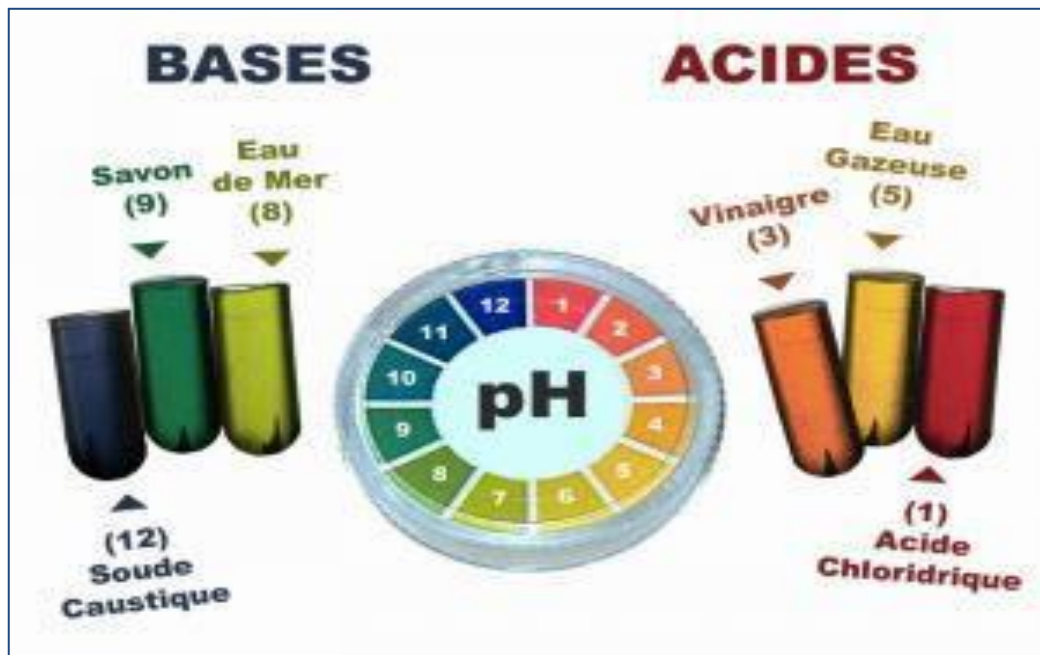


Chapitre III : Equilibre acido-basique (PartieII)



Thermodynamique et Chimie des solutions minérales TCSNVL1

Dr :ZAABAT.Nabila

Année universitaire : 2023-2024



Chapitre III : Equilibre acido-basique (Partie II)

1-Le pH (Potentiel Hydrogène)

Le chimiste Danois Serensen, en 1909, a introduit une nouvelle grandeur sans unité qui est le pH.

Ce pH permet de mesurer le potentiel de l'ion hydrogène dans une solution aqueuse.

Il est défini comme étant le logarithme décimal négatif de la concentration des ions H_3O^+ selon la relation suivante :

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



Danois Serensen

On peut exprimer aussi la concentration des ions OH^- par le pOH, qui égal au logarithme décimal négatif de la concentration des ions OH^-

