

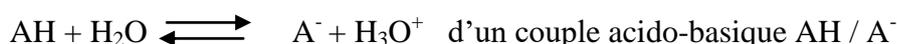
EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

II/ pH ET ACIDITE DES SOLUTIONS

- Une solution aqueuse est dite « **neutre** » si elle contient autant d'ions hydronium H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^- .
- Une solution est dite « **acide** » si elle contient plus d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- .
- Une solution est dite « **basique** » si elle contient plus d'ions OH^- que d'ions H_3O^+ .

A 25 °C, une solution aqueuse est acide si $\text{pH} < 7$, neutre si $\text{pH} = 7$, basique si $\text{pH} > 7$:

Soit l'équilibre d'hydrolyse :



D'après l'expression de K_a , $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{AH}] / [\text{A}^-]$ sachant que $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Ce qui implique :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{A}^-] / [\text{AH}]$$

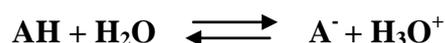
Important :

Pour les raisonnements utilisés dans les réactions acido-basiques, il est important de poser un certain nombre d'équations et de faire des approximations de façon à pouvoir résoudre les exercices. Ces équations portent des noms particuliers. Il s'agit :

- de la loi d'action de masse, correspondant à l'expression de K , constante d'équilibre
- du produit ionique de l'eau ou autoprotolyse de l'eau : K_e
- de l'électroneutralité : dans cette équation, on écrit l'égalité suivante : la somme des concentrations des espèces chargées positivement est égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement.
- de la conservation de la matière : dans cette équation, on écrit que la concentration initiale d'un composé est égale à la somme des concentrations de ce composé et de son conjugué, formé au cours de la réaction considérée.

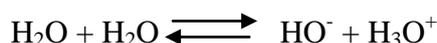
II-1/ LES SOLUTIONS ACIDES

Soit la réaction acido-basique :



Les deux couples acido-basiques mis en jeu sont AH / A^- et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$. Il s'agit en fait d'une réaction d'hydrolyse.

La réaction acido-basique se produisant en solution aqueuse coexiste à tout instant avec l'équilibre de dissociation de l'eau :



Un inventaire rapide nous indique que 5 espèces sont présentes en solution : A, H₂O, B, OH⁻ et H₃O⁺. Les concentrations de ces espèces sont reliées entre elles par quatre relations :

- La loi d'action de masse : $K_a = [A^-] [H_3O^+] / [AH]$
- Le produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+] [OH^-]$
- L'équation d'électroneutralité, appliquée à la solution : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$
- La conservation de la matière : $C_a = [A^-] + [AH]$ avec C_a , la concentration initiale en acide.

On cherche à exprimer la concentration en ion hydronium, H₃O⁺ en fonction de paramètres connus tels que K_a , K_e et C_a .

D'après l'expression du produit ionique : $[OH^-] = K_e / [H_3O^+]$

En remplaçant $[OH^-]$ dans l'expression d'électroneutralité, il vient :

$$[A^-] = [H_3O^+] - (K_e / [H_3O^+])$$

En remplaçant $[A^-]$ par son expression dans la relation de conservation de la matière, on a :

$$[AH] = C_a - [[H_3O^+] - (K_e / [H_3O^+])] = C_a - [H_3O^+] + (K_e / [H_3O^+])$$

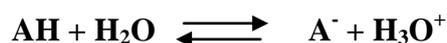
On a ainsi obtenu une expression pour $[A^-]$ et $[AH]$ qu'on utilise dans l'expression de la loi d'action de masse:

$$\begin{aligned} K_a &= [A^-] [H_3O^+] / [AH] \\ K_a &= [H_3O^+] - (K_e / [H_3O^+]) \times [H_3O^+] / C_a - [H_3O^+] + K_e / [H_3O^+] \\ K_a &= [H_3O^+]^2 - K_e / [C_a [H_3O^+] - [H_3O^+]^2 + K_e] / [H_3O^+] \\ K_a &= [H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+] / [C_a [H_3O^+] - [H_3O^+]^2 + K_e] \\ K_a C_a [H_3O^+] - K_a [H_3O^+]^2 + K_a K_e &= [H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+] \\ [H_3O^+]^3 - K_e [H_3O^+] - K_a C_a [H_3O^+] + K_a [H_3O^+]^2 - K_a K_e &= 0 \\ [H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_e + C_a K_a) [H_3O^+] - K_e K_a &= 0 \end{aligned}$$

Ainsi le calcul du pH, c'est-à-dire la détermination de la concentration en ion H₃O⁺, consiste donc à résoudre une équation du 3^{ème} degré. Nous pouvons généralement obtenir beaucoup plus simplement des solutions approchées très satisfaisantes en faisant un certain nombre d'approximations, conduisant à des simplifications qui doivent être justifiées. Ainsi, nous distinguerons plusieurs cas.

