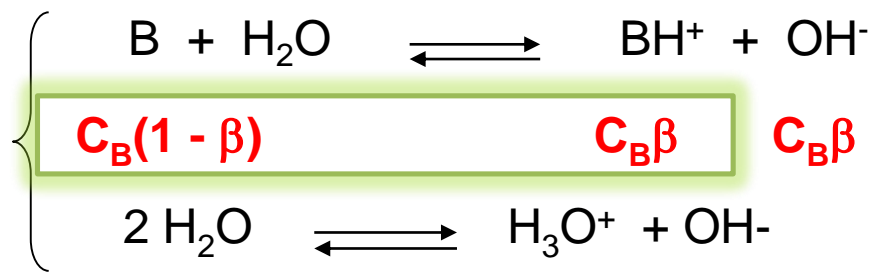
CM : $[HA] + [A^-] = C_A$

ENS : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

$+ \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

Equation du 3^{ème} degré
résolution compliquée

2) pH DES BASES FAIBLES



4 espèces en solution : B, BH⁺, H₃O⁺, OH⁻

- ① CM : $[B] + [BH^+] = C_B$
- ② ENS : $[OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+]$

RÉSOLUTION :

1^{ère} Approx. : * On **suppose** milieu basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ (vérif. $\text{pH} \gg 7,5^*$)

$$\text{ENS} : [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{ENS} \Rightarrow \underline{[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]}$$

2^{ème} Approx. : ** base peu dissociée $[\text{B}] \gg [\text{BH}^+]$ (à **vérifier** que $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$)

$$\text{CM} : [\text{B}] + [\text{BH}^+] = C_B$$

$$\text{CM} \Rightarrow \underline{[\text{B}] = C_B}$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_B}$$

$$[\text{OH}^-] = (K_b \cdot C_B)^{1/2} \quad -\log [\text{OH}^-] = \frac{1}{2} (-\log K_b - \log C_B)$$

$$\boxed{\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \log C_B)}$$

Valable si $\text{pH} \geq 7,5^*$ et $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \geq \text{pK}_a + 1 \quad \text{conduit à} \quad \text{pK}_b + \log C_B \geq 2$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \log C_B)$$

$$\text{si } \text{pK}_b + \log C_B \geq 2$$

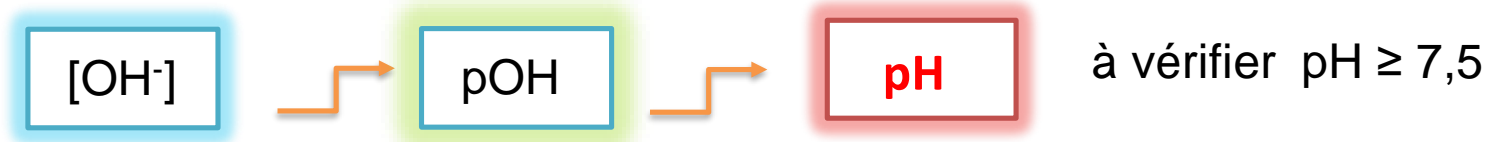
$$\text{avec } \text{pH} \geq 7,5$$

Sinon : si $pK_b + \log C_B < 2$









donc base fortement dissociée et $[BH^+]$ non négligeable devant $[B]$

$$\text{CM : } [B] + [BH^+] = C_B \quad \text{or } [BH^+] = [OH^-] \text{ (ENS)} \quad [B] = C_B - [OH^-]$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C_B - [OH^-]} \quad [OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_B = 0$$



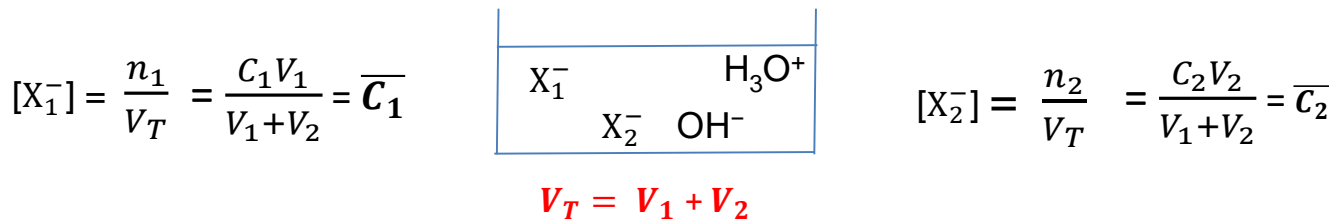
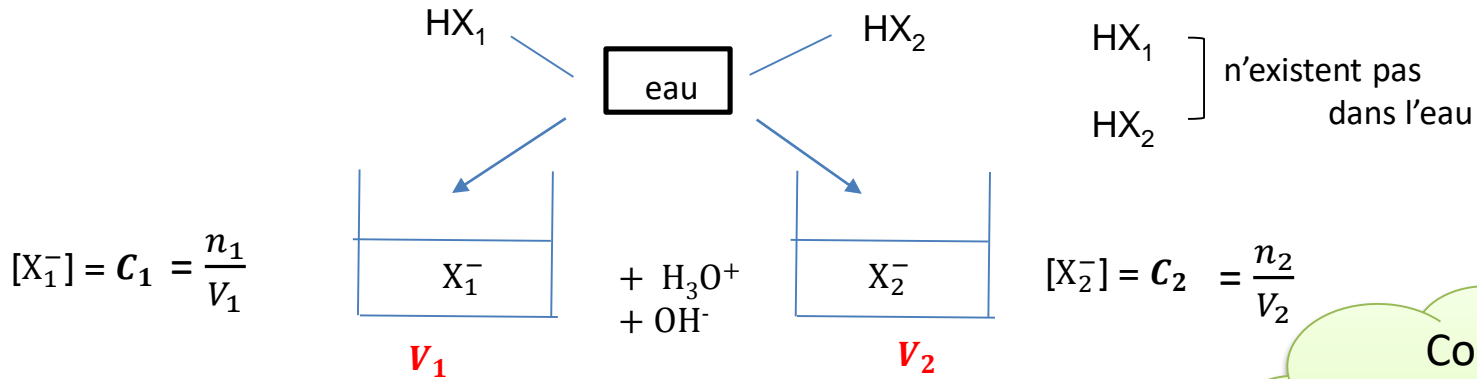
Remarque : en fonction de pK_a : $pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C_B)$

espèces	Approximations	pH	Vérificat° des approximat°
Acide fort {	si $C_A \geq 10^{-6,5}$ M 	$pH = -\log C_A$	 $pH \leq 6,5$
	si $C_A < 10^{-6,5}$ M 	Δ ou équat° du 2 ^{ème} degré	 $pH \in]6,5 - 7]$
	$C_A = 10^{-pH}$ 	$pH = -\log C_A$	 si $pH \leq 6,5$
	$C_A = ?$ 	système à résoudre	 si $pH \in]6,5 - 7]$

RÉSUMÉ

Espèces	Approximations	pH	Vérificat° des approximat°
Acide fort	$C_A \geq 10^{-6,5} \text{ M}$	$\text{pH} = -\log C_A$	$\text{pH} \leq 6,5$
Base forte	$C_B \geq 10^{-6,5} \text{ M}$	$\text{pOH} = -\log C_B$	$\text{pH} \geq 7,5$
Acide faible	$\text{pK}_a + \log C_A \geq 2$	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_A)$	$\text{pH} \leq 6,5$
Base faible	$\text{pK}_b + \log C_B \geq 2$	$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \log C_B)$	$\text{pH} \geq 7,5$

Explication de la conservation de matière lors d'un mélange de 2 acides forts

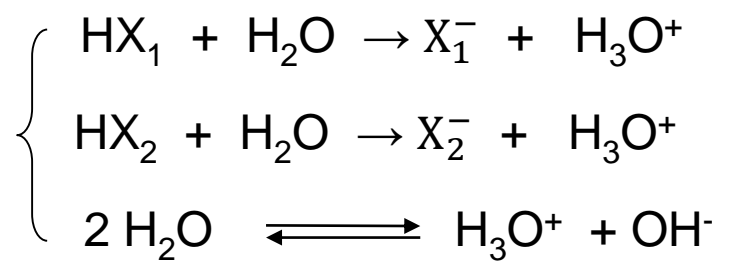


Conservation
de quantités
de matière
 n_1 et n_2

III- MÉLANGES D'ACIDES – MÉLANGES DE BASES – POLYACIDES

1) pH D'UN MÉLANGE D'ACIDES FORTS

Soit la solution réalisée en mélangeant un volume V_1 d'un acide fort HX_1 de conc. C_1 et un volume V_2 d'un deuxième acide fort HX_2 de conc. C_2 .