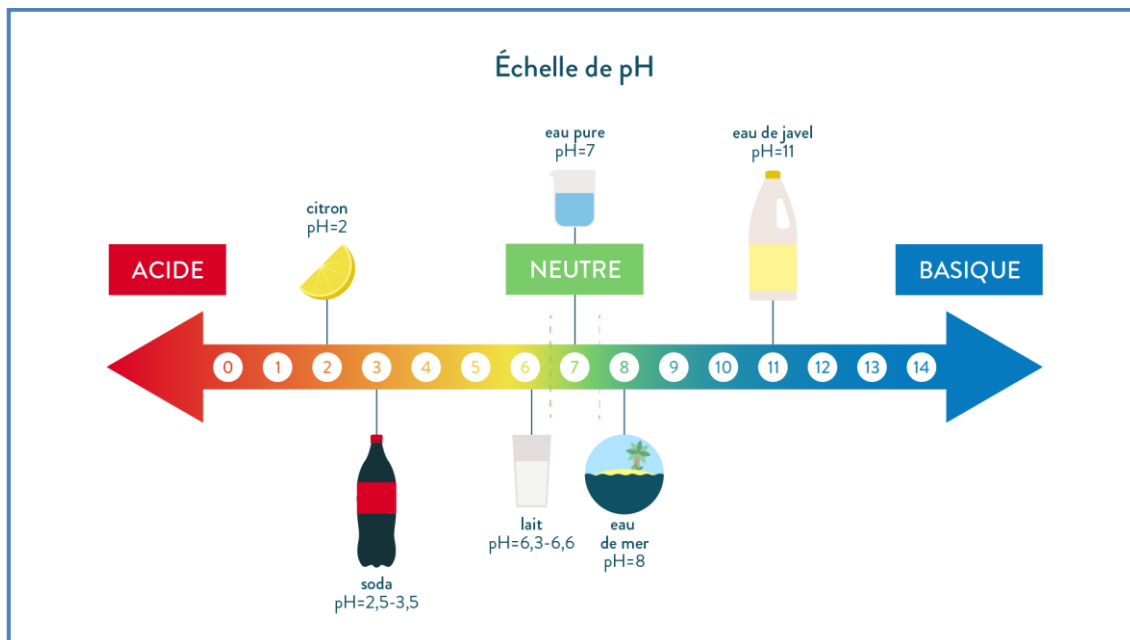
$$pOH = -\log[OH^-]$$

Un milieu acide contient plus d'ions hydronium H_3O^+ . Un milieu basique contient plus d'ions hydroxyle (OH^-).

☛ **Solution neutre** : $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH = -\log 10^{-7} = 7$

☛ **Solution acide**: $[H_3O^+] > [OH^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH < 7$

☛ **Solution basique** : $[H_3O^+] < [OH^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pH > 7$



Remarque: Il existe une relation entre pH et pOH selon la relation suivante:

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow -\log K_e = -\log [H_3O^+] + -\log [OH^-]$$

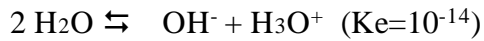
$$pK_e = pH + pOH = 14$$



2-pH des solutions aqueuses

2-1-Le pH de H₂O pure

Soit l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau (L'ion H₃O⁺ est appelé l'ion hydronium. L'ion OH⁻ est l'ion hydroxyde).



On remarque que les concentrations de H₃O⁺ et OH⁻ sont égales :

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

Le pH de l'eau pure sera:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-7} \Rightarrow \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{pOH} = 7$$

2-2-Le pH des solutions acides

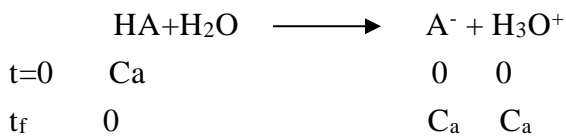
Selon la dissociation on a deux groupes d'acides (2 relations de pH) : acide fort et acide faible

✚ pH d'une solution d'un acide fort (monoacide fort):

La dissociation d'un acide fort est complète (la réaction se fait dans un **seul sens**).

Exemple : HCl (acide chlorhydrique), HNO₃ (acide nitrique), HBr (bromure d'hydrogène), H₂SO₄ (acide sulfurique), HClO₄ (acide perchlorique)

Lorsqu'on dissout un acide fort HA de concentration initiale C_a dans l'eau :



La concentration en ion H₃O⁺ dans la solution est alors égale à la concentration C_a de l'acide

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

$$-\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a \Rightarrow \text{pH} = -\log C_a$$

Puisqu'il y a une relation entre le pH et pOH donc la relation de pOH d'un acide fort :

