

Chapitre 11: Réactions acide-base

- *équilibre d'ionisation de l'eau - K_w*
- *équilibre acide-base*
- *acides - bases - acide et base conjuguée*
- *coefficient de dissociation*
- *solution d'acide ou de base faible*
- *hydrolyse d'un sel*
- *solutions d'acides forts et d'acide faible*
- *solutions tampons*
- *acides polyprotiques*
- *neutralisation - courbes de titrage*



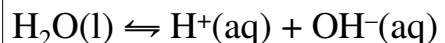
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

1

Equilibres acide-base dans H_2O

Equilibre de dissociation de l'eau: à 25°C



$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Avec, K_w : *produit ionique de l'eau*

Compte tenu de la condition d'électroneutralité:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$$

L'eau pure est donc formée essentiellement de molécules d'eau non dissociées et de 10^{-7} mol/dm³ de H^+ et de OH^-

La concentration en ions H^+ s'exprime par le pH:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad \Rightarrow \quad \text{dans l'eau pure : } pH = 7$$



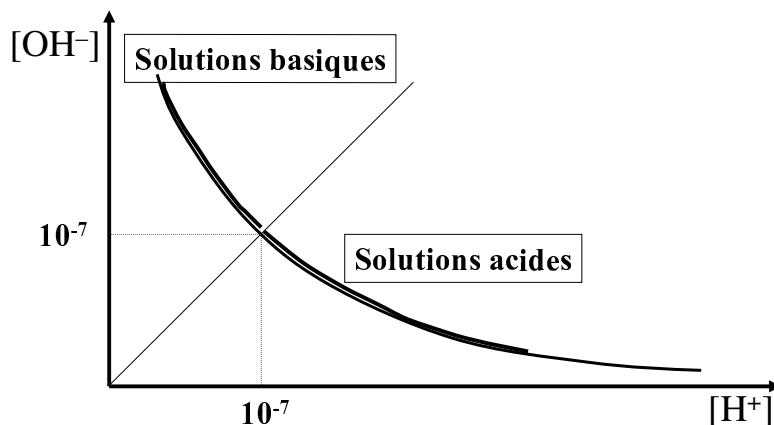
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

2

Solutions aqueuses caractère acido-basique

Dans toute solution aqueuse, $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$



Dans l'eau pure, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

ULB

Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

3

pH des solutions aqueuses

Dans toute solution aqueuse, $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$

Dans l'eau pure, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

la solution est *neutre*

pH = 7

solution *acide*

$[H^+] > 10^{-7}$ pH < 7

et $[OH^-] < 10^{-7}$

solution *basique*

$[H^+] < 10^{-7}$ pH > 7

et $[OH^-] > 10^{-7}$

ULB

Réactions acide-base

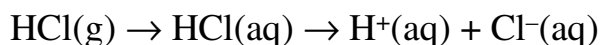
Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

4

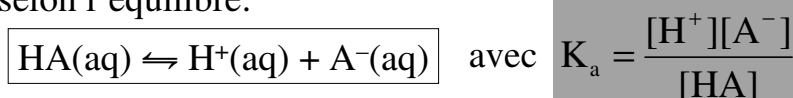
La fonction acide

- Classification de Brønsted-Lowry:

Un acide est un donneur de protons H^+



D'une manière générale, un acide HA se dissocie dans l'eau selon l'équilibre:



où K_a est la constante d'acidité de l'acide

$K_a \gg 1$, acide fortement dissocié en H^+ et A^- **Acide Fort**



$K_a \ll 1$, acide faiblement dissocié en H^+ et A^- **Acide faible**



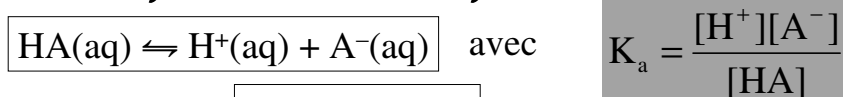
Réactions acide-base



Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

5

Acides forts - acides faibles



- **Définition:** $pK_a = -\log_{10} K_a$

- **Acides Forts**

($K_a \gg 1$) ou $pK_a < 0$

Acide	pK_a
HI	-10
HCl	-6
$H_2SO_4(1)$	-4
HNO_3	-2

- **Acides faibles**

($K_a \ll 1$) ou $pK_a > 0$

Acide	pK_a	Acide	pK_a
HSO_4^-	1,9	NH_4^+	9,25
HF	3,2	HCN	9,3
CH_3COOH	4,75	H_2O	14
HClO	7,5	CH_3OH	15,5



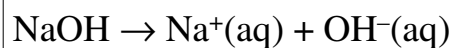
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