4 espèces en solution : X_1^- , X_2^- , H_3O^+ , OH^-

CM :
$$\left\{ \begin{array}{l} [X_1^-] = \overline{C_1} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} \\ [X_2^-] = \overline{C_2} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} \end{array} \right.$$

\overline{C} : Concentration de l'espèce dans le mélange

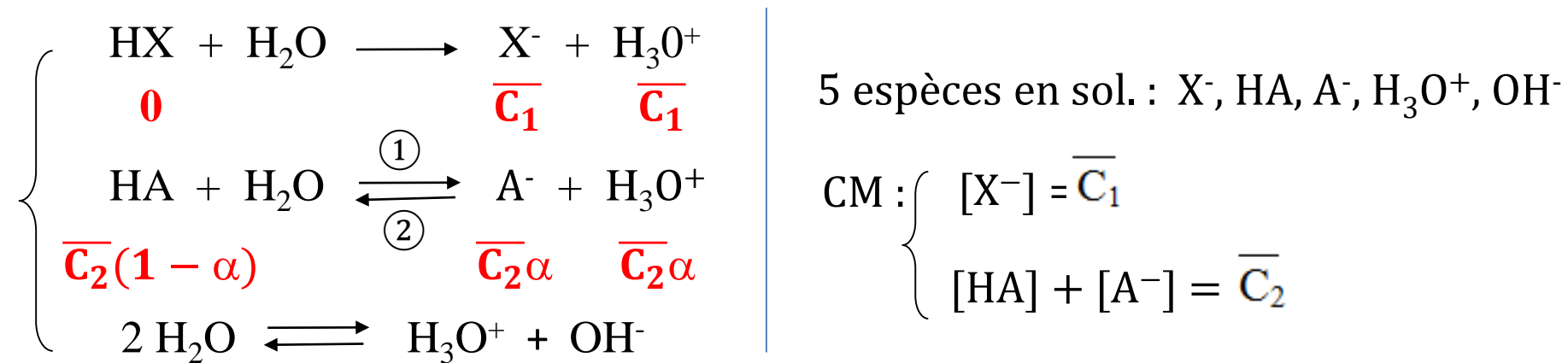
ENS : $[H_3O^+] = [X_1^-] + [X_2^-] + [OH^-]$ si $\left. \begin{array}{l} \overline{C_1} \geq 10^{-6,5} \text{ M} \\ \overline{C_2} \geq 10^{-6,5} \text{ M} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Milieu acide}$

$\Rightarrow [H_3O^+] = [X_1^-] + [X_2^-] \quad \text{CM} \Rightarrow [H_3O^+] = \overline{C_1} + \overline{C_2}$

$$pH = -\log(\overline{C_1} + \overline{C_2})$$

2) pH D'UN MÉLANGE D'UN ACIDE FORT ET D'UN ACIDE FAIBLE

Considérons un mélange de deux solutions d'acide fort **HX** de concentration C_1 et d'acide faible **HA** de concentration C_2 et de constante d'équilibre **Ka**.



ENS : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] + [\text{A}^-] + \cancel{[\text{OH}^-]} \quad \Leftarrow \text{milieu acide}$

$$= [\text{X}^-] + [\text{A}^-]$$
$$= \overline{C_1} + \overline{C_2} \alpha$$

L'acide fort produit H_3O^+ , ce qui fait déplacer l'équilibre dans le sens ② c-à-d. recul de l'ionisation de l'acide faible HA, ce qui rend négligeable la quantité de H_3O^+ provenant de l'acide faible ($\alpha \ll 1$)

d'où : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \overline{C_1}$ et $\text{pH} = -\log \overline{C_1}$ le pH est imposé par l'acide fort

Exemple : Mélange 100 mL de HClO_4 0,1 M

et 300 mL de HF 0,1 M; $\text{pK}_a(\text{HF} / \text{F}^-) = 3,2$.

HClO_4 pK_a non donné $\Rightarrow \text{HClO}_4$ acide fort

Couple acide/base $\Rightarrow \text{HF}$ est un acide car

$0 < \text{pK}_a < 14 \Rightarrow \text{HF}$ est faible

Mélange d'acide fort
et d'acide faible

Le pH est imposé par HClO_4 : $\text{pH} = -\log \bar{C}_1 = -\log \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = -\log \frac{0,1 \cdot 100}{400} = 1,6$

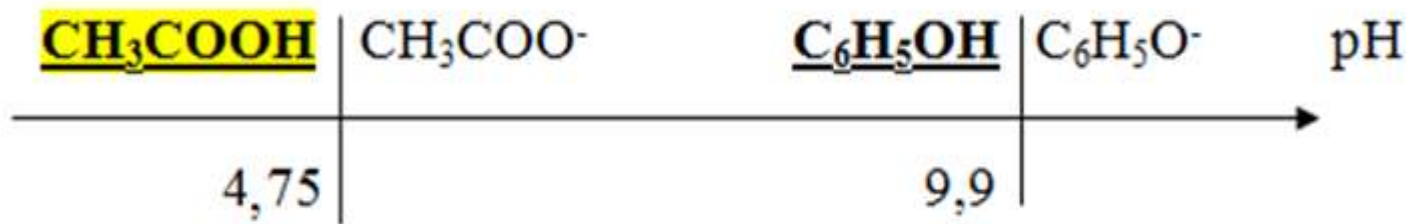
2) pH D'UN MÉLANGE D'UNE BASE FORTE ET D'UNE BASE FAIBLE

Le pH est imposé par la base forte.

3) pH D'UN MÉLANGE DE 2 ACIDES FAIBLES DE pK_a NETTEMENT DISTINCTS

Exp : 100 mL d'acide acétique ($\text{pK}_a = 4,75$) 0,1 M et 200 mL de phénol ($\text{pK}_a = 9,9$) 0,1 M

$0 < \text{les 2 } \text{pK}_a < 14 \Rightarrow \text{les 2 acides sont faibles}$



si $\Delta pK_a \geq 3 \Rightarrow$ Le pH est imposé par l'acide le plus fort, de pKa le plus petit

Pour l'exemple : $\Delta pK_a = 9,9 - 4,75 = 5,15 > 3$ donc le pH est imposé par l'acide acétique

$$\text{Condition : } pK_{a1} + \log \bar{C}_1 = 4,75 + \log \frac{0,1 \cdot 100}{300} = 8,02 > 2$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} - \log \bar{C}_1) = \frac{1}{2} (4,75 - \log \frac{0,1 \cdot 100}{300}) = 3,11 < 6,5$$

4) pH D'UN MÉLANGE DE 2 ACIDES FAIBLES DE pKa NETTEMENT PROCHES

Si les concentrations sont identiques :

Exemple : Mélange de 100 mL d'acide formique HCOOH ($pK_a = 3,8$) 0,1 M
et 400 mL d'acide acétique CH_3COOH ($pK_a = 4,8$) 0,1 M

$\Delta pK_a < 3$, les 2 réactions sont simultanées ; on démontre que :

$$pH = - \frac{1}{2} \log (K_{a1} \cdot \bar{C}_1 + K_{a2} \cdot \bar{C}_2)$$

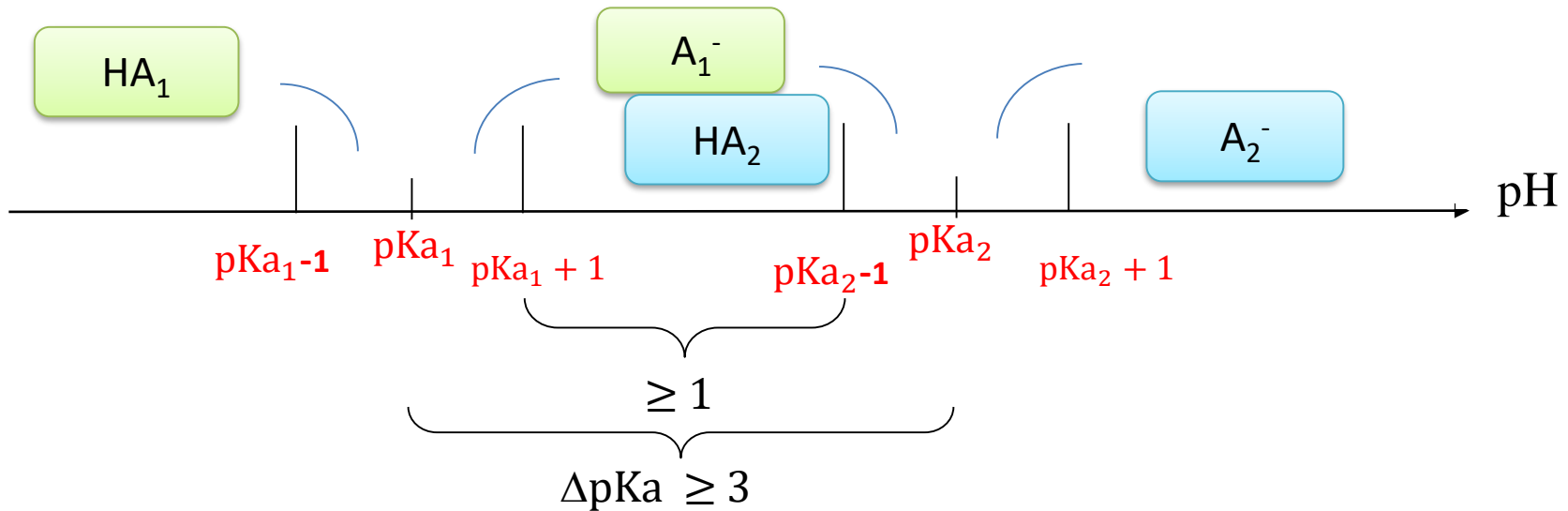
$$pH = - \frac{1}{2} \log \left(10^{-3,8} \cdot \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1+0,4} + 10^{-4,8} \cdot \frac{0,1 \cdot 0,4}{0,1+0,4} \right) = 2,68$$

5) pH D'UN MÉLANGE DE 2 BASES FAIBLES DE pKa NETTEMENT DISTINCTS

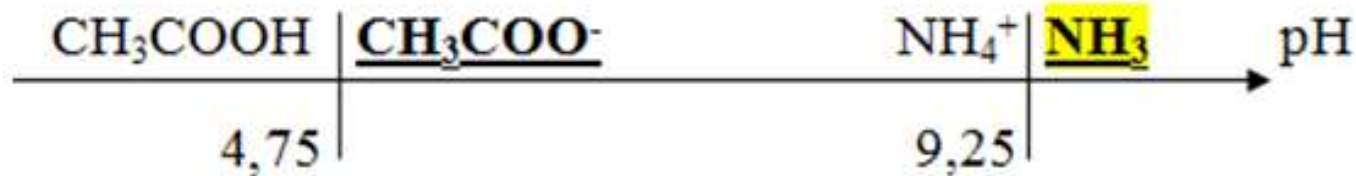
Exemple : Mélange d'acétate de sodium CH_3COONa ($:\text{CH}_3\text{COO}^-$) ($pK_a = 4,75$) 0,1 M
et d'ammoniaque NH_3 ($pK_a = 9,25$) 0,1 M

si $\Delta pK_a \geq 3 \Rightarrow$ Le pH est imposé par la base la plus forte

pourquoi $\Delta pK_a \geq 3$



$$K_{a_y} \gg K_{a_x} \quad \text{si} \quad \frac{K_{a_y}}{K_{a_x}} \geq 10 \quad \text{ou} \quad pK_{a_y} - pK_{a_x} \geq 1$$