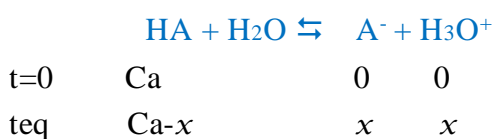
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - (-\log C_a)$$

$$\text{pOH} = 14 + \log C_a$$

✚ pH d'une solution d'acide faible (un monoacide faible) :

Pour un acide faible la dissociation dans l'eau est partielle

Soit une solution d'un acide faible HA de concentration initiale C_a :



La dissociation partielle d'un acide faible ou d'une base faible peut s'exprimer par le **coefficient de dissociation** noté α (alpha) qui représente la quantité de matière (nombre de moles) dissociées par la quantité de matière (nombre de moles) initiales.

$$\alpha = \frac{\text{Quantité de matière (nombre de moles) dissociée}}{\text{Quantité de matière (nombre de moles) initiale}} \quad 1 > \alpha > 0$$

A partir de la réaction précédente : $\alpha = \frac{x}{C_a} \Rightarrow x = \alpha C_a$

	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$	
t=0	C_a	0 0
teq	$C_a - x$	x x
	$C_a(1 - \alpha)$	$\alpha C_a \quad \alpha C_a$

x : la quantité dissociée de l'acide
 $C_a - x$: la quantité restante sous forme acide

La concentration en ion H_3O^+ dans la solution n'est pas égale à la concentration C_a de l'acide. Seule une partie de l'acide réagit avec l'eau pour donner la base conjuguée A^- et des ions H_3O^+ . La quantité restante d'acide demeure sous sa forme HA.

D'après le tableau d'avancement de la réaction :

$$\left. \begin{array}{l} [H_3O^+] = [A^-] = \alpha C_a \\ Ca(1-\alpha) = [HA] \end{array} \right\} K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca(1-\alpha)}$$

En supposant que $K_a \leq 10^{-4} \Rightarrow \alpha \ll \ll 1$ on néglige α devant 1

$$\text{Donc : } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a \cdot Ca \Rightarrow [H_3O^+] = (K_a \cdot Ca)^{1/2}$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log(K_a \cdot Ca)^{1/2} \Rightarrow \boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log Ca)}$$

$$pOH + pH = 14 \Rightarrow \boxed{pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log Ca}$$



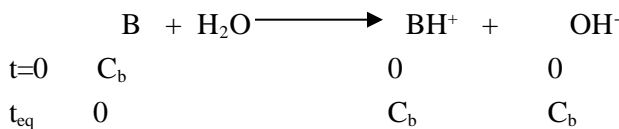
2-3-pH des solutions basiques

pH d'une solution de base forte :

Une base forte réagit totalement en solution, la concentration en ion OH⁻ dans la solution est égale à la concentration C_b de la base.

Exemple : NaOH (hydroxyde de sodium)

Soit B une base forte, la réaction de dissociation de B dans l'eau s'écrit :



A partir de la réaction de dissociation :

$$[BH^+] = [OH^-] = C_b \Rightarrow -\log [OH^-] = -\log C_b \Rightarrow \text{pOH} = -\log C_b$$

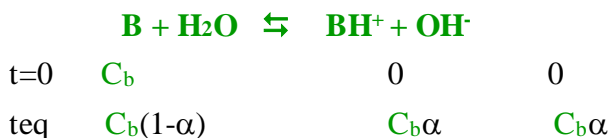
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log C_b$$

pH d'une solution de base faible

Une base faible réagit partiellement en solution, la concentration en ion OH⁻ dans la solution n'est donc pas égale à la concentration C_b de la base. Seule une quantité de cette base réagit avec l'eau pour donner l'acide conjugué BH⁺ et des ions OH⁻. La quantité C_b(1-α) reste sous sa forme B (base faible).

