



## Chapitre II : Les équilibres acido-basiques

**Plan** (Cliquez sur le titre pour accéder au paragraphe)

\*\*\*\*\*

<b>I- ECHANGE DE PROTONS H<sup>+</sup></b> .....	<b>2</b>
I.1. Acido-basicité de Brönstedt et Lowry .....	2
I.2. Equilibre d'une solution d'un acide : .....	3
I.3. Quelques exemples de couples acido-basiques et nomenclature : .....	4
<b>II- QUELQUES IDEES D'APPROXIMATION; EXEMPLES :</b> .....	<b>6</b>
II.1. Diagrammes de prédominance : .....	6
II.2. Le milieu est acide par AH : $h \gg w$ ou $pH < 6,5$ .....	6
a- L'acide a un comportement moyen : .....	7
b- L'acide a un comportement faible : .....	7
c- L'acide a un comportement fort : .....	7
II.3. Le milieu est acide par l'eau : $h \approx w$ ; $pH \approx 7,0$ ; $b \ll w$ .....	8
II.4. Le milieu est acide par les deux : $b$ et $w$ du même ordre .....	8
a- L'acide a un comportement fort .....	8
b- L'acide a un comportement faible .....	8
c- L'acide a un comportement moyen .....	9
<b>III EQUILIBRE D'UN MELANGE D'ACIDES ET DE BASES</b> .....	<b>9</b>
III.1. Exemple : Solution d'engrais .....	9
<b>IV- BASES ET AMPHOTERES</b> .....	<b>12</b>
IV-1 pH d'une solution de base forte .....	12
IV-2 pH d'une solution de base faible : .....	13
IV-3 Cas des ampholytes : .....	14
<b>V- DOSAGE ACIDO-BASIQUE</b> .....	<b>16</b>
V-1 Définitions .....	16
V-2 Cas du dosage d'un acide faible par une base forte .....	16
V-3 Cas du dosage d'un polyacide par une base forte .....	16
V-4 Solutions tampons .....	16
V-5 Pouvoir tampon .....	16

\*\*\*\*\*

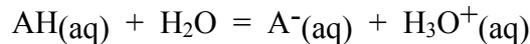
Les réactions acido-basiques sont des réactions importantes aussi chez les organismes vivants où le pH physiologique est contrôlé que dans les processus industriels où les acides/bases jouent le rôle de catalyseurs de nombreuses réactions.

Le but de ce chapitre est de montrer comment il est possible de donner un ordre de grandeur du pH d'une solution aqueuse.

## I- Echange de protons H<sup>+</sup>

### I.1. Acido-basicité de Brönstedt et Lowry

Soit l'équilibre acido-basique suivant en phase gazeuse :

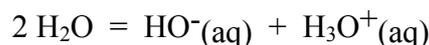


Caractérisé par une constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \cdot c^\circ}$$

Avec  $c^\circ$  concentration standard égale à 1 mol.L<sup>-1</sup> en général sauf précision contraire

*L'eau est à la fois acide et base donc amphotère :*



équilibre d'autoprotolyse de l'eau, noté (e)

$$\text{De constante } K_e = \frac{[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{(c^\circ)^2} = 10^{-14} \text{ à } 298 \text{ K}$$

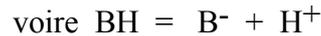


De constante  $K_a = 1$

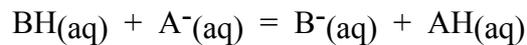
Le proton H<sup>+</sup> n'a pas d'existence en solution aqueuse. Il se fixe sur l'eau basique de Brönstedt-Lowry pour donner l'ion trihydroxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (adduit de Lewis) solvaté par 3+1 molécules d'eau dans la première sphère.