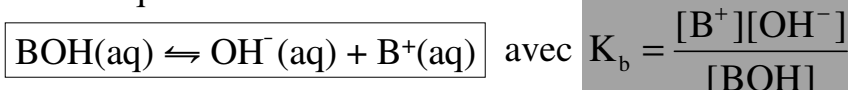
6

La fonction base

Une base est: accepteur de protons H^+ ou donneur de OH^-



D'une manière générale, une base BOH se dissocie dans l'eau selon l'équilibre:



où K_b est la constante basicité de la base

$K_b \gg 1$, base fortement dissociée en OH^- et B^+ **Base forte**

$$[BOH] \ll$$

$K_b \ll 1$, base faiblement dissociée en OH^- et B^+ **Base faible**

$$[BOH] \gg$$

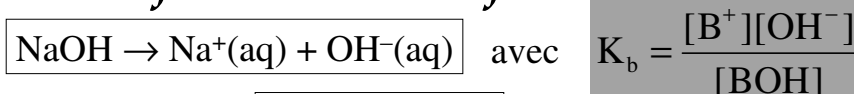


Réactions acide-base

Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

7

Bases fortes – bases faibles



• **Définition:** $pK_b = -\log_{10} K_b$

• Bases fortes

($K_b \gg 1$) ou $pK_b < 0$

Base	pK_b
NaOH	-1,75
KOH	-1,75

• Bases faibles

($K_b \ll 1$) ou $pK_b > 0$

Base	pK_b
CH_3NH_2	3,4
$(CH_3)_3N$	4,2
NH_3	4,75



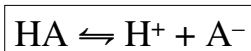
Réactions acide-base

Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

8

Acide et base conjuguée (1): définition

L'acide HA se dissocie selon la réaction



avec libération d'un proton (H^+).

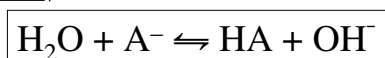
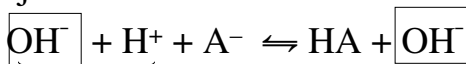
$$\Rightarrow K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Si on inverse la réaction,



On voit que A^- **capte un proton** $\Rightarrow A^-$ **est une base**

Si on ajoute OH^- aux deux membres de cette équation, on a:



avec libération d'un OH^-

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

HA et A^- sont appelés acide et base conjuguée



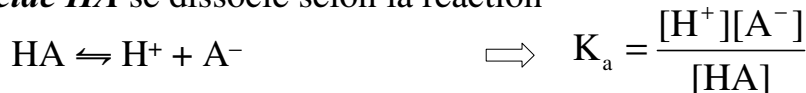
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

9

Acide et base conjuguée (2): $K_a \cdot K_b = K_w$

Un acide HA se dissocie selon la réaction



A^- est la base conjuguée de HA :



$$K_a K_b = \frac{[H^+][\cancel{A^-}]}{[HA]} \times \frac{[HA][\cancel{OH^-}]}{[A^-]} = [H^+][OH^-] = 10^{-14} = K_w$$

Donc, pour un acide et sa base conjuguée,

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

ou

$$pK_a + pK_b = 14$$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

10

pH d'un acide fort

- Soit un **acide fort** HA de **concentration analytique** $c_0 \text{ mol/dm}^3$

Par définition, l'acide est totalement dissocié:



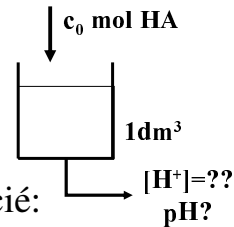
c_0 moles de HA vont donner c_0 moles de H^+

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = c_0$$

$$\log [\text{H}^+] = \log c_0 \quad \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log c_0 \quad \text{pour un acide fort}$$

Exemple: HCl avec $c_0 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ $\text{pH} = -\log 10^{-3} = +3$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

11

pH d'une base forte (1)

- Soit une **base forte** BOH de **concentration analytique** $c_0 \text{ mol/dm}^3$

Par définition, la base est totalement dissociée



c_0 moles de BOH vont donner c_0 moles de OH^-

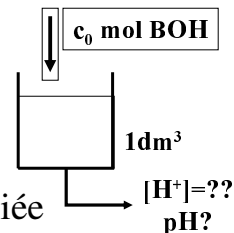
$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = c_0 \quad \log [\text{OH}^-] = \log c_0$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-] = -14$$

$$\log [\text{H}^+] = -14 - \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log c_0 \quad \text{pour une base forte BOH}$$



Réactions acide-base

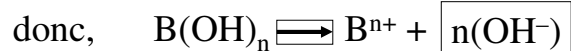
Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

12

pH d'une base forte (2)

- Soit une **base forte** $B(OH)_n$
de **concentration analytique** $c_0 \text{ mol/dm}^3$

Par définition, la base est totalement dissociée



c_0 moles de $B(OH)_n$ vont donner $(n.c_0)$ moles de OH^-

$$\Rightarrow [OH^-] = n.c_0 \quad \log [OH^-] = \log (nc_0)$$

$$pH = -\log [H^+] = 14 + \log [OH^-]$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 14 + \log (n.c_0)} \text{ pour base forte } B(OH)_n$$



Réactions acide-base

Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

13

pH de la base forte $B(OH)_n$ $pH = 14 + \log(nc_0)$

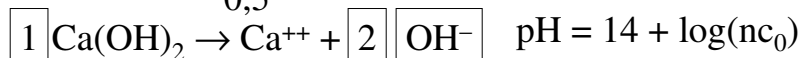
Exemples de calcul de pH d'une base forte:

- **NaOH** avec $c_0 = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ $pH = 14 + \log \underbrace{c_0}_{10^{-3}} = 14 - 3 = 11$

- **Solution de 1g de $Ca(OH)_2$ dans 500 cm^3** $MM = 74,1 \text{ g/mol}$

$$C_{Ca(OH)_2} = \frac{n_{Ca(OH)_2}}{V_{\text{solution}}} \quad n_{Ca(OH)_2} = \frac{m}{MM} = \frac{1}{74,1} = 0,0135 \text{ mol}$$

$$C_{Ca(OH)_2} = \frac{0,0135}{0,5} = 0,027 \text{ mol/dm}^3$$



$$pH = 14 + \log \boxed{2} C_{Ca(OH)_2} = 14 + \underbrace{\log(\boxed{2} \times 0,027)}_{-1,27} = 12,73$$



