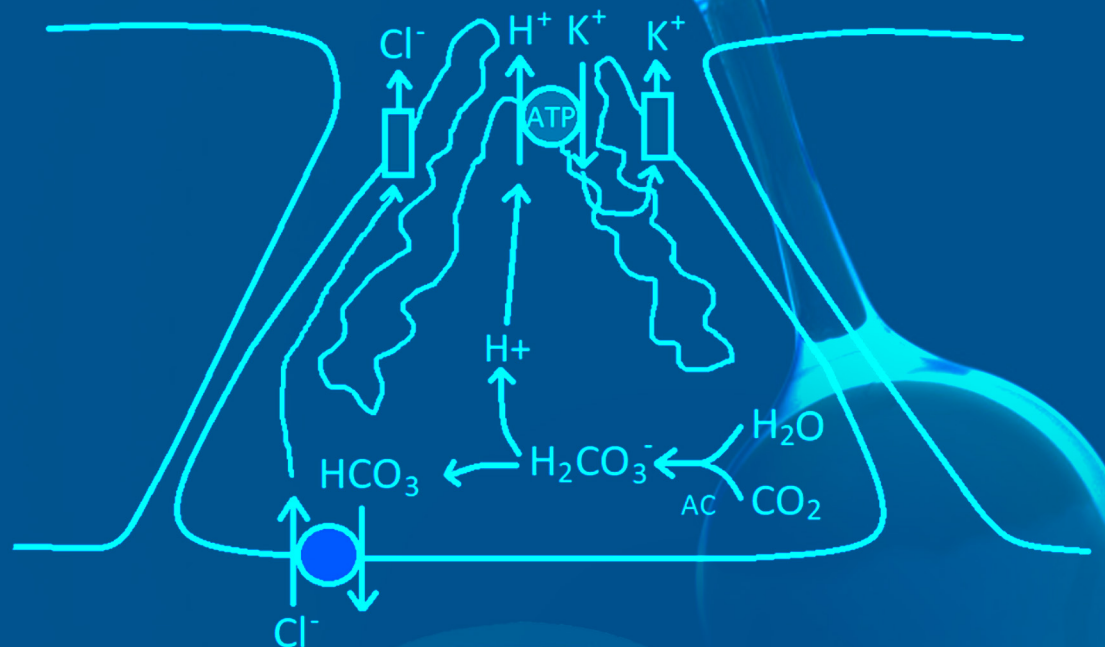




Lumière de l'estomac



Capillaire sanguin



Science - Education

Edition Spéciale : N°01

Dépot l'égal : 05 - 2023

ISBN : 978-9931-9642-3-0



Pr . M. BOUZID

Chimie en solution UR - MPE - Bumerdes

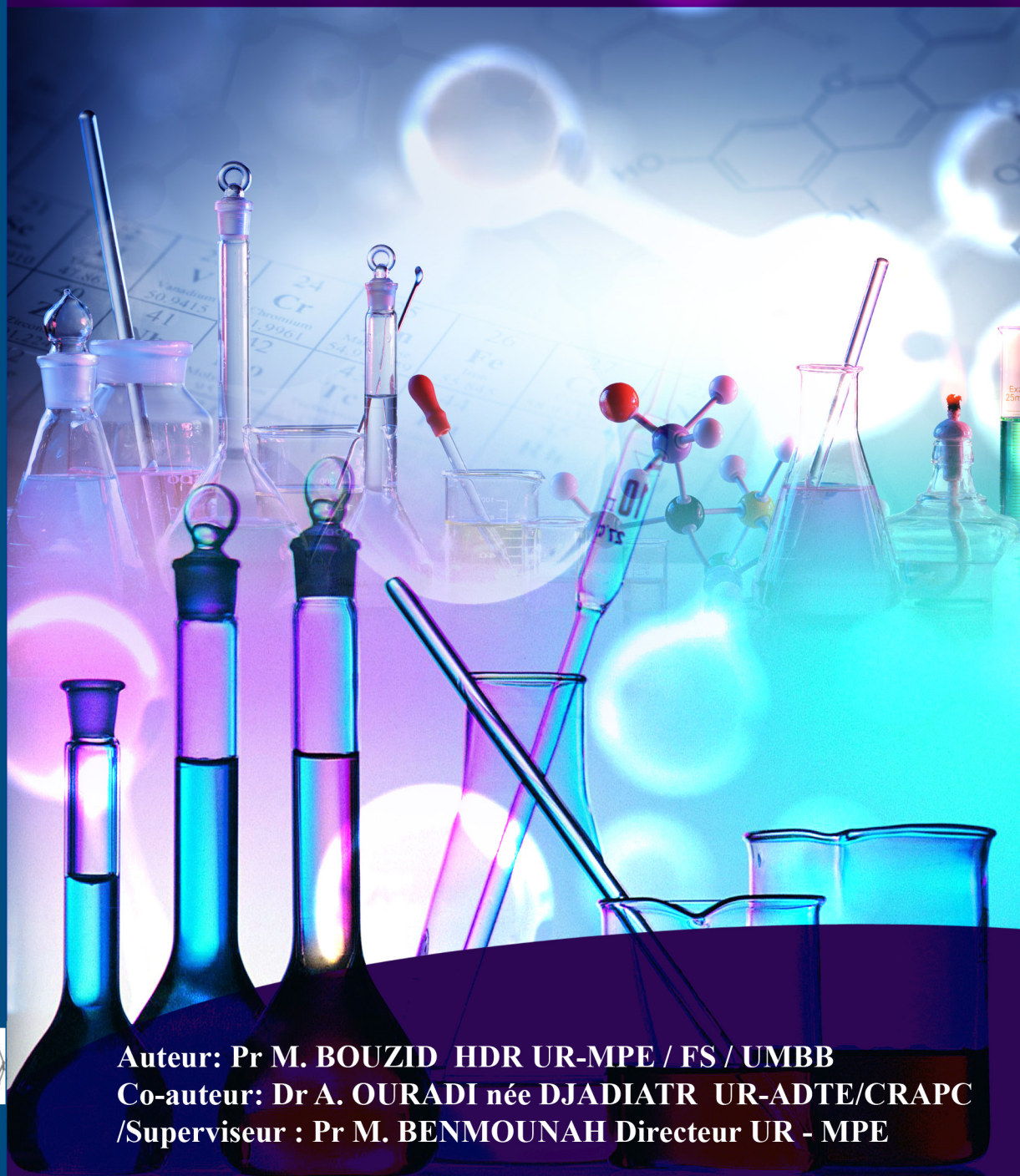


Chimie en solution

Tome 1

Les Acides et les Bases

Cours & TD



Auteur: Pr M. BOUZID HDR UR-MPE / FS / UMBB

Co-auteur: Dr A. OURADI née DJADIATR UR-ADTE/CRAPC

/Superviseur : Pr M. BENMOUNAH Directeur UR - MPE

Chimie en solution
Tome 1
Les Acides et les Bases
Cours &TD

Auteur: Pr M. BOUZID HDR UR-MPE / FS / UMBB

Co-auteur: Dr A. OURADI née DJADI UR-ADTE/CRAPC

Superviseur : Pr M. BENMOUNAH Directeur UR - MPE

Collection: Science - éducation

Spécialité: chimie

Discipline: Chimie en solution

Tome 1: Les Acides et les Bases



Sciences– éducation

Première édition

UR – MPE / UMBB

ISBN : 978 – 9931-9642-3-0

Dépôt légal : 05 - 2023

Avant Propos

*Je trouve implicite et instructif, l'introduction de ce chapitre « **Les acides et les bases** » sur la base d'articles récents, publiés dans des journaux de référence. Des articles qui présentent, à juste titre, le chapitre « **des acides et des bases** » depuis le cœur de la biochimie médicale, fondement de la physiologie. La lecture de ce type de publication est un complément avéré d'information et d'actualisation pour les étudiants en sciences médicales et sciences de la vie, autant pour les enseignants et chercheurs dans le domaine.*

*La chimie de part ces composantes : la structure de la matière, la chimie organique, la thermodynamique et la chimie en solution, **prédispose** l'étudiant destiné à la biologie, la pharmacie, la médecine...justement, à saisir le fondamental de ces cycles complexes de la vie. Cette préparation pédagogique est déterminante pour former un esprit lucide, digne de ces disciplines.*

Le manuscrit de cours - TD est conforme au programme de première année SNV, proposé par le ministère de l'enseignement supérieur. Le cours s'articule autour de chapitres allégés, sous forme de fiches. Chaque chapitre est soutenu par des applications (exercices) corrigés.