**Remarque :**

L'activité du solvant, forcément présent, sera prise égale à 1 et pourra donc ne pas figurer dans la **Loi d'Action de Masse** (relation de Gulberg et Waage). On peut alors se contenter d'écrire, en oubliant l'aspect structural :



En solution aqueuse, on ne peut donc qu'engager des ions  $\text{H}^+$  entre deux couples :



$$\text{De constante } K = \frac{K_a(\text{BH}/\text{B}^-)}{K_a(\text{AH}/\text{A}^-)}$$

Les couples de l'eau s'écrivent alors :

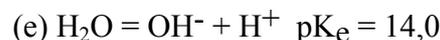
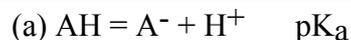

**I.2. Equilibre d'une solution d'un acide :**

Le système le plus simple à étudier est celui d'une solution d'un acide AH (*en concentration c mol/L et de constante d'acidité  $K_a$* ).

Ce système initialement hors équilibre comprend donc comme espèces majoritaire :

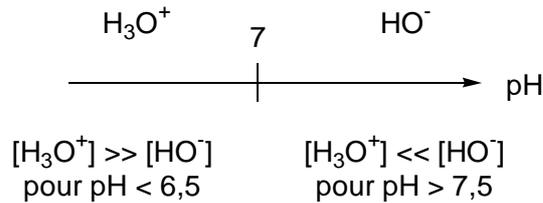
- une base ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- et deux acides ( $\text{H}_2\text{O}$  et AH).

Les seules réactions possibles entre ces espèces sont les suivantes :

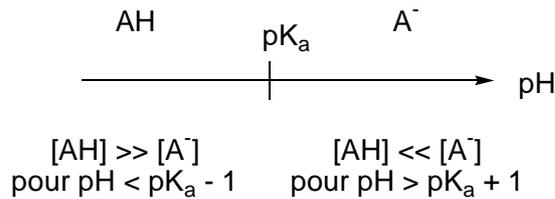


Pour résoudre ce problème, il est possible de négliger les espèces dont la concentration est trop faible. Un terme sera considéré comme petit ( et donc négligé) devant un autre dès qu'il est 10 fois plus petit. Ce ci est du au fait que le pH est mesuré expérimentalement à 0,05 unité de pH près par l'électrode de verre, ce qui revient à négliger une espèce dès l'instant où sa concentration est 10 fois plus faible que la concentration d'un espèce considérée comme majoritaire.

Les diagrammes de prédominance pour les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont donc :



Les diagrammes de prédominance pour les espèces  $\text{AH}$  et  $\text{A}^-$  sont donc :



Ces domaines de prédominance s'établissent facilement à partir des constantes d'équilibre.

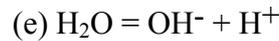
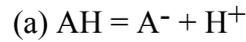
### I.3. Quelques exemples de couples acido-basiques et nomenclature :

Nom Acide	Formule Acide	Formule Base	Nom Base	pK à 25°C
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	hydrogénosulfate	-4,0
acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	chlorure	-3,5
acide nitrique	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	nitrate	-1,4
hydronium	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	eau	0,0
acide oxalique (éthanedioïque)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	hydrogénooxalate	1,2
hydrogénooxalate	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	oxalate	4,3
acide sulfureux dioxyde de soufre	$\text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}$	$\text{HSO}_3^-$	hydrogénosulfite	1,8
hydrogénosulfite	$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	sulfite	7,2
hydrogénosulfate	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	sulfate	2,0

Nom Acide	Formule Acide	Formule Base	Nom Base	pK à 25°C
acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	dihydrogénophos- -phate	2,1
dihydrogénophos- -phate	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	hydrogénophos- phate	7,2
hydrogénophosphate	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	phosphate	12,4
acide nitreux	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitrite	3,3
acide formique (méthanoïque)	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	formiate (méthanoate)	3,8
acide acétique (éthanoïque)	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	acétate (éthanoate)	4,8
dioxyde de carbone (acide carbonique)	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	hydrogénocarbo- -nate	6,4
hydrogénocarbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	carbonate	10,3
sulfure d'hydrogène acide sulfhydrique	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	hydrogénosulfure	7,0
hydrogénosulfure	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	sulfure	12,9
acide hypochloreux	HClO	ClO <sup>-</sup>	hypochlorite	7,3
ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	ammoniac aqueux (ammoniaque)	9,2
acide cyanhydrique: cyanure d'hydrogène	HCN	CN <sup>-</sup>	cyanure	9,3
eau	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	hydroxyde	14,0
éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	éthanolate	15,9
glycinium ?	<sup>+</sup> H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	<sup>+</sup> H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	glycine (Gly)	2,3
glycine (Gly)	<sup>+</sup> H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	glycinate ?	9,6