Exemple: NH₃ (ammoniaque)

La réaction de dissociation de la base faible B dans l'eau s'écrit :



La constante de basicité K_b:
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \dots\dots(1)$$

A partir du tableau d'avancement de la dissociation :

$$\left. \begin{array}{l} [BH^+] = [OH^-] = C_b\alpha \\ [B] = C_b(1-\alpha) \end{array} \right\} K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b(1-\alpha)}$$

En supposant que K_b ≤ 10⁻⁴ ⇒ α <<<< 1 on néglige α devant 1

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \Rightarrow [OH^-]^2 = K_b C_b \Rightarrow [OH^-] = (K_b C_b)^{1/2}$$

Thermodynamique et chimie des solutions minérales

$$-\log [\text{OH}^-] = -\log (K_b C_b)^{1/2} \Rightarrow \boxed{\text{pOH} = \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log C_b}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Pour déterminer le pH, on déduit la relation suivante

$$\boxed{\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_b + \frac{1}{2} \log C_b}$$

ou

$$\boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log C_b)}$$

3-Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu (presque constant) lors d'un ajout modéré (une petite quantité) d'acide ou de base (forte ou faible) ou par dilution de cette solution. Par exemple, le système de tampon de bicarbonate dans le sang aide à réguler le pH du corps.

Une solution est définie comme étant un mélange d'un **acide faible AH** et de sa **base conjuguée A⁻** ou d'une **base faible B** et de son **acide conjugué BH⁺** dans des proportions égales ou voisines.

Exemple : CH₃COOH/CH₃COONa , NH₃/NH₄Cl

Pour une solution tampon acide, l'expression de la constante d'acidité K_a du couple HA/A⁻

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

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}; \quad [\text{HA}] = C_a \quad \text{et} \quad [\text{A}^-] = C_b$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_a - \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right) = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}} \quad \text{relation d'Henderson}$$

Exemple : (CH₃COOH / CH₃COO⁻), HClO₂/ClO₂⁻ (acide chloreux/ion chlorite)

Pour une solution tampon basique B/BH⁺

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

$$\Rightarrow \text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \Leftrightarrow \text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$\boxed{\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log(C_b/C_a) \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log(C_b/C_a)}$$

Exemple : (NH₃/NH₄⁺), (CH₃)₃NH⁺/(CH₃)₃NH

Cas particulier :

Lorsque C_a=C_b ⇒ pH=pK_a

En générale le pH de la solution tampon est compris entre 4 ≤ pH ≤ 10

4-pH d'une solution aqueuse des mélanges :

4-1-pH du mélange de deux acides forts

La dissociation des acides forts HA₁ et HA₂ en solution peut être écrite de la manière suivante

HA ₁ acide fort			HA ₂ acide fort				
$HA_1 + H_2O \longrightarrow A_1^- + H_3O^+$			$HA_2 + H_2O \longrightarrow A_2^- + H_3O^+$				
t=0	Ca ₁	0	0	t=0	Ca ₂	0	0
t _f	0	Ca ₁	Ca ₁	t _f	0	Ca ₂	Ca ₂

Ca₁ : la concentration de l'acide HA₁

Ca₂ : la concentration de l'acide HA₂

On mélange HA₁ et HA₂ , quel est le pH du mélange obtenu ?

Pour déterminer le pH d'un mélange de deux acides forts, nous devons tenir compte de la concentration de chacun des acides et de leurs effets sur la concentration d'ions hydronium H₃O⁺ dans la solution.

La concentration totale d'ions H₃O⁺ dans la solution serait la somme des contributions de chaque acide :

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

$$[A_1^-] = C_1' = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_t} ; \quad [A_2^-] = C_2' = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_t}$$

$$[H_3O^+] = C_1' + C_2'$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log(C_1' + C_2')$$

La formule utilisée pour calculer le pH de la solution du mélange de deux acides forts :

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

Exemple

Quel est le pH de la solution résultante du mélange de 0,1 M de l'acide chlorhydrique (HCl) avec 0,1 M de l'acide nitrique HNO₃,

Solution

HCl et HNO₃ sont deux acides forts totalement ionisés dans l'eau.