***La première partie**, porte sur les solvants, une façon de replacer la notion de (solvatation).*

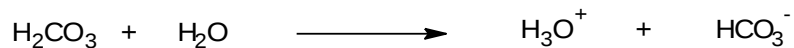
***La deuxième partie**, souligne l'essence même des équilibres chimiques en solution : La constante d'équilibre d'une réaction chimique. L'évolution des idées : Arrhenius – Bronsted – Lewis - entités amphotères, La notion d'acide et base conjuguées, Constante d'acidité K_a et pK_a , Force des acides et des bases, Notion de pH, Les solutions salines, Les polyacides et leur sels, les solutions tampons, Les dosages acidimétriques.*

Pr des écoles ; école normale supérieure d'Alger (E.N.S)

M. BOUZID

I. Introduction générale

Ci-joint, de suite, une copie de l'article de **James L. Lewis III** qui présente *l'équilibre acido- basique* pour interpréter les résultats observés dans le domaine de la physiologie. J'ai insisté dans mon cours sur le comportement de l'acide carbonique en solution aqueuse la dissolution de l'acide carbonique:



La reprise de la même réaction dans son être et rôle biologiques, par des biologistes confirmés, me laisse perplexe. C'est tellement scientifique et tellement admirable, que je recommande aux bons entendeurs de s'y installer dans ce type de lecture bibliographique. Autant pour moi enseignant si je souhaite présenter un cours d'avant-garde.

La science évolue la médecine avec. Le temps des méga pôles sanitaire arrive. L'un des instruments de choix pour le praticien aussi bien que pour le théoricien reste la lecture.

Examen médical juil. 2021; Par James L. Lewis III, MD, Brookwood Baptist Health and Saint Vincent's Ascension Health, Birmingham

Physiologie acido-basique, Équilibre acido-basique

Les processus métaboliques produisent continuellement des acides et, dans une moindre mesure, des bases. L'ion hydrogène (H^+) est particulièrement réactif; il peut se lier à des protéines chargées négativement et, à concentration élevée, modifier leur charge globale, leur configuration et leur fonction. Pour maintenir les fonctions cellulaires, l'organisme a élaboré des mécanismes qui maintiennent la concentration sanguine en H^+ dans d'étroites limites, soit généralement 37 à 43 nEq/L [37 à 43 nmol/L) avec un pH de 7,43 à 7,37, où le $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Idéalement, H^+ est à 40 nEq/L (40 nmol/L) et le $\text{pH} = 7,40$. Les troubles de ces mécanismes peuvent avoir de graves conséquences cliniques.

L'équilibre acido-basique est étroitement lié au métabolisme de l'eau et à l'équilibre électrolytique et des anomalies dans l'un de ces systèmes en affectent souvent un autre.

Physiologie acido-basique

La **majorité des acides** proviennent du métabolisme des

- Hydrates de carbone (glucides)
- Graisses

Le métabolisme des glucides et des lipides génère 15 000 à 20 000 mmol de dioxyde de carbone (CO_2)/jour. Le CO_2 n'est pas un acide en lui-même, mais en présence d'une des enzymes anhydrase carbonique, le CO_2 se combine avec l'eau (H_2O) dans le sang pour produire de l'acide carbonique (H_2CO_3), qui se dissocie en H^+ et HCO_3^- . L'ion H^+ se lie avec l'hémoglobine dans les globules rouges et est libéré par l'oxygénation dans les alvéoles et, à ce moment, la réaction ci-dessus est inversée par une autre forme d'anhydrase carbonique, créant H_2O , qui est excrété par les reins, et CO_2 , qui est expiré lors de chaque cycle ventilatoire.