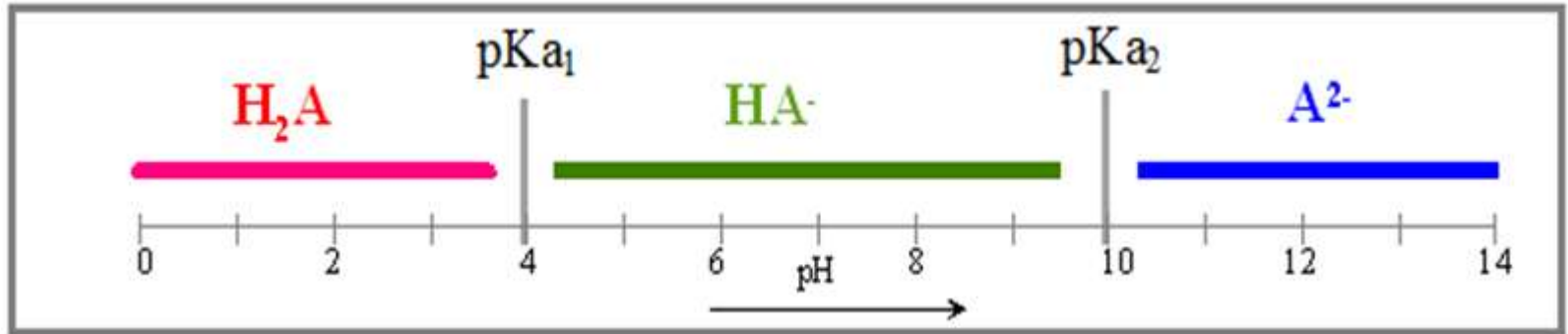


Les concentrations voisines
et $\Delta pK_a = 9,25 - 4,75 > 3$

\Rightarrow Le pH est imposé par la base la plus forte,
de pKa le plus grand : NH_3

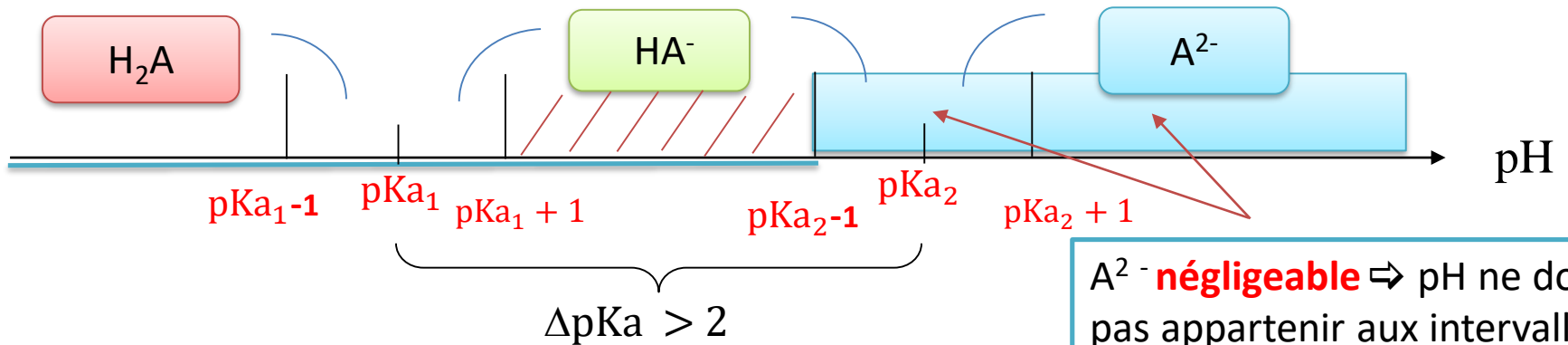
6) pH DES POLYACIDES

Exemple : H_2S , H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3PO_4

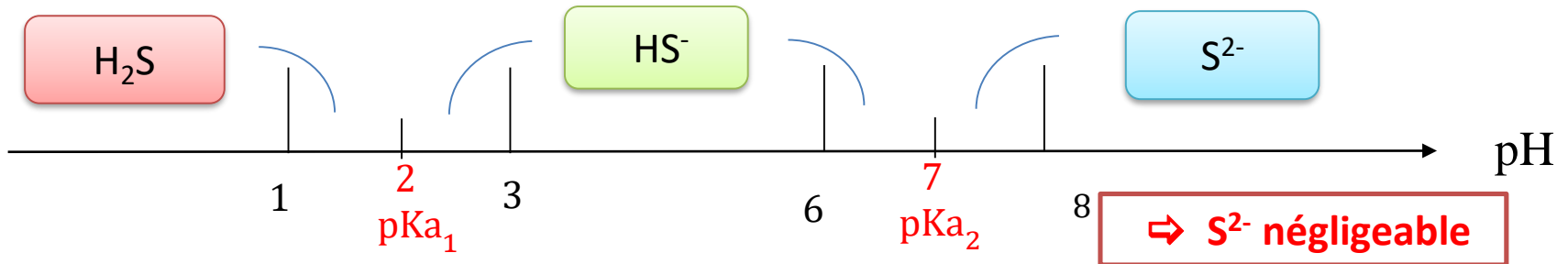


Pour que la 2^{ème} acidité n'intervient pas c-à-d. A^{2-} négligeable donc H_2A sera considéré comme un monoacide faible, il faut vérifier que :

- $\Delta\text{pK}a = \text{pK}a_2 - \text{pK}a_1 > 2$
 - $\text{pH obtenu} < \text{pK}a_2 - 1$
- si $\text{pK}a_1 + \log C \geq 2$ $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}a_1 - \log C) \leq 6,5$

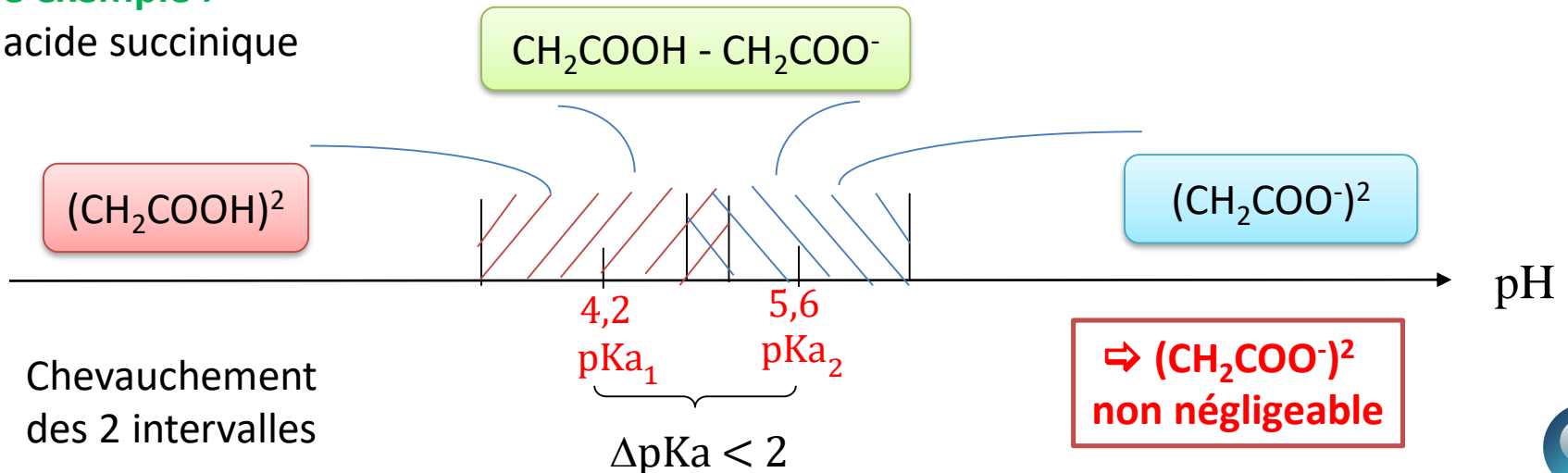


Exemple :



Contre exemple :

acide succinique



Chevauchement
des 2 intervalles

Exemple : Calculer le pH d'une solution de H_2S , $C = 0,1 \text{ M}$; $\text{pK}_{a_1} = 7$, $\text{pK}_{a_2} = 13$

$\Delta\text{pK}_a = 13 - 7 = 6 > 2$, H_2S sera considéré comme un **monoacide** faible

Calculons le pH :

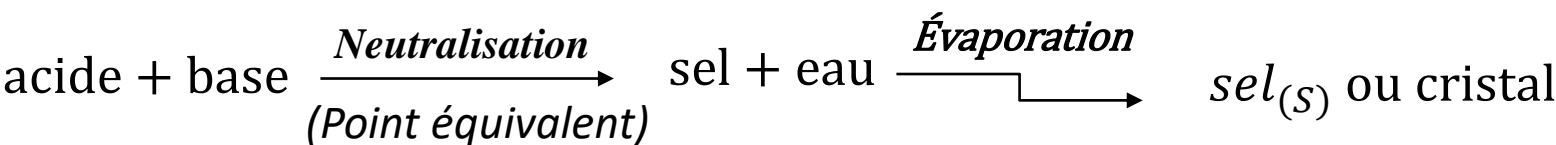
Condition : $\text{pK}_{a_1} + \log C = 7 + \log 10^{-1} = 6 > 2$

$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a_1} - \log C) = \frac{1}{2} (7 - \log 10^{-1}) = 3$

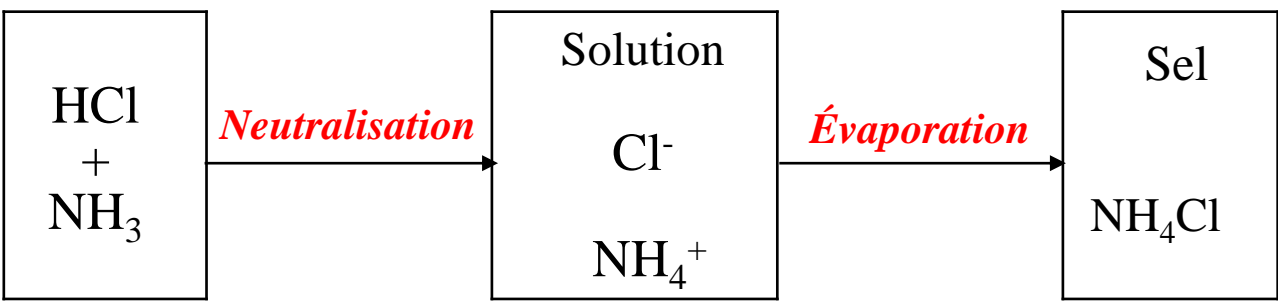
$\text{pH} < 6,5$ et $\text{pH} < \text{pK}_{a_2} - 1 = 13 - 1 = 12$

IV- pH DES SOLUTIONS SALINES

Un sel est obtenu par la neutralisation d'un acide par une base.