Réactions acide-base

Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

14

Application

- *Quelle masse de Ca(OH)_2 faut-il ajouter à de l'eau pour former 5 dm³ d'une solution de pH=10,2 ?*



$$\text{pH} = 10,2 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-10,2} = 6,31 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{6,31 \cdot 10^{-11}} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$c_{\text{Ca(OH)}_2} = \boxed{\frac{1}{2}} [\text{OH}^-] = 0,79 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Dans $V=5 \text{ dm}^3$:

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = 5 \times 0,79 \cdot 10^{-4} = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = n_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \text{MM} = 3,95 \cdot 10^{-4} \times 74,1 = 0,029 \text{ g}$$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

15

Acide faible: coefficient de dissociation

Définition du coefficient de dissociation α :

Rapport entre le nombre de moles d'acide (de base) dissociées et le nombre total de moles d'acide (de base) initialement présentes en solution

- Soit un acide HA à concentration $c_0 \text{ mol/dm}^3$ dans un volume $V \text{ dm}^3$, il y aura $n_0 = c_0 \cdot V$ moles

HA se dissocie partiellement selon: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

	n_{init}	n_0	0	0
Si y moles de HA se dissocient:	$\Rightarrow n_{\text{éq}}$	$n_0 - y$	y	y

Par définition : $\alpha = \frac{y}{n_0}$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung

c.be

16

Acide faible: relation entre α et K_a

Nombre de moles dans V dm³



$$\alpha = \frac{y}{n_0}$$

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

n_{init}	n_0	0	0
$n_{\text{éq}}$	$n_0 - y$	y	y
$[\]_{\text{éq}}$	$\frac{n_0 - y}{V}$	$\frac{y}{V}$	$\frac{y}{V}$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \frac{y}{V} \text{ comme } y = \alpha \cdot n_0 \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot \frac{n_0}{V} = \alpha \cdot c_0$$

$$[\text{HA}] = \frac{n_0 - y}{V} = \frac{n_0 - \alpha \cdot n_0}{V} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{V} = (1 - \alpha) \cdot c_0$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_0^2}{(1 - \alpha)c_0} \quad \text{c-à-d}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)}$$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

17

Acide faible - relation entre α et K_a (suite)



$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c_0 \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot c_0$$

$$\text{avec } K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)} \quad \Rightarrow \quad \alpha^2 c_0 + \alpha K_a - K_a = 0$$

$$\text{c-à-d } \alpha = f(K_a, c_0) \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log(\alpha c_0)$$

Pour un acide faible si $\alpha \ll 1$

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)} \quad \text{donc,}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

18

pH d'un acide faible



$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c_0 \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot c_0$$

Pour un acide faible si $\alpha \ll 1$, on a: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$

donc, $[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_0 = \sqrt{K_a c_0}$

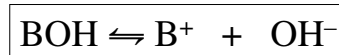
$$\log [\text{H}^+] = \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log c_0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_0$$



Base faible: coefficient de dissociation

Nombre de moles dans V dm³



$$\alpha = \frac{y}{n_0}$$

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

n_{init}	n_0	0	0
$n_{\text{éq}}$	$n_0 - y$	y	y
$[]_{\text{éq}}$	$\frac{n_0 - y}{V}$	$\frac{y}{V}$	$\frac{y}{V}$

$$[\text{B}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{y}{V}$$

Comme $y = \alpha \cdot n_0$, $[\text{B}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \frac{n_0}{V} = \alpha \cdot c_0$

$$[\text{BOH}] = \frac{n_0 - y}{V} = \frac{n_0 - \alpha \cdot n_0}{V} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{V} = (1 - \alpha) \cdot c_0$$

$$K_b = \frac{\alpha^2 c_0^2}{(1 - \alpha) c_0}$$

c-à-d

$$K_b = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)}$$



Base faible: relation entre α et K_b



$$[\text{B}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_0 \quad [\text{BOH}] = (1 - \alpha) \cdot c_0$$

$$\text{avec } K_b = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)} \quad \Rightarrow \quad \alpha^2 c_0 + \alpha K_b - K_b = 0$$

c-à-d $\alpha = f(K_b, c_0)$

Pour une base faible, si $\alpha \ll 1$

$$K_b = \frac{\alpha^2 c_0}{(1 - \alpha)} \quad \text{donc,}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_0}}$$

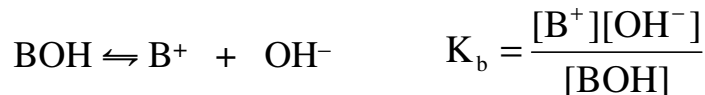


Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

21

pH d'une base faible



$$[\text{B}^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_0 \quad [\text{BOH}] = (1 - \alpha) \cdot c_0$$

Pour une base faible, si $\alpha \ll 1$ on a, $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c_0}}$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_0 = \sqrt{K_b c_0} \quad \log [\text{OH}^-] = \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log c_0$$

$$\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-] = -14$$

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log c_0 \quad \text{pour une base faible}$$