❖ Cas des acides faibles :

Soit l'équilibre acido-basique suivant :



On peut calculer facilement le pH d'une telle solution, si deux approximations sont faites

1^{ère} approximation : Les ions hydronium produits par la dissociation de l'eau peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Cette hypothèse est vérifiée si on peut mesurer la valeur du pH de la solution d'acide et que $pH \leq 6,5$.

2^{ème} approximation : L'acide est suffisamment peu dissocié (suffisamment faible) pour pouvoir négliger $[A^-]$ devant $[AH]$. On peut considérer que cette 2^{ème} approximation est vérifiée si

$[AH] / [A^-] \geq 10$. Ainsi, en utilisant la loi d'action de masse, il vient :

$$K_a / [H_3O^+] \leq 10^{-1}; \text{ Ce qui correspond à } \log K_a / \log [H_3O^+] \leq -1$$

$$\text{Il vient alors : } \log K_a - \log [H_3O^+] \leq -1$$

$$\text{Donc } -\log [H_3O^+] \leq -\log K_a - 1$$

La 2^{ème} approximation est donc vérifiée si $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$

Si ces deux approximations sont vérifiées, en négligeant $[A^-]$ devant $[AH]$ (car acide très peu dissocié), l'équation de conservation de la matière devient :

$$C_a = [AH], \text{ avec } C_a \text{ concentration initiale en acide}$$

En négligeant $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$, l'équation d'électroneutralité devient : $[H_3O^+] = [A^-]$

En remplaçant dans la loi d'action de masse :

$$K_a = [A^-] [H_3O^+] / [AH] \text{ On a } K_a = [H_3O^+]^2 / [AH] \text{ D'où } [H_3O^+]^2 = K_a [AH] = K_a C_a$$

On obtient alors :

A savoir :

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

$$\text{Si } \text{pH} \leq 6,5 \text{ et } \text{pH} \leq (\text{p}K_a - 1)$$

❖ Acides forts

Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau. Si sa concentration initiale est très supérieure à 10^{-7} M, alors les ions hydronium H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau, peuvent être négligés devant ceux venant de la dissociation de l'acide. Par voie de conséquence, on néglige les ions hydroxyde OH^- venant de l'eau devant la base conjuguée.

L'équation d'électroneutralité devient ainsi : $[H_3O^+] = [A^-]$

Comme l'acide est entièrement dissocié, nous avons : $[A^-] \gg \gg [AH]$

Et par l'équation de conservation de la matière, on a : $[H_3O^+] = C_a$

Ainsi :

$$\text{pH} = -\log C_a$$

Puisqu'au cours de la dissociation de l'eau, la production des ions hydronium H_3O^+ est la même que celle des ions hydroxyde OH^- , on peut considérer que les ions hydronium venant de la dissociation de l'eau sont négligeables devant ceux venant de la dissociation de l'acide, si et seulement si :

$$[H_3O^+] / [OH^-] \geq 10 \text{ soit encore en multipliant le rapport par } [H_3O^+], \text{ il vient}$$

$$[H_3O^+]^2 / [H_3O^+] [OH^-] \geq 10 \text{ donc } [H_3O^+]^2 / K_e \geq 10$$

$$\text{C'est-à-dire } \text{pH} \leq 6,5 \text{ car } K_e = 10^{-14} \text{ et } \text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

Autre raisonnement :

Les acides forts sont totalement dissociés dans l'eau, le seul couple acido-basique existant est en fait H_3O^+ / H_2O avec $\text{p}K_a = -1,75$. C_a est la concentration initiale de la solution d'acide.