## II- Quelques idées d'approximation; exemples :

### II.1. Diagrammes de prédominance :



Le bilan sur la concentration en proton est :

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

D'après la conservation de la matière, avec C, concentration initiale en acide AH :

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

En utilisant les constants des 2 équilibres (a) et (e) :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \cdot c^\circ} = \frac{\left(h - \frac{K_e}{h}\right) \cdot h}{\left(C - \left(h - \frac{K_e}{h}\right)\right)}$$

$$\text{En notant } h = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } w = [\text{HO}^-]$$

On obtient donc une équation du 3<sup>ième</sup> degré qui va se simplifier en faisant une série d'approximations.

### II.2. Le milieu est acide par AH : $h \gg w$ ou $\text{pH} < 6,5$

Il est alors possible de négliger les protons formés par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, d'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-]$$

et

$$[\text{AH}] \approx C - h$$

On obtient une équation du 2<sup>nd</sup> degré :

$$K_a = \frac{h^2}{C - h} \quad \text{soit} \quad h^2 + K_a h - K_a C = 0$$

*La réaction (a) est prépondérante ; les résultats obtenus en la traitant seule sont corrects au degré d'approximation envisagé ;*

*la réaction (e) permet de trouver des résultats complémentaires.*

Ça revient à dire que la réaction prépondérante est la réaction de l'acide AH sur l'eau !

a- *L'acide a un comportement moyen :*

La réaction a un avancement relatif à l'avancement maximum ni proche de 0 ( $< 0,1$ ), ni proche de 1 ( $> 0,9$ ) : on résout l'équation du second degré ci-dessus.

**exemple :** acide formique ( $pK_a = 3,8$ ) de concentration initiale  $10^{-3}$  mol/L  
donc  $pH = 3,5$

b- *L'acide a un comportement faible :*

$$[A^-] \ll C ; h \ll C ; [AH] \approx C ;$$

$$\text{soit pour } pH < pK_a - 1$$

La réaction est peu avancée :

$$K_a \approx h^2 / C \text{ soit } pH \approx 1/2 pK_a C$$

*Le comportement est d'autant plus faible que la solution est plus concentrée en acide.*

**exemple :** acide acétique  $pK_a = 4,8$  de concentration initiale  $10^{-1}$  mol/L  
donc  $pH = 2,9$

Noter qu'un acide ne peut avoir un comportement faible que si :

$$pH < pK_a - 1 \text{ soit } \frac{1}{2} (pK_a.C) < pK_a - 1$$

$$\text{ou } pK_a - pC > 2$$

Si  $pK_a - pC < 2$ , on résout l'équation du 2<sup>nd</sup> degré précédente.

c- *L'acide a un comportement fort :*

$$[A^-] \approx C \approx h ; pH > pK_a + 1$$

La réaction est très avancée (c'est le cas d'un acide faible, fortement dilué !)

$$pH \approx pc$$

*Le comportement est d'autant plus fort que la solution est plus diluée.*

*Seuls certains acides (peu faibles) peuvent avoir ce comportement, notamment des acide dont  $pK_a < 5,5$*

**exemple :** acide nitreux;  $pK_a = 3,3$  de concentration initiale  $10^{-5}$  mol/L  
donc  $pH = 5$  ; vérifier que  $6,5 > pH > pK_a + 1$ .