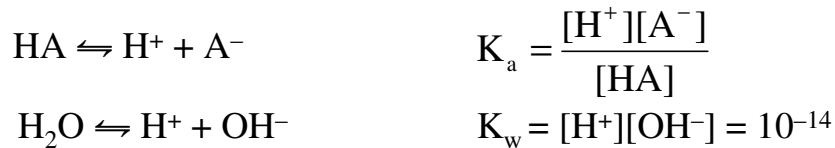


Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

22

pH d'un acide faible (cas général)



4 variables : $[\text{HA}], [\text{H}^+], [\text{A}^-], [\text{OH}^-]$

4 équations: • bilan masse "A": $c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ (1)

• bilan électroneutralité: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ (2)

• constante K_a : $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ (3)

• constante K_w : $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (4)



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

23

pH d'un acide faible (cas général) (suite)

$$c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (1) \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2) \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (4)$$

$$(3) \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (2) \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (\text{I})$$

$$(4): [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{I}), (4) \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}^+] - \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{II})$$

$$(1), (\text{II}) \Rightarrow [\text{HA}] = c_0 - [\text{A}^-] = c_0 - [\text{H}^+] + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{III})$$

$$(3): [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \Rightarrow (3), (\text{II}) \text{ et } (\text{III}) \Rightarrow$$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

24

pH d'un acide faible (cas général) (suite)

$$(3), (I) \text{ et } (III) \quad \Rightarrow \quad [H^+] = K_a \left(\frac{c_0 - [H^+] + \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{[H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}} \right)$$

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (K_a c_0 + 10^{-14})[H^+] - K_a 10^{-14} = 0 \quad 6 < \text{pH} < 8$$

Hypothèses simplificatrices:

- on néglige $[H^+]$ $[OH^-]$ de H_2O $[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c_0 = 0$

$$\text{pH} = -\log(\alpha c_0) \quad \text{avec} \quad \alpha^2 c_0 + \alpha K_a - K_a c_0 = 0$$

- on néglige $[A^-]$ devant $c_0 \Rightarrow [HA] = c_0 \quad [H^+]^2 = K_a c_0$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_0$$

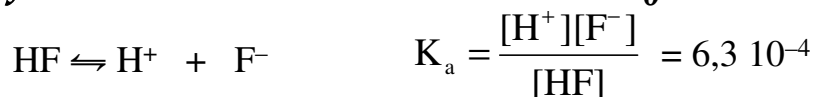


Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

25

Influence de concentration (c_0): α et pH



$$\alpha^2 c_0 + \alpha K_a - K_a c_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = f(K_a, c_0) \quad \text{pH} = -\log(\alpha c_0)$$

c_0 (mol/dm ³)	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
α	0,878	0,539	0,221	0,076	0,025
pH	4,1	3,3	2,7	2,1	1,6

Avec hyp. simplificatrices:

$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_0$	3,6	3,1	2,6	2,1	1,6
$\Rightarrow \Delta(\text{erreur})$	-0,5	-0,2	-0,1	0	0



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

26

pH d'un acide faible: résumé

Cas général

$$[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - (K_a c_0 + 10^{-14}) \cdot [H^+] - K_a 10^{-14} = 0 \quad (1)$$

Avec hypothèses simplificatrices:

- si on néglige $[H^+][OH^-]$ de H_2O , (1) devient:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c_0 = 0$$

- et si on néglige $[A^-]$ devant $c_0 \Rightarrow [HA] = c_0$ et (1) devient:

$$[H^+]^2 = K_a c_0 \quad \text{et donc} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_0$$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

27

Acide et base conjuguée: $K_a \cdot K_b = K_w$ (rappel)

Un acide HA se dissocie selon la réaction



A^- est la base conjuguée de HA :



$$K_a K_b = \frac{[H^+][\cancel{A^-}]}{[HA]} \times \frac{[\cancel{HA}][OH^-]}{[\cancel{A^-}]} = [H^+][OH^-] = 10^{-14} = K_w$$

Donc, pour un acide et sa base conjuguée,

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad \text{ou} \quad pK_a + pK_b = 14$$



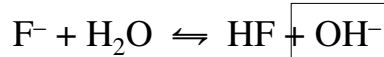
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

28

Hydrolyse d'un sel

- **Dissolution de NaCl dans l'eau:** Solution neutre, pH ≈ 7
- **Dissolution de NaF dans l'eau:** Solution basique, pH > 7



$$K_H = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}$$



donc
$$K_H = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{F}^-][\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

Plus l'acide est faible (K_a faible),
plus la solution sera basique (K_H élevé)



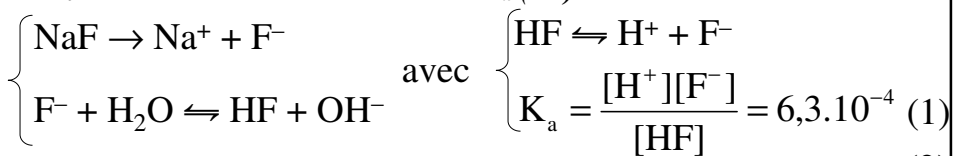
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

29

Calcul du pH d'hydrolyse de NaF (1)

- Soit une solution de NaF $K_a(\text{HF}) = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$
à $c_0 \text{ mol/dm}^3$ $pK_a(\text{HF}) = 3,2$



• Bilan F: $c_0 = [\text{HF}] + [\text{F}^-]$ (2)

• Bilan Na: $[\text{Na}^+] = c_0$ (3)