Des **quantités moindres d'acide organique** proviennent:

- Du métabolisme incomplet du glucose et des acides gras en acide lactique et en corps cétoniques (qui sont acides)
- Du métabolisme des acides aminés contenant du soufre (cystéine, méthionine) en acide sulfurique
- Du métabolisme des acides aminés (arginine, lysine)
- De l'hydrolyse du phosphate alimentaire

Cette charge acide "fixe" ou "métabolique" ne peut pas être expirée et doit donc être neutralisée ou excrétée par les reins.

La **majorité des bases** proviennent de

- Métabolisme des acides aminés anioniques (glutamate et aspartate)
- Oxydation et dégradation des anions organiques comme le lactate et le citrate, qui produisent du HCO_3^-

Équilibre Acido-basique

L'équilibre acide-base est maintenu par

- Tamponnement chimique
- Activité pulmonaire
- Activité rénale

Tamponnement chimique

Les tampons chimiques sont des solutions qui limitent les modifications de pH. Les tampons intracellulaires et extracellulaires réagissent immédiatement aux troubles acido-basiques. L'os joue également un important rôle de tampon, en particulier pour les charges acides.

Un tampon est constitué d'un acide faible et de sa base conjuguée. La base conjuguée peut accepter l'ion H^+ et l'acide faible peut le libérer, minimisant ainsi les variations de la concentration des ions H^+ libres. Un système de tampon fonctionne au mieux pour minimiser les variations de pH au voisinage de sa constante d'équilibre (pKa); ainsi, bien qu'il existe de nombreuses paires potentiellement tampons dans l'organisme, seulement certains sont physiologiquement importants.

La relation entre le pH d'un système tampon et la concentration de ses composants est décrite par l'équation d'Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

où pKa est la constante de dissociation de l'acide faible

Le **tampon extracellulaire le plus important** est le système HCO_3^-/CO_2

Une augmentation d'ion H^+ déplace l'équation vers la droite et génère du CO_2 .

Ce système tampon important est très finement régulé; la concentration de CO_2 peut être contrôlée avec précision par la ventilation alvéolaire, alors que les concentrations en H^+ et HCO_3^- peuvent être régulées avec précision par l'excrétion rénale.

La relation entre pH, HCO_3^- et CO_2 dans le système est décrite par l'équation **d'Henderson-Hasselbalch** comme suit:

$$pH = 6,1 + \text{Log} \frac{HCO_3^-}{0,003 \cdot P(CO_2)}$$

Ou, de façon similaire, par l'équation de Kassirer-Bleich, dérivée de l'équation d'Henderson-Hasselbalch:

$$H^+ = 24 \cdot \frac{P(CO_2)}{[HCO_3]^-}$$

NOTE: pour convertir le pH artériel en $[H^+]$ utiliser:

$$pH = \text{Log} H^+$$

ou

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Ces deux équations montrent que l'équilibre acido-basique dépend du *rapport* de la pression partielle du dioxyde de carbone (PCO_2) et de l' HCO_3^- , et non de la valeur absolue de chacun

séparément. Avec ces formules, n'importe laquelle des 2 valeurs peut être utilisée pour calculer la troisième.

Les **autres tampons chimiques importants** incluent les phosphates intracellulaires organiques et inorganiques et les protéines, dont l'hémoglobine dans les globules rouges. Les phosphates extracellulaires et les protéines plasmatiques sont moins importants.

L'os devient un tampon important après l'absorption d'une charge d'acide. L'os libère initialement du bicarbonate de sodium (NaHCO_3) et du bicarbonate de potassium (KHCO_3) en échange d' H^+ . Lors de charges acides prolongées, l'os libère du carbonate de calcium (CaCO_3) et du phosphate de calcium (CaPO_4). Une acidose prolongée contribue donc à une déminéralisation osseuse et à une ostéoporose.

Régulation du pH pulmonaire

La concentration de CO_2 est finement régulée par les variations du volume courant et de la fréquence respiratoire (ventilation-minute). Une réduction du pH est perçue par les chémorécepteurs artériels et suscite une augmentation du volume courant et de la fréquence respiratoire; le CO_2 est expiré et le pH sanguin augmente. Contrairement au processus de tamponnement chimique, qui est immédiat, la régulation pulmonaire se produit au bout de quelques minutes à quelques heures. Elle a une efficacité d'environ 50 à 75% et ne normalise pas complètement le pH.