### II.3 Le milieu est acide par l'eau : $h \approx w$ ; $pH \approx 7,0$ ; $b \ll w$

La réaction (0) est prépondérante. Cela correspond au fait que la contribution de AH supposé seul acide, calculable par les relations précédentes, est négligeable devant celle de l'eau, c'est-à-dire que le pH de BH seul serait supérieur à 8,0.

#### exemples :

acide hypochloreux  $pK_a = 7,3$   $10^{-8} \text{ mol/L}$   $pH \approx 7$

ammonium  $pK_a = 9,2$   $10^{-7} \text{ mol/L}$   $pH \approx 7$

On peut conclure avec l'idée suivante :

*Lorsque deux espèces ayant la même propriété sont mises ensemble, celle qui, mise seule (même de façon hypothétique) face à une troisième servant de référence, a un effet nettement plus petit, a probablement un effet négligeable.*

### II.4 Le milieu est acide par les deux : $b$ et $w$ du même ordre

Il n'y a plus de réaction prépondérante, mais on peut encore voir si la réaction (a) ne serait pas très ou très peu avancée.

#### a- L'acide a un comportement fort

$$[A^-] \approx C ; pH > pK_a + 1 \quad K_0 \approx w \times (w + C)$$

exemple : acide chlorhydrique de concentration initiale  $10^{-7} \text{ mol/L}$   
donc  $pH = 6,8$

#### b- L'acide a un comportement faible

$$[A^-] \ll C ; [AH] \approx C ; pH < pK_a - 1$$

$$K_a = \frac{(h - K_0 / h) \times h}{C} \quad \text{soit} \quad h^2 = K_0 + C K_a$$

exemple : ammonium  $pK_a = 9,2$  de concentration  $10^{-5} \text{ mol/L}$   
donc  $pH = 6,9$

**c- L'acide a un comportement moyen**

C'est le cas rarissime où il faut résoudre numériquement l'équation du troisième degré.

**exemple :** acide hypochloreux  $pK_a = 7,3$  de concentration initiale  $10^{-7}$  mol/L  
donc  $pH = ???$

### III Equilibre d'un mélange d'acides et de bases

*Les systèmes suivants visent à illustrer quelques idées complémentaires pour simplifier les problèmes.*

Dans la recherche de l'équilibre à partir d'un système hors-équilibre dans un état 0, on peut toujours effectuer, avec les réactants disponibles, la réaction de son choix avec l'avancement de son choix, conduisant à un état 1 hors-équilibre équivalent pour la recherche de l'équilibre. on peut, bien sûr, passer à un état 2 de la même façon, etc...

Il est généralement bienvenu de faire avancer au maximum toute réaction dont la constante est supérieure à 1 (quitte à la faire reculer ensuite), cela "rapproche" de l'équilibre.

A l'équilibre, tous les systèmes acido-basiques adoptent une forme majoritaire (voire prépondérante) conforme au pH unique de l'équilibre.

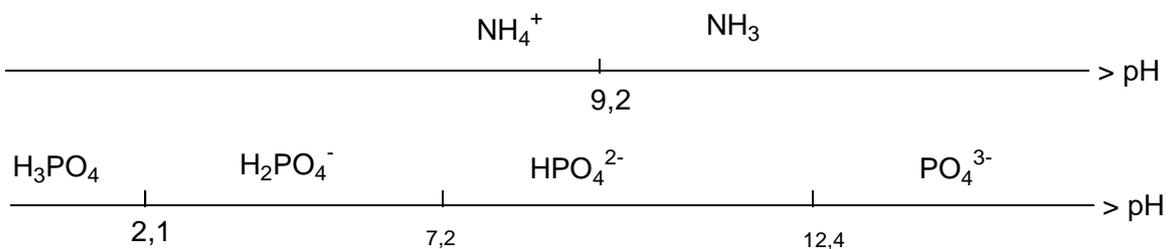
*L'utilisation de graphes de prépondérance est donc une aide précieuse.*

#### III.1 Exemple : Solution d'engrais

Soit une solution contenant les espèces suivantes en concentration initiale :

$$[HNO_3] = 0,03; [NH_3] = 0,02; [Na_3PO_4] = 0,01.$$

Il s'agit d'une solution d'engrais, tout se dissout.