• Electroneutralité: $[\text{F}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$ (4)

Hypothèses: Solution basique $\Rightarrow [\text{H}^+] < 10^{-7}$

(4) $\Rightarrow [\text{F}^-] = c_0 - [\text{OH}^-]$

(2), (4) $\Rightarrow [\text{HF}] = c_0 - [\text{F}^-] = [\text{OH}^-]$ c-à-d $[\text{HF}] = [\text{OH}^-]$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

30

Calcul du pH d'hydrolyse de NaF (2)

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 6,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{c-à-d} \quad pK_a = 3,2$$

$$\Rightarrow [H^+] = K_a \frac{[HF]}{[F^-]} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} [HF] = [OH^-] \\ [F^-] = c_0 - [OH^-] \end{cases}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[OH^-]}{c_0 - [OH^-]}$$

Hypothèse: $[OH^-] \ll c_0$

$$[H^+] = K_a \frac{[OH^-]}{c_0} = K_a \frac{10^{-14}}{[H^+] \cdot c_0} \Rightarrow c_0 \cdot [H^+]^2 - 10^{-14} \cdot K_a = 0$$

$$[H^+] = 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log(c_0)$$

Pour une solution 0,01M NaF, $pH = 7 + 1,6 - 1 = 7,6$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

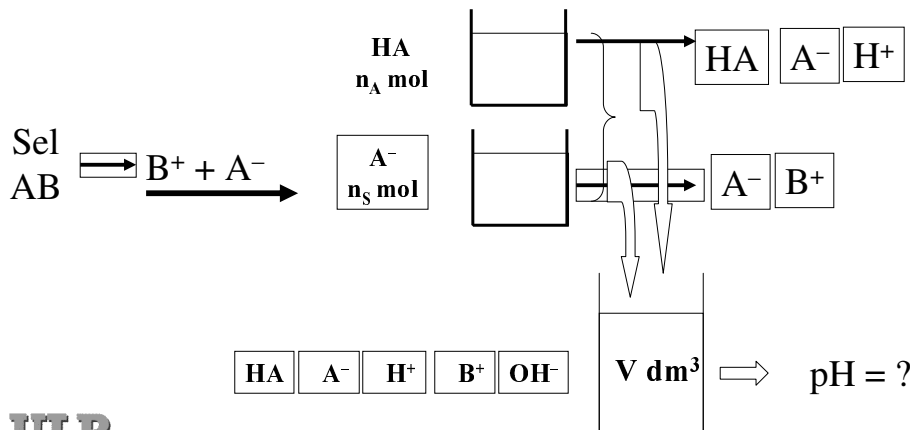
31

Solutions tampon (1)

Définition: Solution d'un acide et de sa base conjuguée

Soit l'acide HA qui se dissocie selon $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

La solution tampon est constituée d'un mélange de

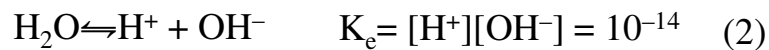
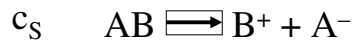


Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

32

Solutions tampon (2)



• Bilan A: $c_A + c_S = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$

• Bilan B: $c_S = [\text{B}^+] \quad (4)$

• Electroneutralité: $[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{B}^+] + [\text{H}^+] \quad (5)$

$$(1) \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (5) \Rightarrow [\text{A}^-] = c_S + [\text{H}^+] \quad (6)$$

$$(3) \quad [\text{HA}] = c_A + c_S - [\text{A}^-] \quad (7)$$

$$\Rightarrow [\text{HA}] = c_A - [\text{H}^+]$$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

33

Solutions tampon (3)

donc $[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$ avec $\begin{cases} [\text{HA}] = c_A - [\text{H}^+] \\ [\text{A}^-] = c_S + [\text{H}^+] \end{cases}$

Hypothèse: c_A et $c_S \gg [\text{H}^+]$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \frac{c_A}{c_S} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_S}{c_A}$$

Propriétés des solutions tampon

- si $c_A = c_S$, $\text{pH} = \text{p}K_a$
- le pH ne varie pas si la solution s'évapore ou est diluée car c_A et c_S varient dans les mêmes proportions
- le pH varie peu si on, ajoute une base ou un acide

à la solution tampon $\Rightarrow$ **ajout d'acide fort au tampon**

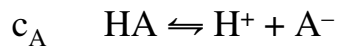


Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

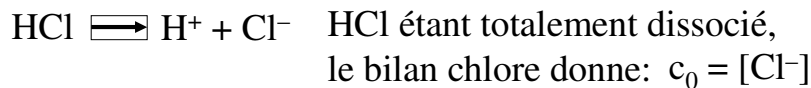
34

Solutions tampon (4): +acide fort



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

- Ajoutons un acide fort HCl à raison de $c_0 \text{ mol/dm}^3$



Corrigeons le bilan E.N dans équation (5)

$$[\text{A}^-] + \cancel{[\text{OH}^-]} + \overbrace{[\text{Cl}^-]}^{c_0} = c_S + [\text{H}^+] \quad \text{donc, } [\text{A}^-] = c_S + \cancel{[\text{H}^+]} - c_0$$

$$\boxed{[\text{A}^-] = c_S - c_0} \quad (6')$$

or, bilan A: $c_A + c_S = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$

$$\Rightarrow [\text{HA}] = c_A + c_S - [\text{A}^-]$$

$$\boxed{[\text{HA}]} = c_A + c_S - c_S + c_0 = \boxed{c_A + c_0} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_S - c_0}{c_A + c_0}$$