Le pH de la solution est calculé à l'aide de la formule

$$\text{pH} = -\log [HCl] + [HNO_3]$$

$$\text{pH} = -\log (0,1 + 0,1) = 0,7$$

4-2-pH du mélange d'une solution de deux acides faibles

On mélange deux acides faibles HA₁, HA₂

Quel est le pH de la solution obtenue ?

Thermodynamique et chimie des solutions minérales

Pour trouver le pH du mélange de deux acides faibles HA₁ et HA₂, nous suivons les étapes suivantes :

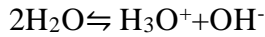
1- Écrire les équilibres d'ionisation des acides faibles HA₁ et HA₂ avec l'eau :



2- Exprimer les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[HA_1]} \dots\dots\dots(1)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[HA_2]} \dots\dots\dots(2)$$



$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$$

Compte tenu du fait que le milieu est acide $\Rightarrow [OH^-] \ll [H_3O^+]$ nous pouvons écrire

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \dots\dots\dots(3)$$

Exprimer $[A_1^-]$ et $[A_2^-]$ en fonction $[H_3O^+]$

$$\left. \begin{aligned} (1) \Rightarrow [A_1^-] &= K_{a1} \cdot \frac{[HA_1]}{[H_3O^+]} \\ (2) \Rightarrow [A_2^-] &= K_{a2} \cdot \frac{[HA_2]}{[H_3O^+]} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Remplacer } [A_1^-] \text{ et } [A_2^-] \text{ dans la relation (3)} \\ &[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \\ &[H_3O^+] = K_{a1} \cdot \frac{[HA_1]}{[H_3O^+]} + K_{a2} \cdot \frac{[HA_2]}{[H_3O^+]} \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

$$[HA_1] = C_1' = \frac{C_1 V_1}{Vt} ; [HA_2] = C_2' = \frac{C_2 V_2}{Vt}$$

Remplacer les concentrations de HA₁ et HA₂ dans la relation (4) :

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_{a1} \cdot C_1' + K_{a2} \cdot C_2'$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = (K_{a1} \cdot C_1' + K_{a2} \cdot C_2')^{1/2}$$

En prenant le logarithme négatif des deux côtés, nous obtenons :

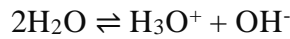
$$-\log [H_3O^+] = -\log (K_{a1} \cdot C_1' + K_{a2} \cdot C_2')^{1/2} \Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2} \log (K_{a1} \cdot C_1' + K_{a2} \cdot C_2')$$

4-3-pH du mélange d'une solution de deux Bases faibles

Le pH d'un mélange de deux bases faibles (B₁ et B₂) en solution peut être déterminé à l'aide des équations d'équilibre suivantes :

B₁ base faible	B₂ base faible
$B_1 + H_2O \rightleftharpoons B_1H^+ + OH^-$	$B_2 + H_2O \rightleftharpoons B_2H^+ + OH^-$
La constante de basicité	
$K_{b1} = \frac{[B_1H^+][OH^-]}{[HA_1]} \dots\dots\dots(1)$	$K_{b2} = \frac{[B_1H^+][OH^-]}{[HA_2]} \dots\dots\dots(2)$

Lorsque ces deux bases réagissent dans la solution, l'eau peut également se dissocier



La concentration en ions hydroxyde $[\text{OH}^-]$ peut être exprimée comme la somme des concentrations de l'ion B_1H^+ , de l'ion B_2H^+ et de l'ion hydronium H_3O^+ , en raison du caractère basique de la solution, ce qui implique que la concentration en ions hydronium est négligeable par rapport à celle des ions hydroxyde :

le milieu est basique $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \ll \ll [\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

l'équation peut être simplifiée comme suit :

$$[\text{OH}^-] = [\text{B}_1\text{H}^+] + [\text{B}_2\text{H}^+] \dots\dots\dots(3)$$