Exemple :



donc NH_4Cl provient de HCl et NH_3
 NaCl " " HCl et NaOH

CaCl_2 provient de HCl et $\text{Ca}(\text{OH})_2$

1) pH D'UN SEL D'ACIDE FORT ET DE BASE FORTE (origine)

$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \quad \text{2 ions indifférents} \\ \text{2 H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad \text{Ke} \end{array} \right.$

4 espèces en sol: Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^-

CM : $[\text{Na}^+] \stackrel{\textcircled{1}}{=} [\text{Cl}^-] \stackrel{\textcircled{2}}{=} C$

ENS : $[\text{H}_3\text{O}^+] + \cancel{[\text{Na}^+]} \stackrel{\textcircled{3}}{=} \cancel{[\text{Cl}^-]} + [\text{OH}^-]$

PI : $\text{Ke} \stackrel{\textcircled{4}}{=} [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$

HCl + NaOH

**Neutralisat° +
Evaporat°**

NaCl

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

PI $\Rightarrow \text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\text{Ke}} = 10^{-7} \text{ M}$

donc pH = 7 pH ne dépend pas de la concentration

2) pH D'UN SEL D'ACIDE FORT ET DE BASE FAIBLE (origine)

Exemple : NH_4Cl $\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$

acide faible

$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \quad \text{: ion inactif} \\ \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{2 H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \end{array} \right.$

HCl + NH₃

**Neutralisat° +
Evaporat°**

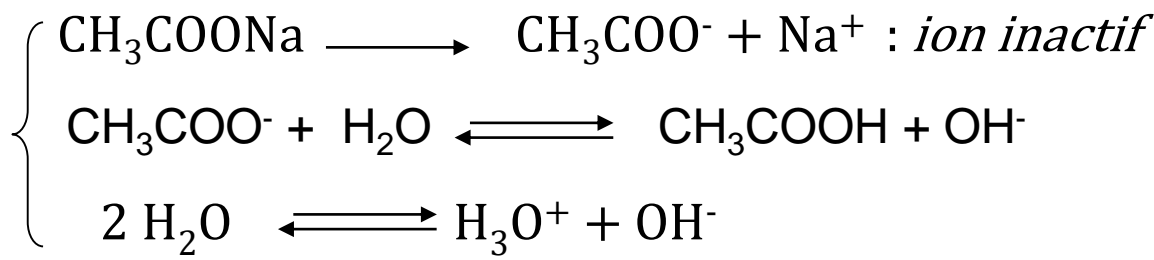
NH₄Cl

pH d'un acide faible

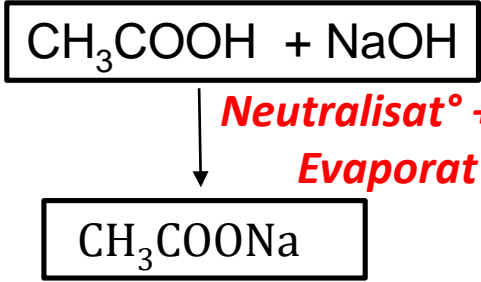
3) pH D'UN SEL D'ACIDE FAIBLE ET DE BASE FORTE

Exemple : CH_3COONa $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

base faible



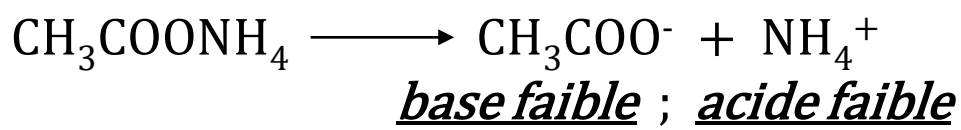
(origine)



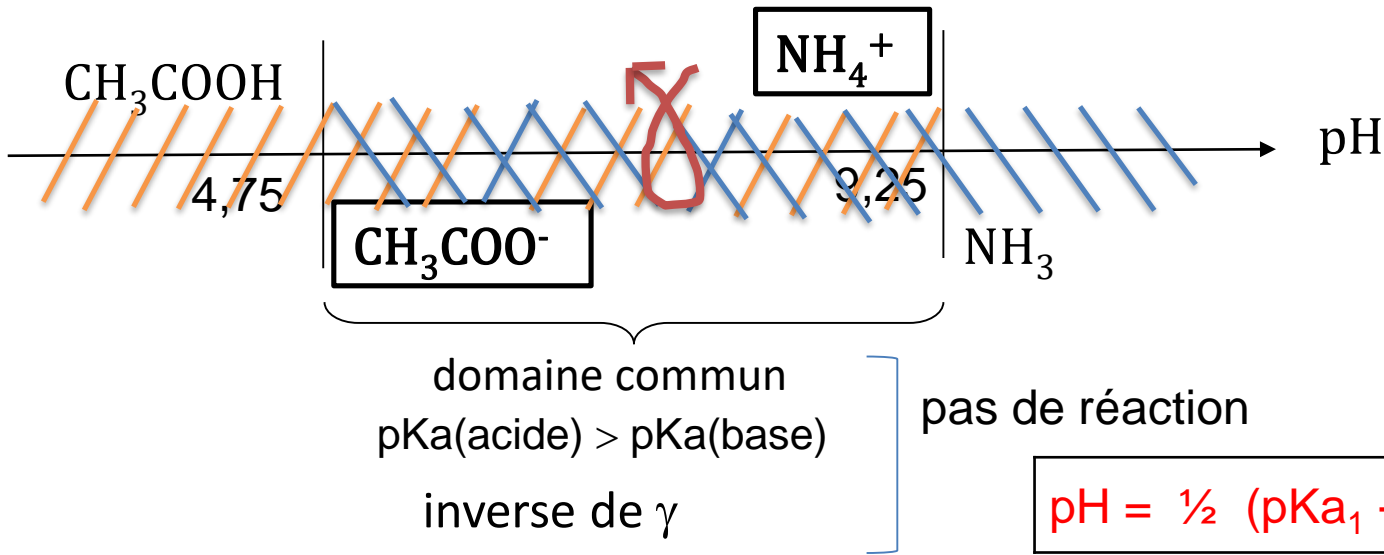
pH d'une base faible

4) pH D'UN SEL D'ACIDE FAIBLE ET DE BASE FAIBLE

(origine)

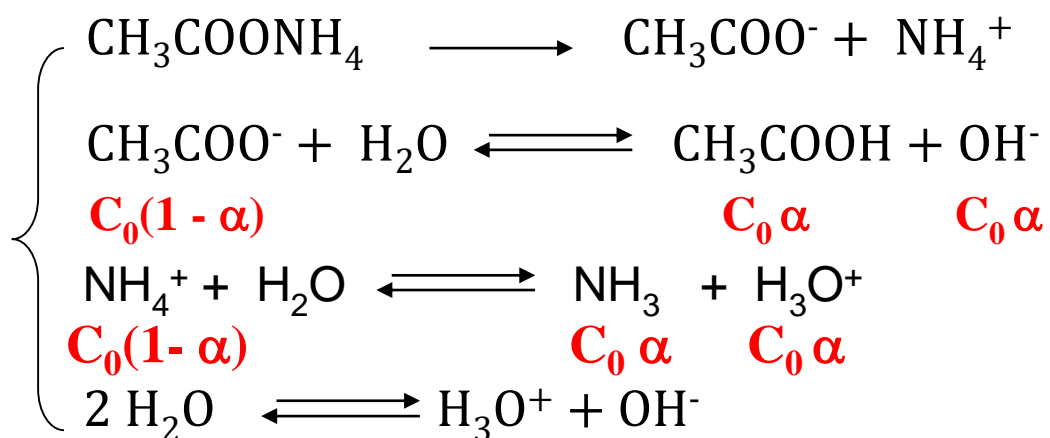


$\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$
 $\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$



Démonstration :

base faible acide faible



$$K_{b1} \text{ et } K_{a1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

6 espèces en solution

$$\text{CM : } C_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$\text{ENS: } [\cancel{\text{H}_3\text{O}^+}] + [\text{NH}_4^+] = [\cancel{\text{OH}^-}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{sel concentré (} [\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_0 \text{ et } [\text{OH}^-] \ll C_0 \text{)}$$

$$\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\text{CM : } [\cancel{\text{CH}_3\text{COO}^-}] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\cancel{\text{NH}_4^+}] + [\text{NH}_3] \quad \text{CM} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3]$$