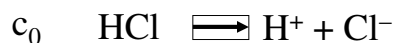
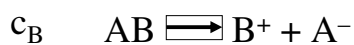
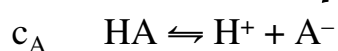
ULB

Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

35

Solutions tampon (5): +acide fort (suite)



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_S}{c_A}$$

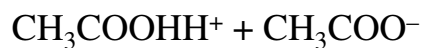
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_S - c_0}{c_A + c_0}$$

$$\text{Soit } c_A = c_S = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_a}$$

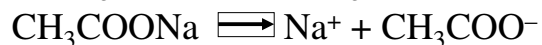
$$\text{et } c_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3 \quad \boxed{\text{Rem: si HCl seul, pH} = 2!}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01} = \text{pK}_a + \log \frac{0,099}{0,11} = \text{pK}_a - 0,05$$

Application:



$$\boxed{\text{pK}_a = 4,75}$$



$$c_A = c_S = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \quad c_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3 \quad \boxed{\text{pH} = 4,70}$$

ULB

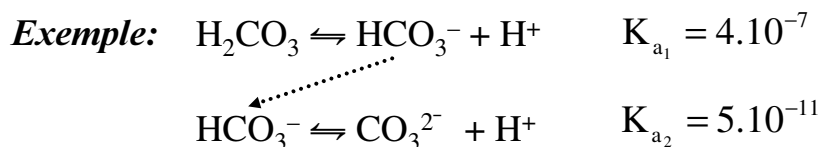
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

36

Acides poly-protiques : H_2CO_3

Ces acides cèdent leurs protons selon deux équilibres successifs:



Application:

Pour une solution de concentration $c_a = 0,001 \text{ mol/dm}^3$ en acide carbonique H_2CO_3 , calculer le pH et les concentrations en H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.10^{-7} \quad K_{a_2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5.10^{-11}$$

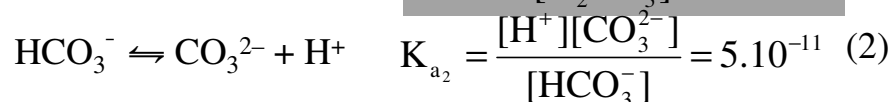
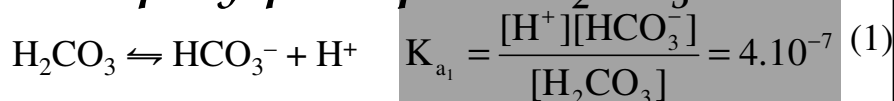


Réactions acide-base

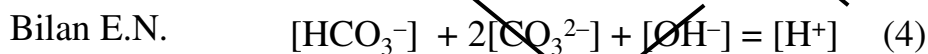
Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

37

Acides poly-protiques : H_2CO_3 (suite)



Donnée: $c_a = 0,001 \text{ mol/dm}^3$



Hypothèse: acide $\Rightarrow [OH^-] < 10^{-7}$

$$(2) \Rightarrow \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{5.10^{-11}}{[H^+]} \Rightarrow [CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]$$

$$(4) \Rightarrow [HCO_3^-] = [H^+] \quad (3), (4) \Rightarrow [H_2CO_3] = c_a - [H^+]$$



Réactions acide-base

Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

38

Acides poly-protiques : H_2CO_3 (suite)

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.10^{-7}$$

$$[H_2CO_3] = c_a - [H^+]$$

$$\Rightarrow [H^+] = 4.10^{-7} \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

$$[HCO_3^-] = [H^+]$$

$$[H^+] = 4.10^{-7} \frac{c_a - [H^+]}{[H^+]} \quad \text{puisque } c_a = 0,001 \Rightarrow c_a \gg [H^+]$$

$$[H^+]^2 = c_a \times 4,7.10^{-7} = 4,7.10^{-10} \Rightarrow [H^+] = 2,17.10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 4,7} \quad [HCO_3^-] = [H^+] = 2,17.10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5.10^{-11}$$

$$\Rightarrow [CO_3^{2-}] = 5.10^{-11} \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]} = 5.10^{-11} \text{ mol/dm}^3$$

ULB

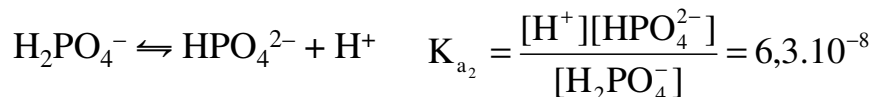
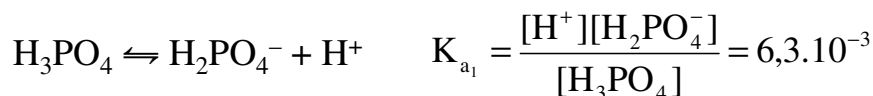
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

39

Acides poly-protiques : H_3PO_4

Acide phosphorique



Bilan PO_4 $c_a = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

Bilan E.N. $1[H_2PO_4^{1-}] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + \cancel{[OH^-]} = [H^+]$