A partir des constantes de basicité la concentration de $[\text{B}_1\text{H}^+]$ et $[\text{B}_2\text{H}^+]$ s'écrit :

$$(1) \Rightarrow [\text{B}_1\text{H}^+] = K_{b1} \cdot \frac{[\text{HA}_1]}{[\text{OH}^-]}$$

$$(2) \Rightarrow [\text{B}_2\text{H}^+] = K_{b2} \cdot \frac{[\text{HA}_2]}{[\text{OH}^-]}$$

On remplace $[\text{B}_1\text{H}^+]$ et $[\text{B}_2\text{H}^+]$ dans la relation (3) $[\text{OH}^-] = K_{b1} \cdot \frac{[\text{HA}_1]}{[\text{OH}^-]} + K_{b2} \cdot \frac{[\text{HA}_2]}{[\text{OH}^-]}$

$$[\text{OH}^-] = (K_{b1} \cdot [\text{HA}_1] + K_{b2} \cdot [\text{HA}_2])^{1/2}$$

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log (K_{b1} \cdot [\text{HA}_1] + K_{b2} \cdot [\text{HA}_2])^{1/2}$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2}(\log(K_{b1} \cdot C_1 + K_{b2} \cdot C_2))$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 + \frac{1}{2}(\log(K_{b1} \cdot C_1 + K_{b2} \cdot C_2))}$$

5-pH du mélange d'un acide et d'une base

Un sel est un composé obtenu lors de la réaction entre un acide et une base



5-1-pH du mélange d'un acide fort et d'une base forte

HA est un acide fort (exemple HCl) de concentration C_a et de volume V_a

B est une base faible (exemple NaOH) de concentration C_b et de volume V_b

HA acide fort	B base forte
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$



Lorsque l'acide chlorhydrique HCl réagit avec l'hydroxyde de sodium NaOH, ils produisent du chlorure de sodium (sel) et de l'eau.

Thermodynamique et chimie des solutions minérales

Sel d'acide fort et de base forte :

Les sels d'acide fort et de base forte tels que NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI, ...sont obtenus lors de la neutralisation d'un acide fort (comme HCl : acide chlorhydrique) et d'une base forte (comme NaOH) selon la réaction suivante :



Si $C_a V_a = C_b V_b \Rightarrow$ l'acide et la base en quantités égales ($Q_a = Q_b$; point d'équivalence) , nous obtenons les espèces : Na^+ , Cl^- et H_2O dans la solution du mélange.

Les ions Na^+ et Cl^- ne présente aucun caractère acido-basique, la solution est neutre puisque le pH est celui de H_2O dont **pH=7**

5-2-pH du mélange d'un acide faible et d'une base forte

HA est un acide faible (exemple CH_3COOH) de concentration C_a et de volume V_a

B est une base forte (exemple NaOH) de concentration C_b et de volume V_b

HA acide faible	B base forte
$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$

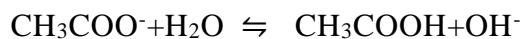


Sel d'acide faible et d'une base forte : exemple : CH_3COONa , CH_3COOK , HCOONa

La neutralisation de l'acide faible (CH_3COOH) par une base forte (NaOH) permet d'obtenir le sel **CH_3COONa** (acétate de sodium) selon la réaction suivante



CH_3COO^- est la base conjuguée de l'acide faible CH_3COOH



Si $C_a V_a = C_b V_b \Rightarrow$ l'acide et la base en quantités égales ($Q_a = Q_b$) , les espèces présents dans la solution du mélange : CH_3COO^- , OH^- , Na^+ , H_3O^+ :

Na^+ ne présente aucun caractère acido-basique, donc le pH du mélange est celui de la base conjuguée faible CH_3COO^- de l'acide faible :

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \log C'_b) = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C'_b$$

Si $Q_b = 1/2 Q_a$ c'est-à-dire $C_b V_b = 1/2 C_a V_a$ la moitié de l'acide se dissocie en CH_3COONa (point de demi équivalence) donc les espèces présentes dans le mélange est CH_3COOH , CH_3COO^- , Na^+ , H_3O^+ , OH^-