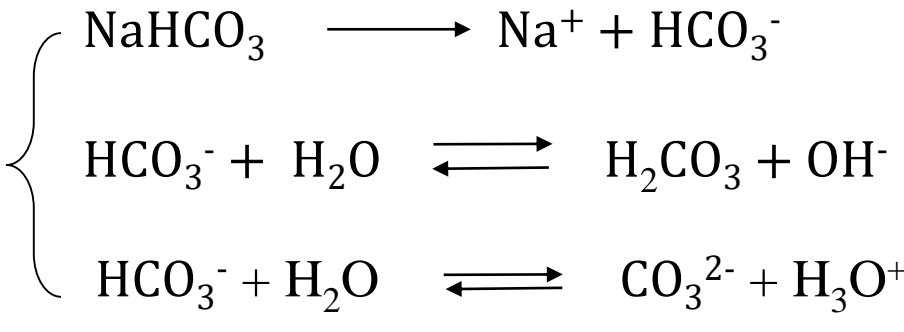
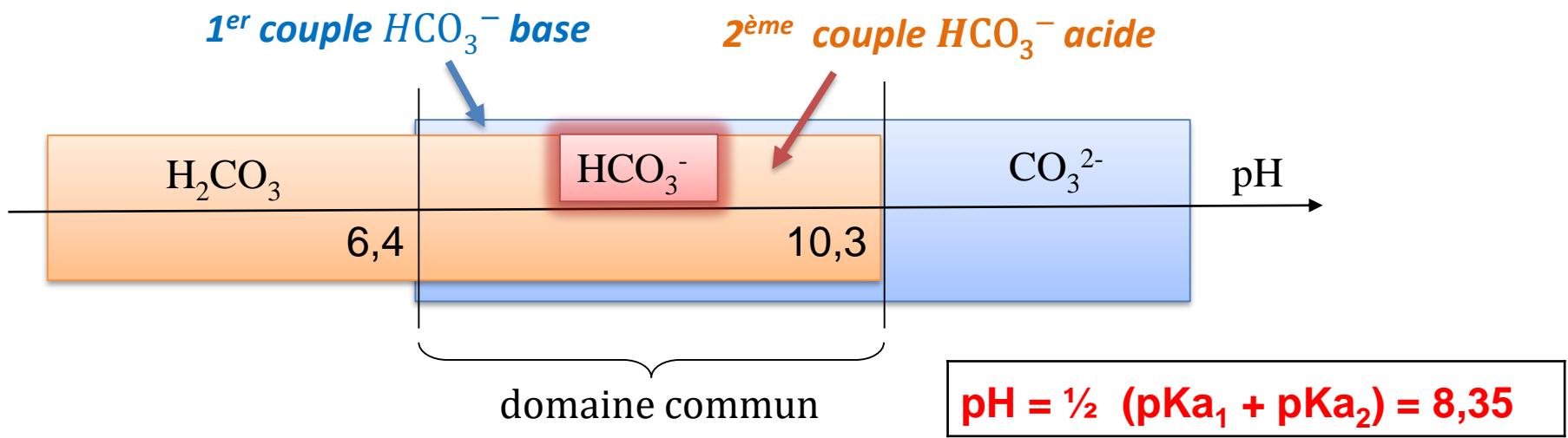
$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\cancel{\text{CH}_3\text{COO}^-}][\cancel{\text{NH}_3}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\cancel{\text{CH}_3\text{COOH}}][\cancel{\text{NH}_4^+}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,75 + 9,25) = 7$$

5) pH DES SOLUTIONS AMPHOTÈRES

Exemple : NaHCO_3 0,1 M ; $\text{pKa}_1(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pKa}_2(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$



$$\text{Ka}_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$
$$\text{Ka}_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

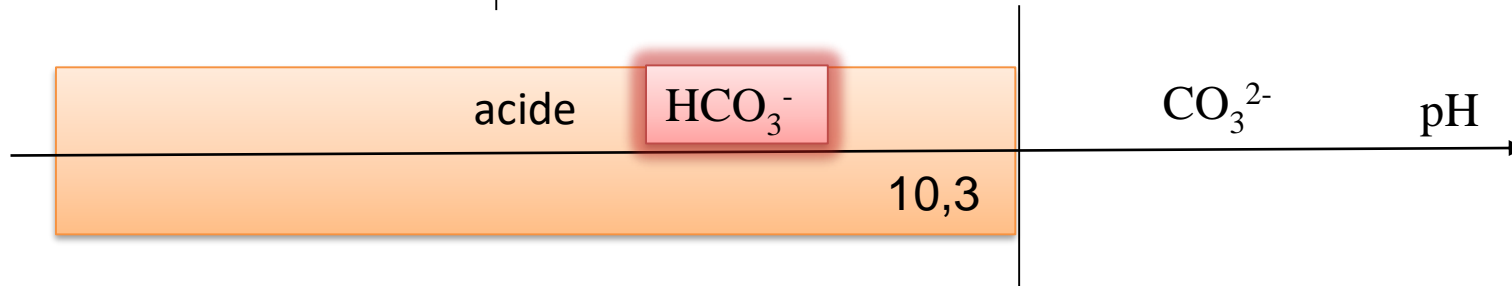
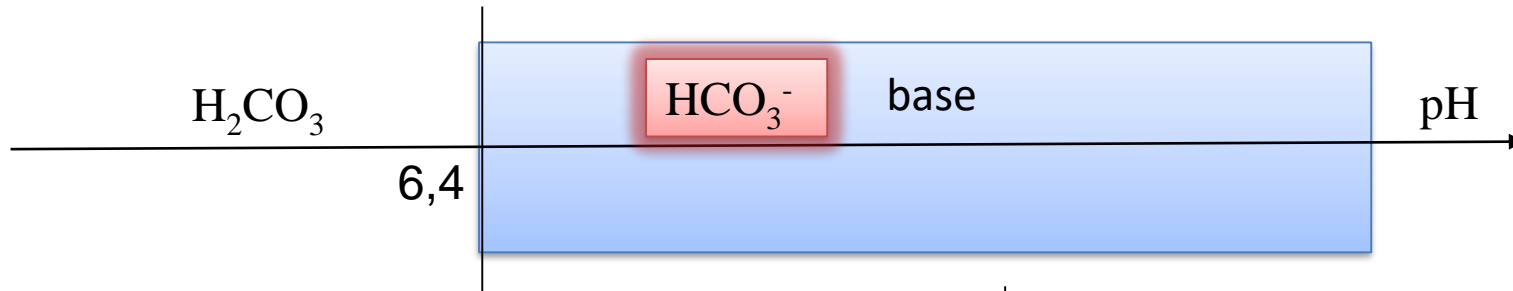
équation : $2 \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$
globale

avec $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$

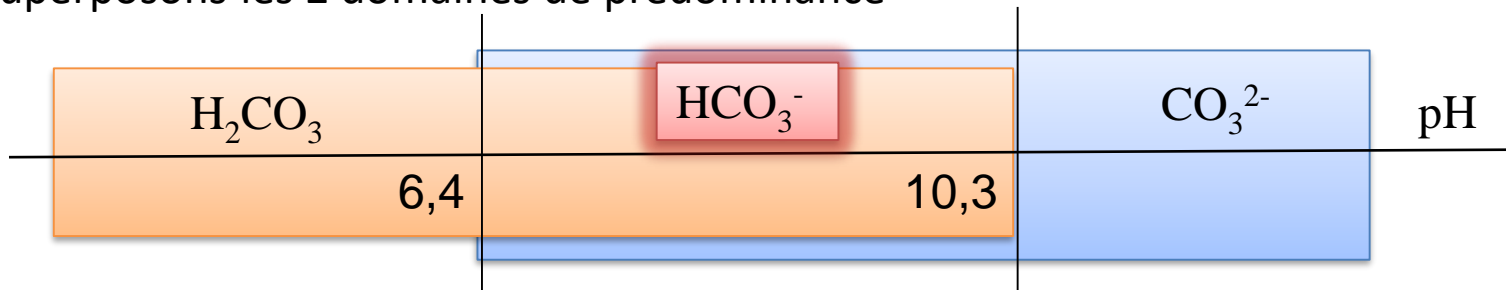
~~$\text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{HCO}_3^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$~~

et $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$

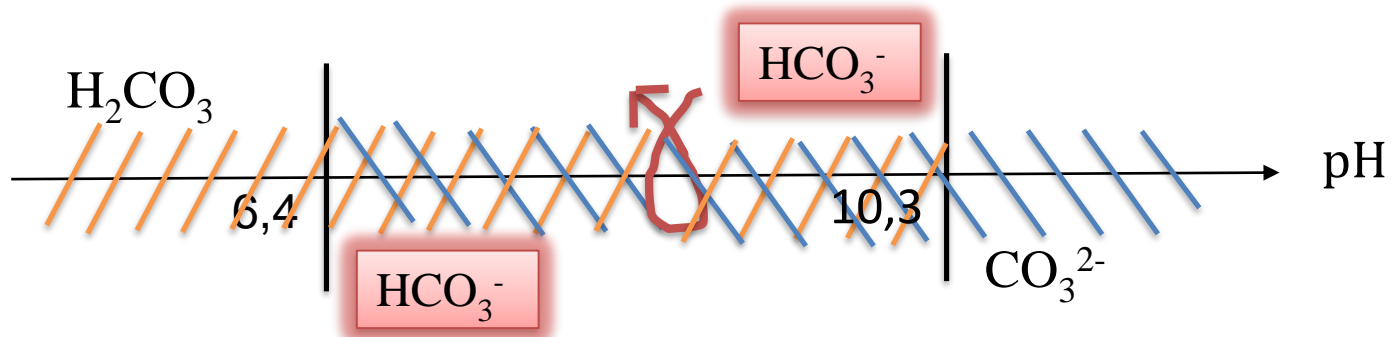
NaHCO_3 0,1 M ; $\text{pKa}_1(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pKa}_2(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$



Superposons les 2 domaines de prédominance



Autre présentation à éviter :

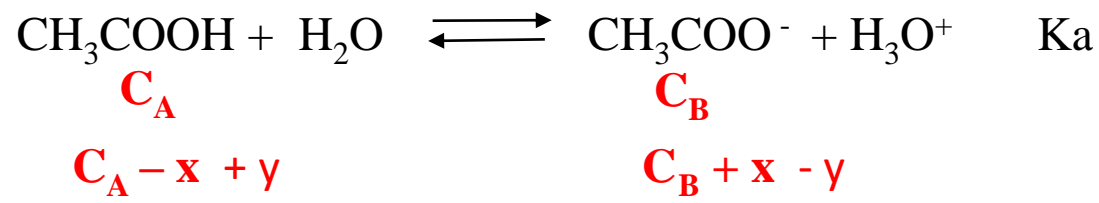
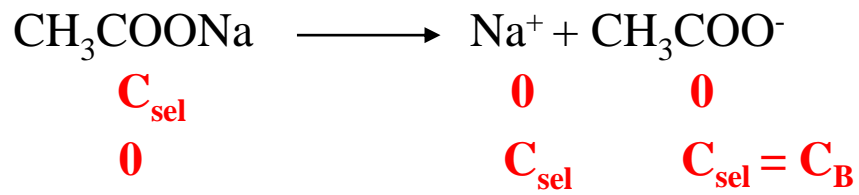


6) pH DES SOLUTIONS TAMPONS

Une solution **tampon** est une solution dont **le pH ne varie pas ou peu** lorsqu'on **ajoute** un **acide** ou une **base**, ou **lors d'une dilution**.