Régulation du pH rénale

Les reins contrôlent le pH en ajustant la quantité d' HCO_3^- excrété ou réabsorbé. La réabsorption de HCO_3^- est équivalente à excréter des H^+ libres. Les modifications du comportement rénal des acides ou des bases surviennent dans les heures et les jours qui suivent une modification de l'état acide-base.

La totalité du HCO_3^- dans le sérum est filtrée lors de son passage à travers le glomérule. La réabsorption d' HCO_3^- a surtout lieu dans le tubule proximal et, dans une moindre mesure, dans les tubules collecteurs. L' H_2O dans les cellules tubulaires distales se dissocie en H^+ et hydroxyde (OH^-); en présence d'anhydrase carbonique, l' OH^- se combine au CO_2 pour former l' HCO_3^- , qui est transporté dans les capillaires péri-tubulaires, alors que l'ion H^+ est sécrété dans la lumière tubulaire et réagit avec l' HCO_3^- librement filtré pour former du CO_2 et de l' H_2O , qui sont également réabsorbés. Ainsi, les ions HCO_3^- réabsorbés distalement sont produits de novo et ne sont pas les mêmes que ceux qui ont été filtrés.

Une diminution du volume circulant efficace (telle qu'elle se produit lors de traitements diurétiques) augmente la réabsorption du HCO_3^- , alors qu'une augmentation de l'hormone

parathyroïdienne en réponse à une charge acide diminue la réabsorption d' HCO_3^- . De plus, l'augmentation de la PCO_2 entraîne une réabsorption accrue de HCO_3^- , alors qu'une déplétion en Cl^- (typique d'une déplétion volémique) entraîne une réabsorption accrue de Na^+ et une production d' HCO_3^- par le tubule proximal.

L'acide est sécrété activement dans la partie proximale et distale des tubules, où il se combine avec les tampons urinaires, principalement HPO_4^{2-} , librement filtré, la créatinine, l'acide urique et l'ammoniac, pour être éliminé hors de l'organisme. Le système tampon ammonium/ammoniac est particulièrement important parce que les autres tampons sont filtrés en des concentrations fixes et peuvent s'épuiser lors de charges acides élevées; au contraire, les cellules tubulaires rénales contrôlent activement la production d'ammonium en réponse aux changements de la charge acide. Le pH artériel est le déterminant principal de la sécrétion d'acide, mais l'excrétion est également influencée par les ions K^+ , et Cl^- , et la concentration d'aldostérone. La concentration intracellulaire de K^+ et la sécrétion de H^+ sont inversement corrélées; la perte de K^+ entraîne une sécrétion accrue de H^+ et par conséquent une alcalose métabolique.



II. Rappel des propriétés intrinsèques des solvants

I.1- Définition : Les solvants :

Un solvant est un fluide (liquide ou supercritique) permettant d'obtenir une solution par dissolution d'un composé chimique : le soluté. C'est l'espèce majoritaire dans un mélange.

Le solvant est une substance qui a le pouvoir de former avec d'autres substances une solution homogène. Le solvant est relativement inerte. Dans la plus part des applications, le solvant joue un rôle transitoire en avantageant un processus (un mécanisme réactionnel par exemple, dissoudre ou dégraisser)...

La nature du solvant influence l'activité du soluté dans la solution. La solvabilité est sélective aussi bien que les mécanismes réactionnels. Une réflexion s'impose sur le plan fondamental pour comprendre le choix évident selon le besoin.

Densité :

La densité d'une substance est définie comme le rapport de la masse sur le volume à 25 °C. L'unité de mesure étant Kg/m³.

Point d'ébullition

Est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale est égale à celle de la pression atmosphérique normale (101,3 Pa) soit la température à laquelle le solvant passe à l'état liquide, L'unité de mesure étant Kelvin °K ou bien le degré °C.

Tension de vapeur

La tension ou pression de vapeur Saturante d'un solvant est la pression exercée par sa vapeur lorsqu'elle est en équilibre avec le liquide à 25 °C. L'unité de mesure est le KPa. Plus la tension de vapeur est élevée plus le solvant a une tendance à s'évaporer

II.2- Polarité : Moment dipolaire μ Toute molécule dans laquelle il existe une dissymétrie de répartition des charges négatives, possède un moment dipolaire électrique permanent défini par:

$$\mu = |\delta q| \cdot d$$

- Une molécule polaire possède un moment dipolaire non nul.
- Une molécule apolaire ne possède pas de moment dipolaire.