L'acide le plus fort présent [H<sup>+</sup>] réagit sur la base la plus forte présente [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>], totalement :



L'acide le plus fort présent  $[H^+]$  réagit sur la base la plus forte présente  $[NH_3]$ , totalement :



Les espèces incompatibles ont été éliminées.  $HPO_4^{2-}$  et  $NH_4^+$  sont compatibles dans la zone  $7,2 < pH < 9,2$  où se situe très vraisemblablement le pH d'équilibre ( $8,2 \pm 1,0$ ), qui est donc faiblement basique.

*Il reste 2 bases ( $HPO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ) et 3 acides ( $NH_4^+$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2O$ ).*

Il convient d'évaluer leur force respective, par exemple en opposant chaque acide seul à la seule base  $H_2O$ , et chaque base seule au seul acide  $H_2O$ .

Base	pH	Acide	pH
$HPO_4^{2-}$	$14 - 0,5 \times (14 - 7,2 + 2) \approx 9,6$	$NH_4^+$	$0,5 \times (9,2 + 1,7) \approx 5,45$
$H_2O$	7,0	$H_2O$	7,0
		$HPO_4^{2-}$	$0,5 \times (12,4 + 2) \approx 7,2$

L'amphotère  $HPO_4^{2-}$  est ici un acide plus faible que l'eau.

La réaction prépondérante vraisemblable est :



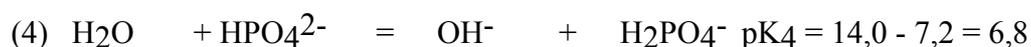
$$K_3 = 10^{-2,0} = \frac{y \times y}{(0,02 - y) \times (0,01 - y)} \quad 99x.y^2 + 0,03.x.y - 2 \times 10^{-4} = 0$$

$$y \approx 0,12779 \times 10^{-2}$$

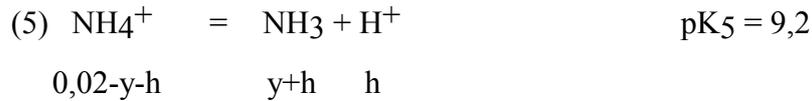
$$(NH_4^+) \approx 1,8722 \times 10^{-2}$$

$$(HPO_4^{2-}) \approx 0,8722 \times 10^{-2}$$

Deux couples acido-basiques sont établis majoritaires, tous les autres (minoritaires et au delà) s'équilibrent avec eux ; mais chaque nouvelle réaction utilisée ne doit pas perturber les résultats déjà acquis.

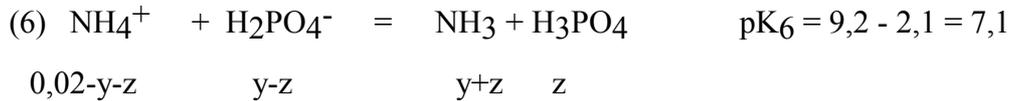


$$w \ll y \quad w \approx 1,082 \times 10^{-6}$$

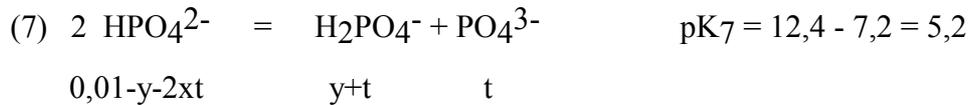


$$h \ll y \quad h \approx 9,244 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} \approx 8,0$$



$$z \ll y ; z \approx 1,49 \times 10^{-9}$$



$$t \ll y ; t \approx 3,76 \times 10^{-7}$$

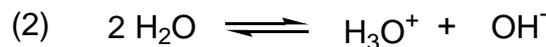
On en déduit le tableau récapitulatif des concentrations des différentes espèces à l'équilibre :