D'après l'équation $\text{pH} = \text{p}K_a + \log [A^-] / [AH]$, on a $[AH] = [H_3O^+] = C_a$ et $[A^-] = [H_2O]$

$[H_2O]$ correspond pratiquement au nombre de molécules d'eau par litre de solution diluée, soit $1000 / 18 = 55,5$ (masse d'un litre d'eau / masse molaire d'une molécule d'eau = nombre de mole.L⁻¹)

$$pH = pK_a + \log [A^-] / [AH] = pK_a + \log [A^-] - \log [AH]$$

$$pH = -1,75 + \log [H_2O] - \log C_a = -1,75 + \log (1000/18) - \log C_a = -1,75 + 1,75 - \log C_a$$

Dès lors, on retrouve : **pH = - log C_a**

▪ Polyacides, mélanges d'acides

Un polyacide (diacide, triacide, ..) participe successivement à plusieurs couples acido-basiques de pK différents, en libérant ses protons. Il se comporte ainsi comme un mélange d'acides, pour lequel l'acide le plus fort impose la concentration en ion hydronium et donc le pH du milieu.

II-2/ LES SOLUTIONS DE BASES

Soit la réaction acido-basique suivante :



Les couples acido-basiques mis en jeu sont BH^+ / B et H_2O / OH^- .

Un inventaire des espèces en solution nous donne les espèces suivantes : B, H₂O, BH⁺ et OH⁻.

Ecrivons tout d'abord les différentes équations, appliquées à une solution basique. En appliquant les lois d'action de masse (constante d'acidité) (1), de l'autoprotolyse de l'eau (2), de l'électroneutralité (3) et celle de la conservation de la matière (4), nous avons les équations suivantes :

$$K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+] \quad (1)$$

$$K_e = [OH^-] [H_3O^+] \quad (2)$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \quad (3)$$

$$C_b = [B] + [BH^+], \text{ avec } C_b \text{ concentration initiale en base} \quad (4)$$

$$\text{Si d'après (3) } [OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+] \text{ alors } [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$\text{Et d'après (2) } [OH^-] = K_e / [H_3O^+]$$

$$\text{Alors } [BH^+] = (K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+] \quad (5)$$

$$\text{De plus, si d'après (4) } C_b = [B] + [BH^+] \text{ alors } [B] = C_b - [BH^+]$$

$$\text{Et d'après (5) } [B] = C_b - [(K_e / [H_3O^+]) - [H_3O^+]] \quad (6)$$

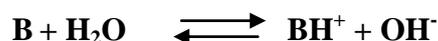
Ainsi : En remplaçant [B] (6) et [BH⁺] (5) dans (1) $K_a = [B] [H_3O^+] / [BH^+]$

$$\text{On obtient: } [H_3O^+]^3 + (K_a + C_b) [H_3O^+]^2 - K_e [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

Nous avons une équation du 3^{ème} degré. Les mêmes approximations que celles faites précédemment permettent de simplifier l'obtention d'une solution approchée.

❖ Bases faibles

Soit la réaction acido-basique suivante :



Le calcul du pH est facilement résolu si les deux approximations sont vérifiées :

1^{ère} approximation : La solution est suffisamment basique. Alors, les ions hydronium H_3O^+ peuvent être négligés devant les ions hydroxyde OH^- . Par définition, cette hypothèse est vérifiée si le $\text{pH} \geq 7$.

2^{ème} approximation : La base est suffisamment faible. Alors, La concentration $[\text{BH}^+]$ est négligeable devant celle de $[\text{B}]$. Cette 2^{ème} approximation est vérifiée si $[\text{B}] / [\text{BH}^+] \geq 10$. En utilisant la loi d'action de masse : $K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10$.

La 2^{ème} loi est valable si $\text{pH} \geq (\text{p}K_a + 1)$ (voir calculs de la page 3)

Si les deux approximations sont vérifiées alors :

- l'équation d'électroneutralité (1) $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$ devient : $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$
- L'équation de conservation de la matière (2) $C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$ devient $C_b = [\text{B}]$
- La loi d'action de masse (3) $K_a = [\text{B}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$ devient $K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{BH}^+]$

$$K_a = C_b [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{OH}^-] = C_b [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_e$$

$$\text{Et } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a K_e / C_b$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ il vient } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_a K_e / C_b)}$$

$$\text{pH} = -\log (K_a K_e / C_b)^{1/2} = -1/2 \log (K_a K_e / C_b) = -1/2 \log K_a - 1/2 \log K_e + 1/2 \log C_b$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a + 14 + \log C_b) \text{ avec } K_e = 10^{-14}$$

Nous avons donc :

$$\text{pH} = 1/2 (14 + \text{p}K_a + \log C_b)$$

$$\text{Si } \text{pH} \geq 7 \text{ et } \text{pH} \geq (\text{p}K_a + 1)$$

Autre raisonnement pour le calcul du pH:

La base faible est très peu dissociée dans l'eau et le nombre d'ions hydronium H_3O^+ captés est très faible.