Exp 1 : Mélange d'ammoniaque NH_3 et son acide sous forme de sel : $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

Exp 2 : Mélange de $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, de concentrations respectives C_A et C_{sel}



CM : $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_A - x + y + C_B + x - y = C_A + C_B$

ENS : $[\cancel{\text{H}_3\text{O}^+}] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\cancel{\text{OH}^-}]$ **On néglige H_3O^+ et OH^- devant C_A et C_B**

ENS devient : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = C_B$ et CM $\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] + \cancel{C_B} = C_A + \cancel{C_B}$

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{C_B}{C_A} \qquad \textcolor{red}{\log K_a = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{C_B}{C_A}}$$

$$\textcolor{red}{\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_B}{C_A}}$$

RÉSUMÉ

espèces	exemples	pH
Solutions tampons	$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ $\text{HF} + \text{NaF}$ $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{pH} = \text{pKa} + \log C_B/C_A$
Les sels	NaCl , KCl , NaNO_3 , ... produisent 2 ions indifférents	$\text{pH} = 7$ pH indépendant de C
Les sels	$\underline{\text{NH}_4}\text{Cl}$ $\underline{\text{CH}_3}\underline{\text{NH}_3}\text{Cl}$ acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log C_A)$
Les sels	$\text{Na}\underline{\text{CH}_3}\underline{\text{COO}}$ base faible	$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pKb} - \log C_B)$
Les sels	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NH_4F , ... Les 2 sont faibles	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$
Sels d'amphotères	$\text{Na}\underline{\text{HCO}_3}$, $\text{Na}\underline{\text{HSO}_3}$, $\text{Na}\underline{\text{HS}}$	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2)$

C/ APPLICATIONS : DOSAGES ACIDO - BASIQUES

I – PRINCIPE

1°) Réaliser un titrage ou un dosage acide-base consiste à déterminer la normalité d'un acide ou d'une base (solution titrée) en utilisant une solution de normalité connue : solution titrante.

- Au point d'équivalence : le nombre de moles d'équivalent acide est égal au nombre de moles d'équivalent basiques.

$n_{eq}(A) = n_{eq}(B)$	$N_A V_A = N_B V_B$
-------------------------	---------------------

2°) Différentes méthodes permettant la détermination du volume équivalent V_{eq} :

❖ Colorimétrie ou volumétrie : en utilisant un indicateur coloré

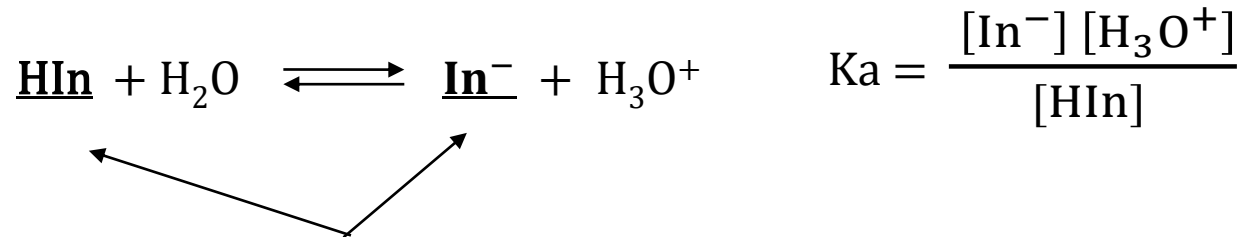
❖ pHmétrie : on relève $pH = f(V_{versé})$ avec un pH-mètre

❖ Conductimétrie : $\gamma = f(V)$

❖ Calorimétrie : on mesure l'élévation de température $T = f(V)$

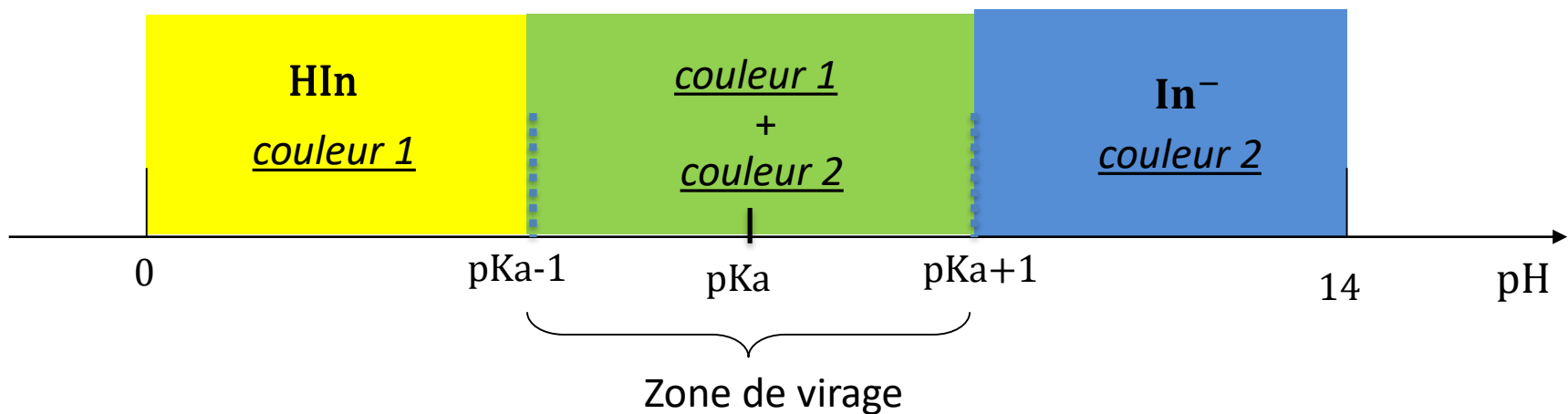
Indicateurs colorés :

Ce sont des acides ou bases faibles dont la couleur de la forme acide est différente de celle de la forme basique.















2 couleurs différentes

Exemple : Le **bleu de bromothymol** ou **BBT**



Exemples d'indicateurs colorés :

Indicateur	pK_A	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle ou Hélianthine	3,7	 rouge	3,2 – 4,4	 jaune
Vert de bromocrésol	4,7	 jaune	3,8 – 5,4	 bleu
Rouge de méthyle	5,1	 jaune	4,8 – 6,0	 rouge
Bleu de bromothymol	7,0	 jaune	6,0 – 7,6	 bleu
Rouge de phénol	7,9	 jaune	6,8 – 8,4	 rouge
Phénolphtaléine	9,4	 incolore	8,2 – 10,0	 rose violacé

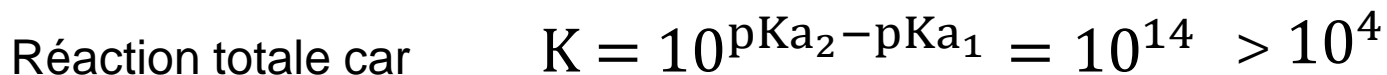
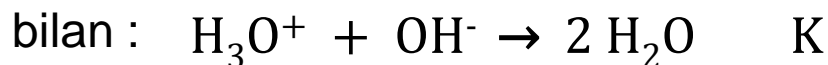
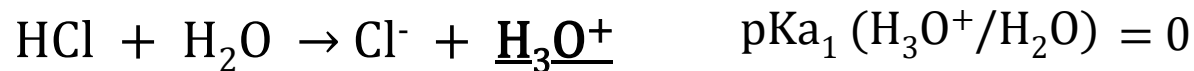
II – DOSAGE ACIDE-BASE