	0	1	2	3	équilibre
Na <sup>+</sup>	0,03				0,03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,03				0,03
H <sup>+</sup>	0,03	0,02	0		9,2x10 <sup>-9</sup>
OH <sup>-</sup>	0				1,1x10 <sup>-6</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0		0,02	1,8722x10 <sup>-2</sup>	1,9x10 <sup>-2</sup>
NH <sub>3</sub>	0,02		0	0,1278x10 <sup>-2</sup>	0,13x10 <sup>-2</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0				1,5x10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0			0,1278x10 <sup>-2</sup>	0,13x10 <sup>-2</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	0,01		0,8722x10 <sup>-2</sup>	0,87x10 <sup>-2</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,01	0			3,8x10 <sup>-7</sup>

## IV- Bases et amphotères

### IV-1 pH d'une solution de base forte

Soit une solution aqueuse d'une monobase forte  $A^-$  (par exemple, l'ion éthanolate  $EtO^-$  sous forme d'éthanolate de sodium  $EtONa$ ) à la concentration apportée  $c$ . La solution est le siège de deux réactions :



En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, la réaction (1) est la réaction prépondérante, d'où :

$$[OH^-] = \omega = c$$

$$\text{soit } pOH = -\log c = pc$$

soit :

$$\boxed{pH = pK_e + \log c = pK_e - pc}$$

Cette relation, **indépendante de la nature de la monobase forte**, est valable si  $pH \geq 7,5$ , soit ici  $c \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Si  $pH \leq 7,5$ , c'est à dire, ici,  $c \leq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ , il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau; en considérant la somme des avancements volumiques des deux réactions (1) et (2), ou, ce qui revient au même ici, l'équation d'électroneutralité, il vient :

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

soit :

$$\omega = c + K_e/\omega$$

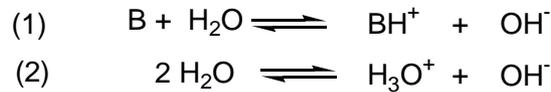
$$\text{d'où : } \omega^2 - c.\omega - K_e = 0 \quad \text{dont } \omega = [OH^-] \text{ est la racine positive.}$$

#### Remarque :

Pour des solutions basiques trop concentrées ( $c \geq 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), la relation approchée,  $K_e = [H_3O^+].[OH^-]$  n'est plus applicable. La relation permettant de calculer le pH précédemment démontrée donne une valeur supérieure à celle effectivement mesurée.

#### IV-2 pH d'une solution de base faible :

Soit une solution de monobase faible B (par exemple l'ammoniac  $\text{NH}_3$ ) à la concentration apportée  $c$ . La solution est le siège de deux réactions :



Le traitement de cette solution est semblable à celui d'une solution d'acide faible en utilisant les analogies existant entre les grandeurs suivantes :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = h \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] = \omega$$

$$\text{soit } \text{pH} = -\log h \quad \text{et} \quad \text{pOH} = -\log \omega$$

$$K_A \quad \text{et} \quad K_B$$

$$\text{soit } \text{p}K_A \quad \text{et} \quad \text{p}K_B = \text{p}K_e - \text{p}K_A$$

**1<sup>er</sup> cas : la base B est relativement faible et/ou peu diluée, sa protonation est très limitée.**

Dans ces conditions, l'avancement de la réaction de la base B dans l'eau est faible et :

$$\omega \ll c, \text{ alors } c - \omega \approx c \text{ et } K_B = [\text{BH}^+].[\text{OH}^-]/[\text{B}] \approx \omega^2/c$$

$$\text{soit :} \quad \omega^2 = K_B \cdot c \quad \text{et} \quad \text{pOH} = 1/2 (\text{p}K_B + \text{pc})$$

$$\text{soit :} \quad \text{pH} = \text{p}K_e - 1/2 (\text{p}K_B + \text{pc}) \quad \text{ou} \quad \text{pH} = 1/2 (\text{p}K_e + \text{p}K_A - \text{pc}) \quad (\text{A})$$

Par analogie avec une solution d'acide faible, la valeur du pH ainsi trouvée est correcte si :

$$\text{pOH} \leq \text{p}K_B - 1$$

soit ce qui est équivalent, si  $\text{pH} \leq \text{p}K_A + 1$  ou si  $\text{p}K_B - \text{pc} \geq 2$ .