Ainsi : $[\text{BH}^+] = \varepsilon$ (négligeable), comme il existe des quantité équivalentes d'ion hydroxyde OH^- et d'acide conjugué : alors $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ (car la fraction hydrolysée de B est faible)

$$\text{La conservation de la matière : } [\text{B}] + [\text{BH}^+] = C_b$$

$$[\text{B}] = C_b \text{ car } [\text{BH}^+] = \varepsilon \text{ (} C_b \text{ est la concentration initiale de la solution de base)}$$

$$\text{Comme } \text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{B}] / [\text{BH}^+]$$

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log C_b / [\text{OH}^-]$ et comme $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+]$ soit $\log [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$,

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (C_b / [\text{OH}^-]) = \text{pK}_a + \log C_b - \log [\text{OH}^-] = \text{pK}_a + \log C_b - \text{pH} - 14$$

A savoir :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$$

❖ Bases fortes

La réaction $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ est quantitative et le seul couple qui intervient est $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ de $\text{pK}_a = 15,75$.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{B}] / [\text{A}] \text{ avec ce couple acido-basique, l'expression devient}$$

$$\text{pH} = 15,75 + \log [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

$\text{pH} = 15,75 - 1,75 + \log C_b$ avec $\log [\text{H}_2\text{O}] = 1,75$ et C_b : concentration initiale de base forte

A savoir :

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

Si la concentration totale de $[\text{OH}^-]$ est C_b , alors

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

A savoir :

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log C_b$$

Remarque : En présence d'un mélange de bases, c'est la base la plus forte qui impose la concentration en OH^- et donc son pH.

II-3/ LES SOLUTIONS « TAMPON »

Un tampon est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée. Ce mélange résiste aux variations imposées à la solution. Chaque fois qu'un acide faible est titré par une base, il se forme une solution tampon. Les tampons sont utiles dans tous les types de réaction où l'on désire maintenir le pH à une valeur constante prédéterminée.

Le pH d'une solution tampon «acido-basique» est peu sensible à l'addition de petites quantités d'acide ou de base. Ce type de solution est obtenu en mélangeant un acide avec sa base conjuguée.

Le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{B}] / [\text{A}] \quad (1)$$

Le pH d'une solution est déterminé par le pK_a de l'acide présent ainsi que par le rapport des concentrations de l'acide et de sa base conjuguée. Il est indépendant de la dilution. Le rapport des concentrations est le seul à déterminer le pH.

D'après l'équation (1), il est très facile de suivre l'évolution du pH d'une solution tampon en fonction du rapport $[\text{B}] / [\text{A}]$.

Le pH varie peu avec les fluctuations du rapport [B] / [A] comme le montre l'exemple du mélange tampon phosphate monosodique - phosphate disodique :



Si à un tel mélange équimolaire de pH = 7,2, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à la concentration de 0,1 M, le pH devient :

$$\text{pH} = 7,2 + \log [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 7,2 + \log (1 - 0,1) / (1 + 0,1) = 7,1$$

Si on dissout 0,1 mole d'acide fort (acide HCl) dans un litre d'eau pure, alors le pH passe de 7 à 1. En réalisant la même opération non plus dans un litre d'eau, mais dans un litre de solution aqueuse d'acide acétique (CH_3COOH) à 1 mole.L⁻¹ et d'acétate de sodium ($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$) à 1 mole.L⁻¹, le pH passe de 4,75 à 4,66. La dilution de cette solution d'acide faible et de sa base conjuguée dans un litre d'eau pure, n'entraîne pas de variation de pH.

Cette limitation des variations de pH s'appelle « l'effet Tampon ». L'ajout d'un acide fort perturbe l'équilibre acido-basique de l'acide faible et de sa base conjuguée. Il y a donc évolution du système vers un nouvel état d'équilibre, s'opposant à la perturbation. Dans le cas présent, la base conjuguée de l'acide faible va consommer les ions hydronium H_3O^+ , qui ont été ajoutés. Ainsi, l'ajout d'ions hydronium est minimisé.

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acido-basique de pK voisin du pH recherché.

II-4/ RECAPITULATIF DES CALCULS DU pH

Espèce chimique prédominante	Expression du pH
Acide fort	$\text{pH} = - \log C_a$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C_b)$

Tableau 1 : Les expressions du pH en fonction de l'espèce chimique
Avec C_a : concentration en acide et C_b : concentration en base