1) DOSAGE D'UN ACIDE FORT PAR UNE BASE FORTE

Exemple : dosage de HCl / NaOH



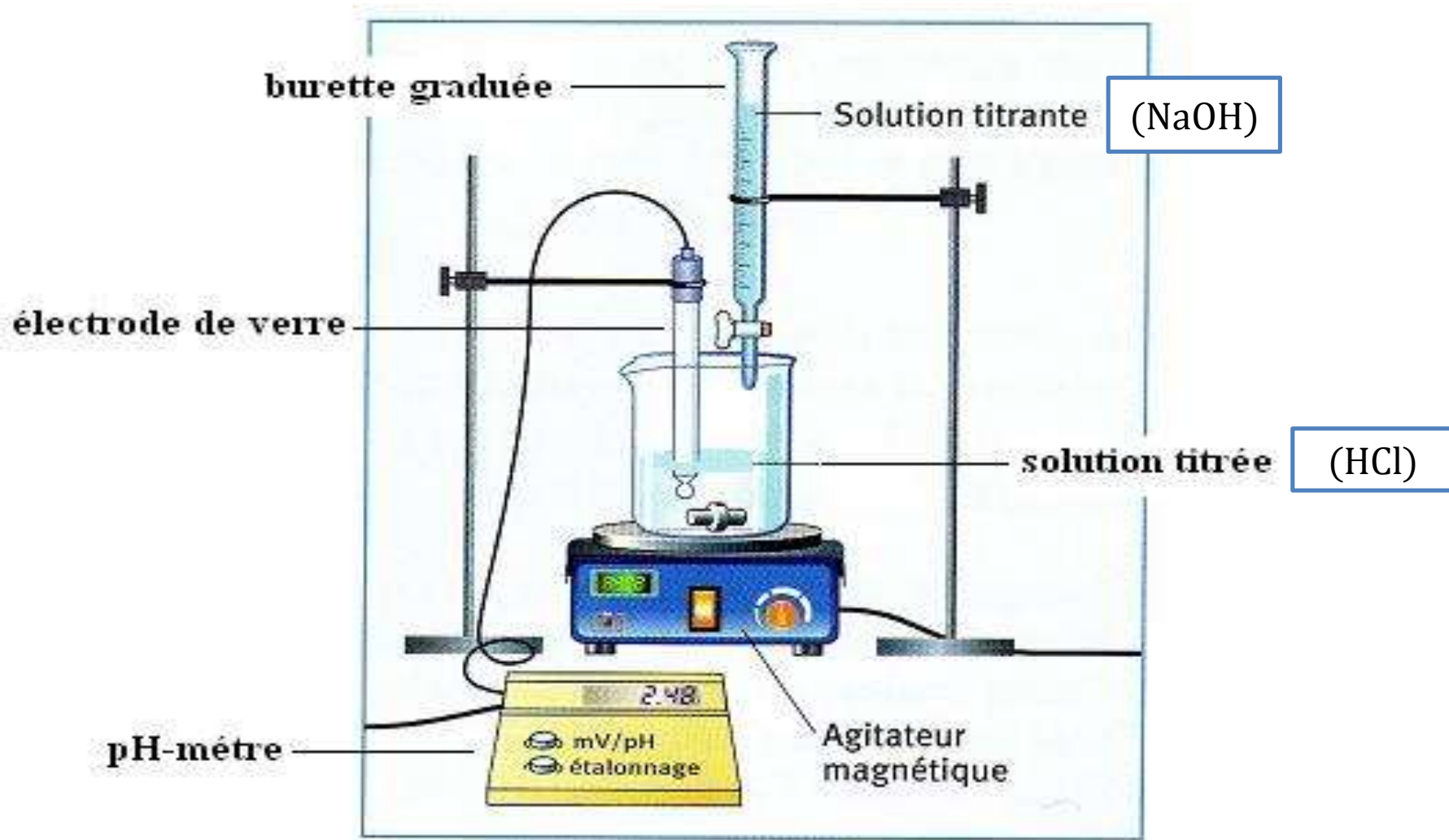
Réactions de dissociations :



donc toutes les réactions d'acides forts et de bases fortes peuvent être utilisées pour les dosages

$$\text{A l'équivalence : } N_A V_A = N_B V_{\text{eq}} \Rightarrow V_{\text{eq}} = \frac{N_A V_A}{N_B}$$

a) Dispositif expérimental du dosage pH-métrique

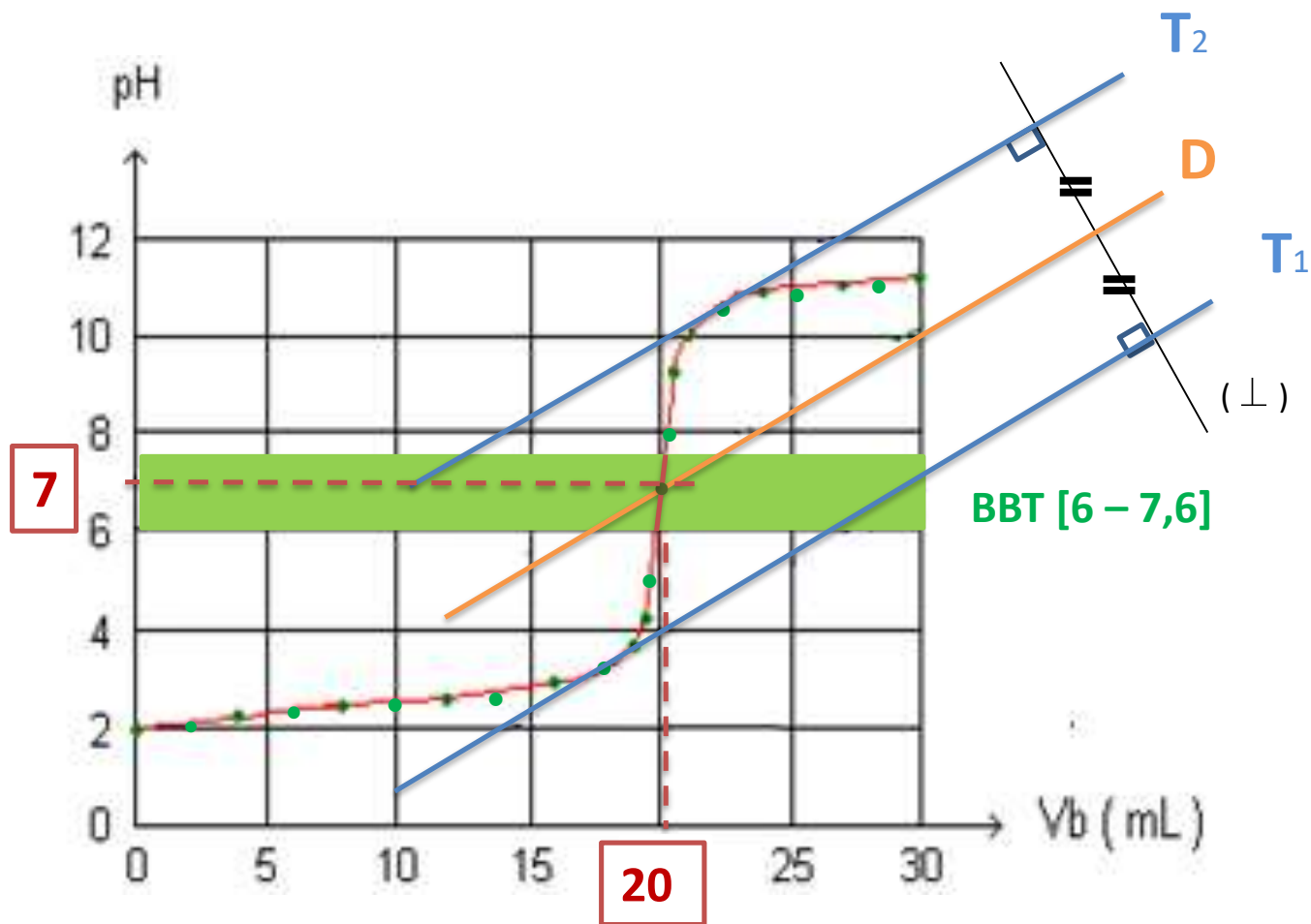


b) Tableau du dosage d'un acide fort par une base forte

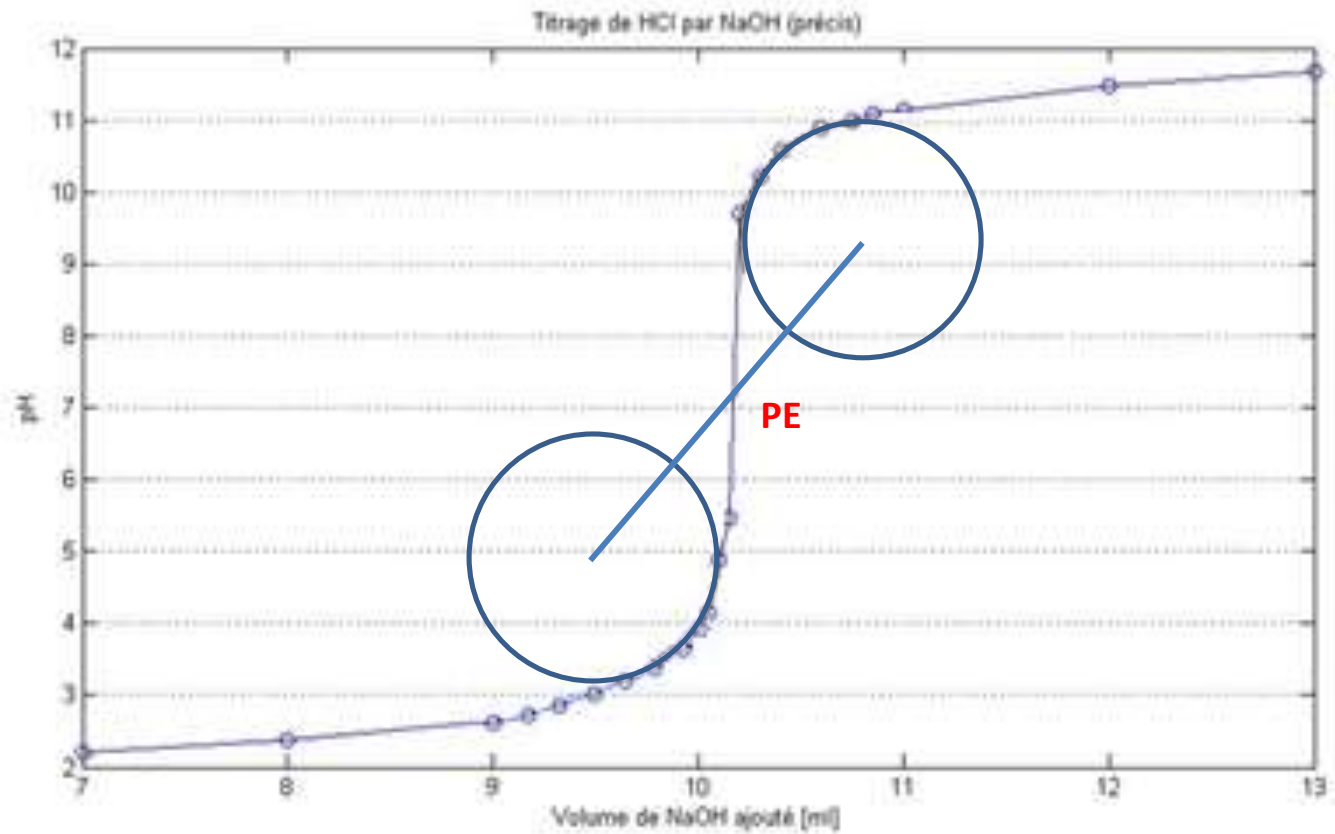
	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	pH
$V = 0$	$C_A V_A$ 0 excès	HCl seul si $C_A > 10^{-6,5} \text{ M}$ $\text{pH} = -\log C_A$ sinon Δ
$V < V_{\text{eq}}$	$C_A V_A > C_B V$ excès $C_A V_A - C_B V$ ε " "	excès de HCl $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_T} = -\log \frac{C_A V_A - C_B V}{V_A + V}$
$V = V_{\text{eq}}$	$C_A V_A = C_B V_{\text{eq}}$ excès ε ε " "	tout HCl a réagit avec la totalité de NaOH en donnant l'eau et le sel NaCl $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7$
$V > V_{\text{eq}}$	$C_A V_A = C_B V_{\text{eq}} < C_B V$ excès ε $C_B (V - V_{\text{eq}})$ " "	excès de OH^- : pH d'une base forte $[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V_T} = \frac{C_B (V - V_{\text{eq}})}{V_A + V}$ <div> <div>→</div> <div>pOH</div> <div>→</div> <div>pH</div> </div>