**2<sup>ème</sup> cas : la base est relativement forte et/ou diluée, sa protonation est importante.**

L'expression de  $K_B$ ,  $K_B = [\text{BH}^+].[\text{OH}^-] / [\text{B}]$  devient  $K_B = \omega^2 / (\omega - c)$ , soit :

$$\omega^2 + K_B \cdot \omega - K_B \cdot c = 0 \quad (\text{B})$$

Il suffit de résoudre cette équation pour trouver  $\omega$  ; le pH de la solution se calcule alors par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log \omega.$$

D'un point de vue pratique, il est recommandé de comparer  $\text{p}K_B$  et  $\text{pc}$  et **en justifiant chimiquement le choix fait** d'établir et d'utiliser :

- la relation (A), si  $\text{p}K_B - \text{pc} \geq 2$  ;
- la relation (B), si  $\text{p}K_B - \text{pc} < 2$ .

**Une fois trouvée la valeur du pH, il faut toujours vérifier les hypothèses faites.**

**Application :**

Déterminer à 25 °C le pH d'une solution à  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ammoniac.

**Donnée :**  $pK_A (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ .

L'équation-bilan de la réaction prépondérante s'écrit :



En considérant que la protonation de l'ammoniac est faible, l'utilisation de la relation

**pOH = 1/2( pK<sub>B</sub> + pc )** établie précédemment donne :

$$\text{pOH} = 1/2(\text{pK}_B + \text{pc}) = 1/2(4,8 + 4) = 4,4 \quad \text{soit :} \quad \text{pH} = 9,6.$$

Le pH de la solution n'est pas supérieur à  $\text{pK}_A + 1$ , donc  $[\text{NH}_4^+] > 0,1 \cdot [\text{NH}_3]$  ; la valeur trouvée n'est pas correcte (ce que laissait prévoir la comparaison de  $\text{pK}_B$  et  $\text{pc}$ ). La protonation de l'ammoniac n'est donc pas faible ; en considérant alors que :

$$[\text{NH}_3] = c - \omega$$

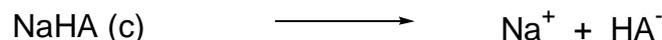
Nous obtenons la relation **(B)**, soit ici :

$$\omega^2 + 10^{-4,8} \cdot \omega - 10^{-8,8} = 0$$

$$\text{soit :} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{d'où pOH} = 4,5 \text{ et } \text{pH} = 9,5$$

**IV-3 Cas des ampholytes :**

Considérons une solution d'un sel NaHA de concentration apportée  $c$ . La dissociation totale du sel a pour équation :



$\text{HA}^-$  est un **ampholyte**, puisqu'il est l'acide du couple  $\text{HA}^- / \text{A}^{2-}$  et la base du couple  $\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^-$  .

Trois réactions faisant intervenir  $\text{HA}^-$  se produisent , soient  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  leurs constantes :



Souvent la constante  $K_1$  est nettement supérieure à  $K_2$  et  $K_3$  ( $K_1 > 100 \cdot K_2$  ou  $K_1 > 100 \cdot K_3$ ) ; la réaction (1) est alors la réaction prépondérante : elle impose le pH de la solution.

(1) étant la réaction prépondérante, son bilan donne  $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$ .

Le produit  $K_{A1} \cdot K_{A2}$  s'écrit :

$$K_{A2} \cdot K_{A1} = \frac{h \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} \cdot \frac{h \cdot [HA^-]}{[H_2A]} = \frac{h^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]}$$

et devient :

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = h^2$$

$$\text{soit : } \text{pH} = 1/2 ( \text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2} )$$

**Remarque :**

Dans ce cas, le pH ne dépend pas de la concentration de la solution.