Thermodynamique et chimie des solutions minérales

Le pH du mélange est celui de la **solution tampon** (un mélange d'un **acide faible AH** et de sa **base conjuguée A⁻** ou d'une **base faible B** et de son **acide conjugué BH⁺**)

$$pH = pK_a + \log(C'_b/C'_a) = pK_a + \log\left(\frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}\right)$$

5-3-pH du mélange d'un acide fort et d'une base faible

HA est un acide fort (exemple HCl) de concentration C_a et de volume V_a

B est une base faible (exemple NH_3) de concentration C_b et de volume V_b

HA acide fort	B base faible
$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + H_3O^+$



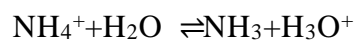
Sel d'acide fort et d'une base faible : $NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, \dots$

Le sel est obtenu lors de la neutralisation d'un acide fort (HCl : acide chlorhydrique) et d'une base faible (NH_3 : ammoniaque) selon la réaction suivante



Lorsque les quantités d'acide et de base sont égales ($C_a V_a = C_b V_b$), les espèces présentes sont $NH_4^+, Cl^-, OH^-, H_3O^+$.

Cl^- ne présente aucun caractère acido-basique. NH_4^+ est l'acide conjugué de la base faible NH_3



Le pH est celui de l'acide faible NH_4^+ , qui est déterminé par la relation ;

$$pH = 1/2(pK_a - \log C_a)$$

5-4-pH du mélange d'un acide faible et d'une base faible

HA est un acide fort (exemple HCl) de concentration C_a et de volume V_a

B est une base faible (exemple NH_3) de concentration C_b et de volume V_b

HA acide faible	B base faible
$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + H_3O^+$



Sel d'acide faible et d'une base faible : $HCOONH_4, CH_3COONH_4$

Considérons le sel formé à partir de l'acide acétique (CH_3COOH , un acide faible) et l'ammoniaque (NH_3 , une base faible). Lorsque ces deux substances réagissent, elles forment du sel d'acétate d'ammonium (CH_3COONH_4) et de l'eau selon la réaction suivante

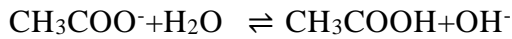


le sel d'acétate de sodium se dissociera partiellement en ions CH_3COO^- et NH_4^+

Thermodynamique et chimie des solutions minérales

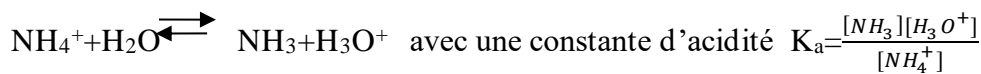
Lorsque l'acide et la base sont en quantités égales $C_a V_a = C_b V_b \Rightarrow$ la totalité de l'acide réagit avec la base NH_3 , les espèces présentes dans le mélange final seront l'ion acétate (CH_3COO^-), l'ion ammonium (NH_4^+), OH^- et H_3O^+

CH_3COO^- est la base conjuguée de l'acide CH_3COOH selon la réaction



L'équilibre de cette réaction peut être décrit par la constante de base K_b :

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \dots\dots(1)$$



Le rapport entre l'équation (1) et l'équation (2) nous donne :

$$(1) / (2) = K_a / K_b = [H_3O^+] / [OH^-] \dots\dots(3)$$

la relation (3) x ($[H_3O^+] / [H_3O^+]$) = $[H_3O^+]^2 / K_e = K_a / K_b$

Ce qui nous donne l'équation pour la concentration en ions hydronium :

$$[H_3O^+]^2 = K_e \cdot K_a / K_b \Rightarrow [H_3O^+] = (K_e \cdot K_a / K_b)^{1/2}$$

Le pH peut alors être calculé à partir de cette concentration en ions hydronium :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Il est important de noter que le pH est indépendant de la concentration

K_{a1} et K_{a2} sont les constantes d'acidité respective de la base CH_3COO^- et de l'acide conjugué NH_4^+