5 équations à 5 inconnues

ULB

Réactions acide-base

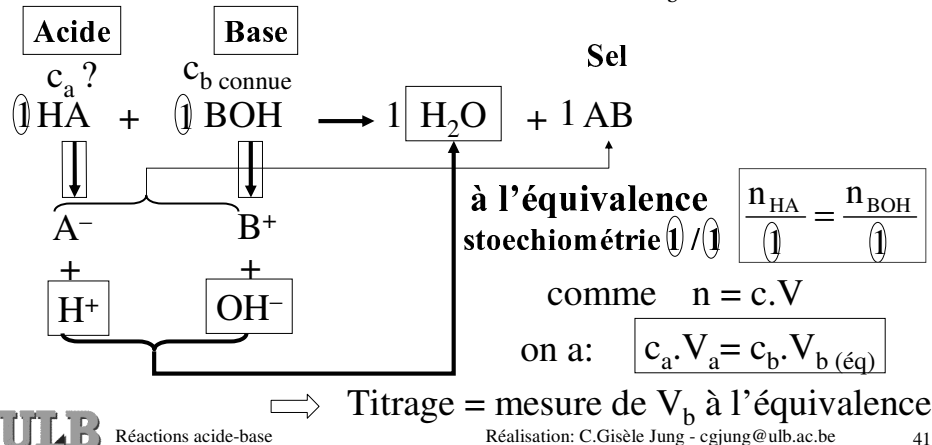
Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

40

Courbes de titrage - point d'équivalence

• Acide par base (cas du mono-acide)

Soit un volume V_a d'un acide (HA)
de concentration inconnue c_a (mol/dm³) auquel on ajoute
une base (BOH) de concentration connue c_b (mol/dm³)



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

41

pH avant point équivalence

$$c_a = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3, V_a = 10^{-2} \text{ dm}^3 \quad n_a = c_a V_a = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_b = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ et } V_b = \boxed{x} \text{ cm}^3 \text{ de base ajoutée}$$

$$n_b = c_b V_b = 10^{-1} \cdot (x \cdot 10^{-3}) = x \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$V_{\text{solution}} = V_a + V_b = 10^{-2} + (x \cdot 10^{-3}) \text{ dm}^3$$

• Soit

Acide Fort

Base Forte



$$n_0(H^+) = 10^{-3}$$

$$n =$$

$$\boxed{10^{-3} - x \cdot 10^{-4}}$$

• si $\boxed{x} < 10 \text{ cm}^3 \quad n_b < n_a$

$$V_{\text{solution}} = 10^{-2} + (x \cdot 10^{-3}) \Rightarrow \text{il reste } (n_a - n_b) \text{ mol de } H^+ \text{ à titrer}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-3} - x \cdot 10^{-4}}{10^{-2} + x \cdot 10^{-3}}$$

• si $\boxed{x} = 10 \text{ cm}^3$

point d'équivalence $n_a = n_b$



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

42

pH après point d'équivalence

n

Acide Fort

Base Forte



$$n_0(\text{H}^+) = 10^{-3}$$

- si $x > 10 \text{ cm}^3$ $n_b > n_a$ $x \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ mol de OH^- en excès
 $V_{\text{solution}} = 10^{-2} + (x \cdot 10^{-3})$

$$[\text{OH}^-] = \frac{x \cdot 10^{-4} - 10^{-3}}{10^{-2} + x \cdot 10^{-3}} \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

⇒ *Calcul du pH pour chaque volume V_b de base ajoutée*



Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

43

Calcul du pH pour chaque V_b ajouté

x cm³ V_b ajoutés

V_b (dm ³)	$[\text{H}^+]$ (mol/dm ³)	$[\text{OH}^-]$ (mol/dm ³)	pH	
0	0,1		1	Avant équivalence $n_b < n_a$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-3} - x \cdot 10^{-4}}{10^{-2} + x \cdot 10^{-3}}$
2 · 10 ⁻³	0,0667		1,17	
5 · 10 ⁻³	0,0333		1,48	
8 · 10 ⁻³	0,0111		1,95	
10 · 10 ⁻³	→ 0	→ 0		Equivalence $n_b = n_a$
12 · 10 ⁻³		0,00909	11,96	Après équivalence $n_b > n_a$ $[\text{OH}^-] = \frac{x \cdot 10^{-4} - 10^{-3}}{10^{-2} + x \cdot 10^{-3}}$
15 · 10 ⁻³		0,02	12,3	
18 · 10 ⁻³		0,0	12,45	

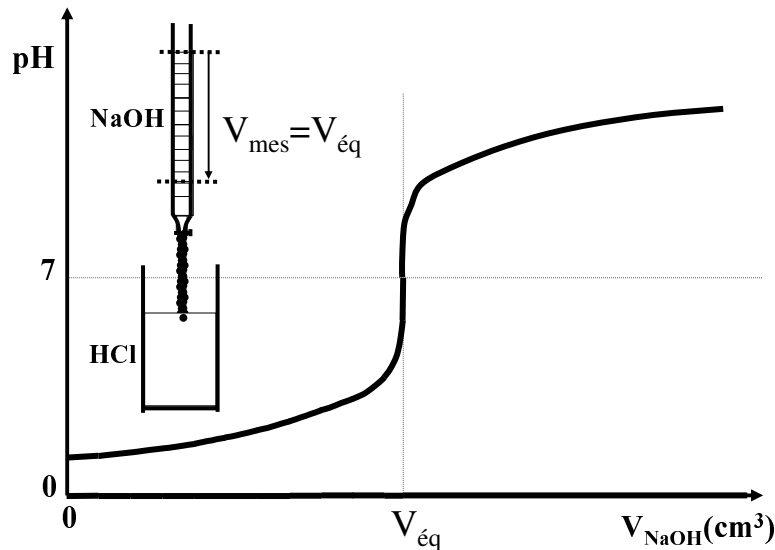


Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

44

Titrage acide fort par base forte



ULB

Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

45

pH jusqu'au point équivalence

$$c_a = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3, V_a = 10^{-2} \text{ dm}^3 \quad n_a = c_a V_a = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_b = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ et } V_b = x \text{ cm}^3 \text{ de base ajoutée}$$

$$n_b = c_b V_x = 10^{-1} \cdot (x \cdot 10^{-3}) = x \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