Exemple de titrage de 10 cm³ de HCl 10⁻² N / NaOH 5.10⁻³ N

Méthode des tangentes (saut de pH > 4)



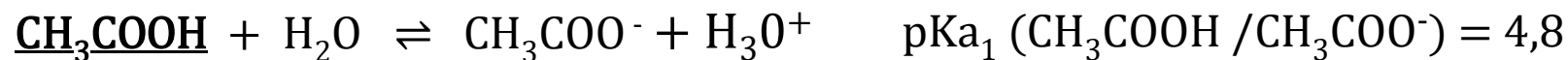
- Méthode des cercles :



2) DOSAGE D'UN ACIDE FAIBLE ET DE BASE FORTE

Exemple : CH_3COOH / NaOH
 C_A, V_A C_B, V

R. de dissociations :



$$K = 10^{\text{pKa}_2 - \text{pKa}_1} = 10^{14 - 4,8} = 10^{9,2} > 10^4$$

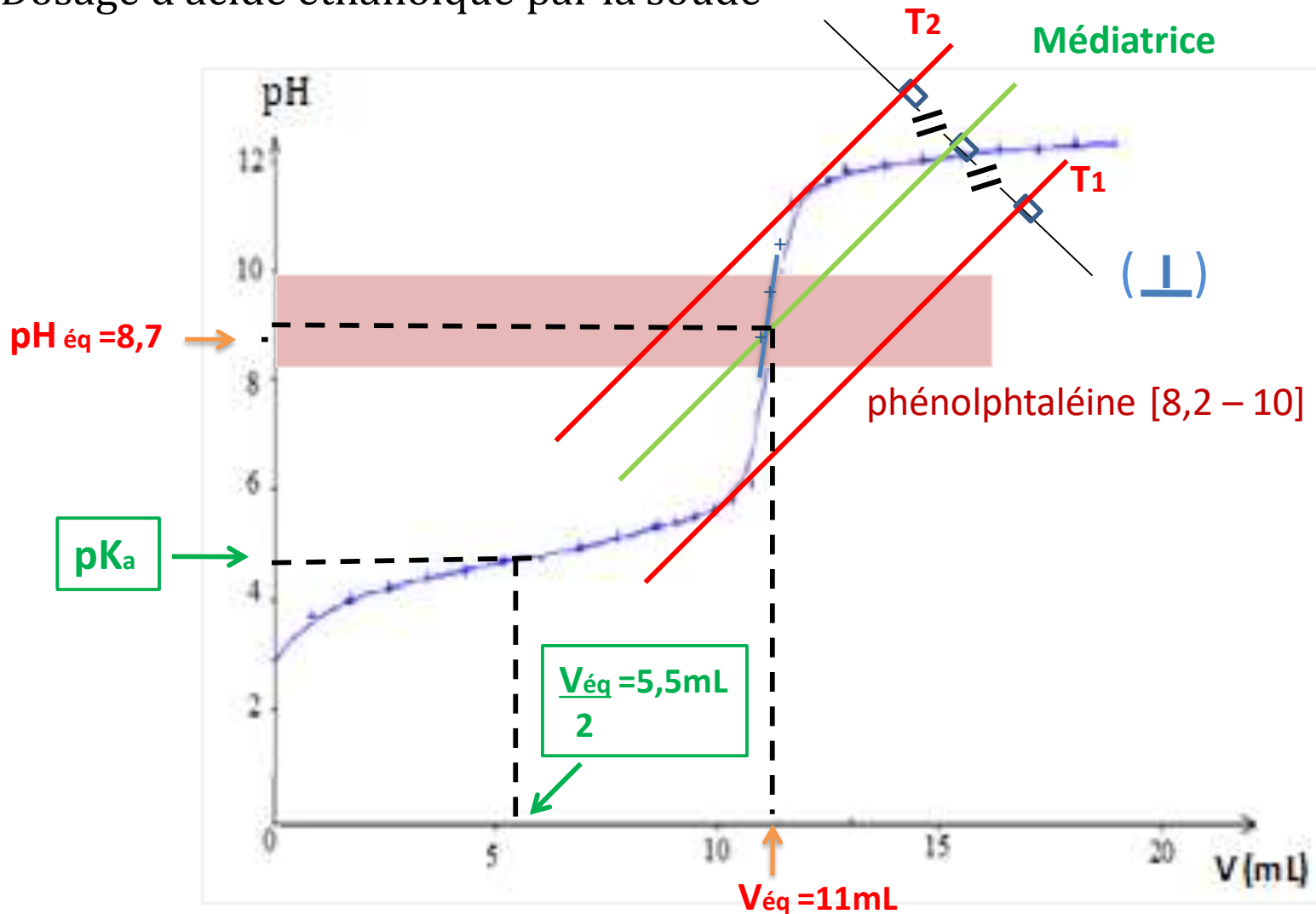
donc la réaction entre l'acide acétique et la soude est
une réaction totale elle peut servir pour les dosages :



Tableau du dosage d'un acide faible par une base forte

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$				pH
$V = 0$	$C_A V_A$	0	0	excès	Acide faible si $\text{pK}_a + \log C_A \geq 2$ $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_A) < 6,5$ sinon Δ
$V < V_{\text{eq}}$	$C_A V_A$ $C_A V_A - C_B V$	$C_B V$ ε	0 $C_B V$	excès " "	Solution tampon $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_B V}{C_A V_A - C_B V}$
$V = \frac{V_{\text{eq}}}{2}$	$C_A V_A$ $\frac{C_A V_A}{2}$	$\frac{C_B V_{\text{eq}}}{2} = \frac{C_A V_A}{2}$ ε	0 $\frac{C_A V_A}{2}$	excès " "	$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = 4,8$ pouvoir tampon maximum
$V = V_{\text{eq}}$	$C_A V_A$ ε	$= C_B V_{\text{eq}}$ ε	0 $C_B V_{\text{eq}}$	excès " "	au PE on a la b. faible CH_3COO^- Si $\text{pK}_b + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-] \geq 2$ $\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \log \frac{C_B V_{\text{eq}}}{V_A + V_{\text{eq}}})$ $\rightarrow \text{pH}$
$V > V_{\text{eq}}$	$C_A V_A = C_B V_{\text{eq}}$ ε	$C_B V$ $C_B (V - V_{\text{eq}})$	0 $C_B V_{\text{eq}}$	excès " "	mélange base forte base faible $\Rightarrow \text{pH imposé par la base forte}$ $\text{pOH} = -\log \frac{C_B (V - V_{\text{eq}})}{V_A + V} \rightarrow \text{pH}$

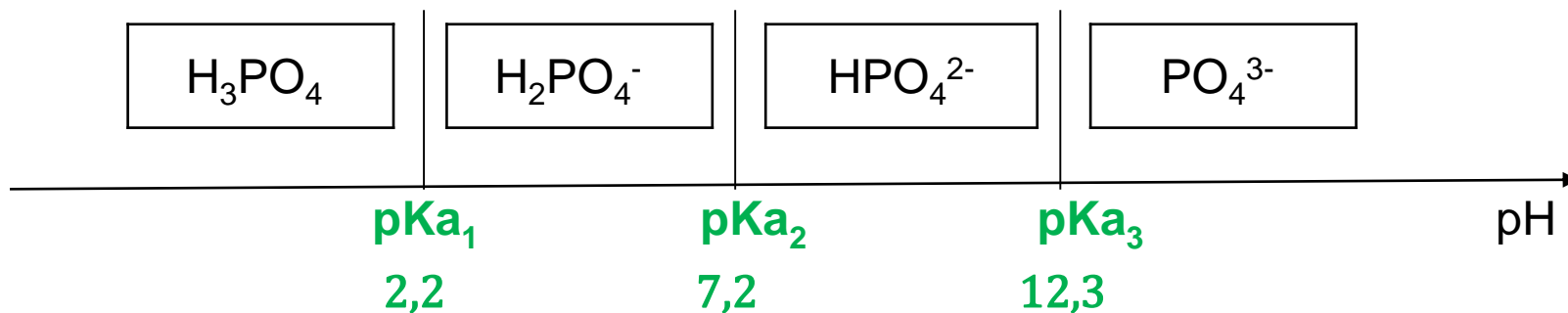
Dosage d'acide éthanoïque par la soude



Détermination du pK_a du couple acide base $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ à partir d'une courbe de dosage.

A la demi-équivalence ($V = V_{\text{eq}}/2$) : $\text{pH} = \text{pK}_a$

Diagramme de prédominance de l'acide phosphorique :



Equations de réactions du dosage successives du triacide faible $H_3PO_4/NaOH$