Formule de pH pour quelques solutions

<u>La solution</u>	<u>pH de la solution</u>
<u>Solution d'acide fort</u>	$\text{pH} = -\log C_a$
<u>Solution d'un diacide fort</u>	$\text{pH} = -\log 2C_a$
<u>Solution d'une base forte</u>	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
<u>Solution d'une dibase forte</u>	$\text{pH} = 14 + \log 2C_b$
<u>Solution d'acide faible</u>	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a)$
<u>Solution de base faible</u>	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C_b)$ $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{pK}_b + \frac{1}{2}\log C_b$
<u>Solution tampon</u>	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$
<u>Solution amphotère</u>	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$
Mélanges de deux acides forts	$\text{pH} = -\log(C'a_1 + C'a_2)$
Mélanges de deux bases fortes	$\text{pH} = 14 + \log(C'b_1 + C'b_2)$
Mélanges de deux acides faibles	$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (C'a_1 \cdot K_{a1} + C'a_2 \cdot K_{a2})$
Mélanges de deux bases faibles	$\text{pH} = 14 + \log(C'b_1 \cdot K_{b1} + C'b_2 \cdot K_{b2})$
Mélange d'acide fort et d'acide faible	$\text{pH} = -\log C'a_1$ ($C'a_1$: Concentration de l'acide fort dans le mélange)
Mélange base forte et base faible	$\text{pH} = 14 + \log C'b_1$ ($C'b_1$: Concentration de la base forte dans le mélange)
Sel d'acide fort et de base forte	$\text{pH} = 7$
Sel d'acide fort et de base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_s)$
Sel d'acide faible et de base forte	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log C_b)$
Sel d'acide faible et de base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

Exercice 1 :

Le pKa de l'acide formique (HCOOH) est 3,75. Les affirmations suivantes sont-elles justes ou fausses ? Justifiez les réponses sans calcul.

- a) Une solution d'acide formique a un pH plus faible qu'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de même concentration molaire.
- b) L'acide acétique (CH₃COOH), de pKa = 4,75, est plus faible que l'acide formique.
- c) Une solution de formiate de sodium (HCOONa) est neutre.

Correction

- a) C'est vrai. L'acide chlorhydrique est un acide fort, donc sa dissociation est complète. L'acide formique est un acide faible, partiellement dissocié. A concentration identique d'acide, le nombre de H⁺ qui est libéré sera plus petit pour l'acide formique que pour HCl, donc le pH sera plus faible.
- b) C'est vrai. Lorsque le pKa augmente, la force de l'acide diminue.
- c) C'est faux. Le formiate (HCOONa) est une base faible (pK_b = 10,25), donc le pH sera supérieur à 7.

Exercice 2

Quels sont les pH des solutions obtenues par mélange des solutions suivantes :

- (b) 100ml HCOOH 0,2M avec 100ml de NaCl pKa 0,2 M. (HCOOH/HCOO⁻) = 3,8
- (c) 100 ml de KOH 0,2 M avec 100ml de NH₃ 0,2 M ; pKa (NH₄⁺ /NH₃) = 9,2.
- (d) 100ml de NH₃ 0,2 M avec 100ml de NH₄Cl 0,2 M ; pKa (NH₄⁺ /NH₃) = 9,2.

Solution

(b) L'acide formique HCOOH se comporte comme acide faible et NaCl est un sel neutre. Par conséquent, seul HCOOH acide faiblement dissocié fixe le pH :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a) = \frac{C_a V_a}{V_t} = 2,4$$

(c) KOH étant une base forte et NH₃ une base faible. L'ionisation de NH₃ est négligée, le mélange se comporte comme une solution de base forte KOH de concentration

$$C_b = \frac{C_1 V_1}{V_t} = 0,1M : pH = 14 + \log C_b = 13$$

(d) La solution contient un mélange équimolaire d'acide faible (NH₄⁺) et de sa base conjuguée (NH₃). C'est un mélange tampon :

$$pH = pKa + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,2 + \log \frac{0,1}{0,1} = 9,2$$