• Soit

Acide faible

Base Forte



$$n_0(\text{H}^+) \quad 10^{-3} \quad 0 \quad 0$$

$$x = 5 \text{ cm}^3 \quad 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4} \quad 0 \quad 5 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$$

$$x = 10 \text{ cm}^3 \quad 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-4} \quad 0 \quad 10 \cdot 10^{-4}$$

point d'équivalence $n_a = n_b$

$$\Rightarrow \text{pH}_{\text{éq}} = \text{pH d'hydrolyse du sel}$$

ULB

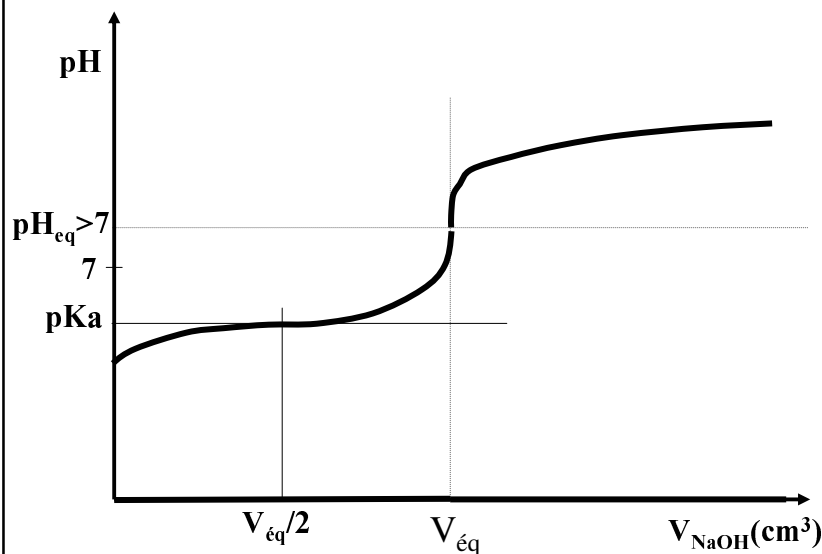
Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

$\text{pH}_{\text{éq}} > 7$

46

Titration acide faible par base forte



ULB

Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

47

Caractéristiques : indicateurs colorés

Indicateur	couleur acide	pH	couleur basique
Bleu de bromothymol	jaune	3-4,6	violet
Méthyl orange	rouge	3,1-4,5	jaune
Rouge de méthyle	rouge	4,2-6,3	jaune
Bleu de thymol	jaune	8-9,6	bleu
Phénolphthaléine	incoloré	9,3-10,5	bleu

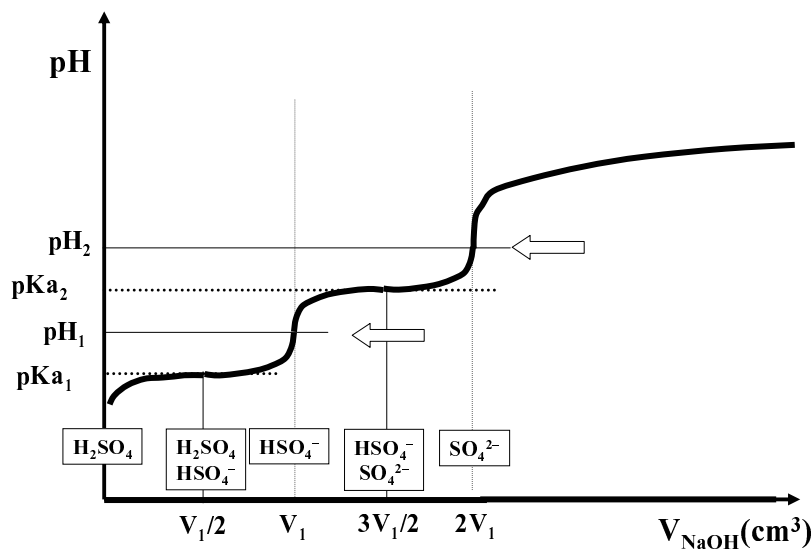
ULB

Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

48

Titration acide polyprotique par base forte



ULB

Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

49

Chapitres choisis de Chimie Générale

Cours manuscrit: Hon.Prof. A.Fontana
Animation Powerpoint: Dr.Sc. C.G.Jung

afontana@ulb.ac.be cgjung@ulb.ac.be

Université Libre de Bruxelles (ULB)
 Solvay Business School - Centre Emile Bernheim (CEB)
 50, Av.F.D.Roosevelt CP 145/1– B1050 Bruxelles

<http://www.ulb.ac.be/soco/ceb>

ULB

Réactions acide-base

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

50