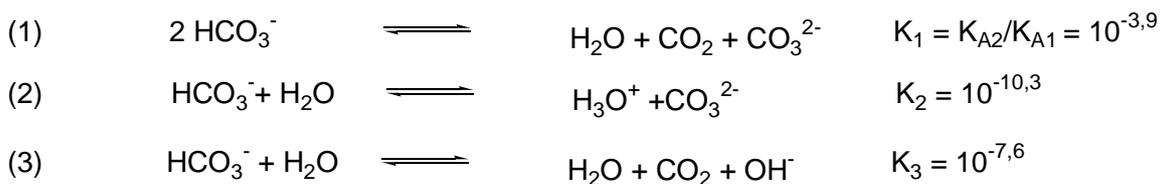
*Nous retrouverons cette relation à la première équivalence du dosage d'un diacide ; cette relation donne également le pH d'un mélange équimolaire de l'acide d'un couple de constante  $K_{A1}$  et de la base d'un couple de constante  $K_{A2}$ .*

Dans les cas où (1) n'est pas la seule réaction à considérer, la résolution, qui prend en compte les 2 réactions et utilise leur bilan de matière conduit généralement à une équation du second degré et le pH de la solution dépend alors de la concentration.

**Application :**

Les tables donnent  $\text{p}K_{A1} (\text{CO}_2^+/\text{HCO}_3^-) = 6,4$  et  $\text{p}K_{A2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ . Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Dans la solution d'hydrogénocarbonate de sodium, les réactions acido-basiques qui se produisent sont :



(1) est la réaction prépondérante, d'où :

$$\text{pH} = 1/2 ( \text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2} ) = 8,35$$

$[\text{CO}_2]$  et  $[\text{CO}_3^{2-}]$  se déterminent à l'aide de  $K_1$  :  $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_3^{2-}] = (K_1 \cdot [\text{HCO}_3^-]^2)^{1/2}$

La réaction (1) est peu avancée :  $[\text{HCO}_3^-] = c$  d'où :  $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_3^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Nous vérifions que  $h \ll [\text{CO}_3^{2-}]$  et  $\omega \ll [\text{CO}_2]$ . Les avancements des réactions (2) et (3) sont donc négligeables ; le calcul effectué est correct.

## V- Dosage acido-basique.

### V-1 Définitions

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

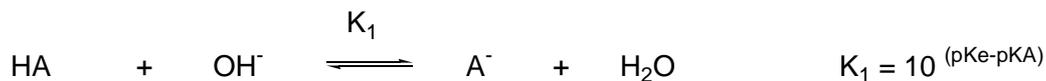
**Un indicateur coloré**,  $HIn$  est constitué par un couple acide/ base faible de constante d'acidité  $K_{Ai}$ , dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes qui dépendent du pH.

Par exemple : phénolphtaléine : teinte acide incolore; zone de virage 8,2-10,0; teinte basique rose.

**Equivalence** : l'acide et la base ont été mélangés en proportions stœchiométriques de l'équation bilan. L'équivalence peut être déterminée à partir du graphe  $pH = f(V)$  : soit à l'aide de la méthode des tangentes; soit à l'aide de la courbe dérivée  $dpH/dV$ (réactif ajouté).

### V-2 Cas du dosage d'un acide faible par une base forte

On considère l'équation-bilan de la réaction de dosage :



La réaction est d'autant plus quantitative et donc le dosage plus précis que le  $pK_A$  est faible.

Etablir l'expression de la courbe  $pH = f(V)$ .

### V-3 Cas du dosage d'un polyacide par une base forte

Reprendre l'étude précédente avec un diacide.

### V-4 Solutions tampons

Une solution présente un effet tampon si son pH varie très peu :

- par addition de petites quantités d'ions hydronium ou d'ions hydroxyde apportées par des acides ou des bases pouvant être forts;
- par dilution modérée.

### V-5 Pouvoir tampon

$$\beta = \left| \frac{dC_b}{dpH} \right| = \left| \frac{dC_a}{dpH} \right|$$