- L'existence d'un moment dipolaire engendre des interactions attractives faibles intermoléculaires

II.3- Polarisabilité : La polarisabilité c'est une grandeur mesurant l'aptitude du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur : Unité SI : $\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ unité CGS : $\text{\AA}^3$ ou cm^3 avec $1 \text{\AA}^3 = 1,112\,761 \cdot 10^{-40} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$.

La polarisabilité augmente avec la taille du nuage électronique (les électrons sont de moins en moins liés au noyau) donc avec Z.

Polarisabilités (unité $\text{\AA}^3 = 10^{-24} \text{cm}^3$) de quelques molécules.

H ₂ O	NH ₃	CH ₄	CH ₃ Cl	CCl ₄	CH ₃ OH	C ₆ H ₆	
1, 48	2, 26	2, 6	4, 56	10, 5	3, 23	10, 4	
Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
0,15	0, 9	1, 5	2, 7	1, 0	3, 0	4, 15	6, 4

Si un champ électrique s'exerce sur une molécule polarisable, il peut déformer le nuage électronique ce qui décale le barycentre des charges négatives et qui fait apparaître un moment dipolaire induit. Celui-ci est temporaire, il disparaît si le champ perturbateur disparaît. Cette propriété de polarisabilité concerne tant les molécules apolaires que polaires (dans ce cas le moment dipolaire induit temporaire s'ajoute au moment dipolaire permanent).

Moment dipolaire induit :

$$\mu_i = \alpha E$$

II.4- Liaisons de Van der Waals

Il existe trois types de liaisons (ou interactions) de Van der Waals :

- interaction entre deux dipôles permanents (Keesom),
- interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Debye),
- interaction entre deux dipôles instantanés ou force de dispersion (London).

II.4.1- Interaction de Keesom : Interaction entre deux dipôles permanents

Définition : interaction de Keesom Interaction attractive entre deux molécules polaires (possédant un moment dipolaire permanent).

En effet existe entre deux molécules polaires une interaction due aux forces électrostatiques attractives exercées par les moments dipolaires électriques l'un sur l'autre : chacun crée un

champ électrique auquel l'autre est soumis, ce qui engendre un couple de forces tendant à aligner les moments entre eux. On peut envisager cette interaction comme une attraction du pôle positif d'une des molécules sur le pôle négatif de l'autre et inversement.

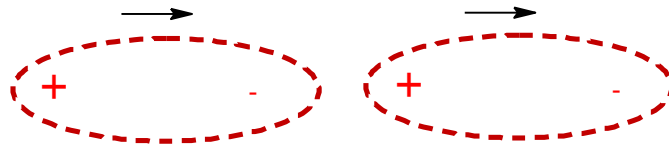
Les dipôles tendent à s'aligner de façon à minimiser leur énergie : effet d'orientation. En effet l'énergie d'interaction de Keesom dépend de l'orientation des deux dipôles.

Si les dipôles sont libres de tourner (cas des liquides et des gaz), l'énergie d'interaction est

donnée par :

$$W_K = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \frac{1}{kT}$$

Interaction entre deux dipôles permanents (Keesom) et d'orientation

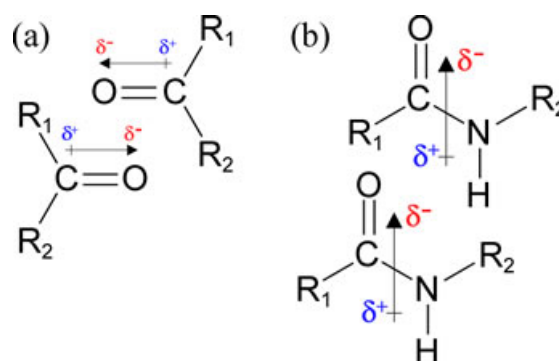


W_K dépend aussi de la constante diélectrique ϵ du milieu.

Exemple : HCl dans le vide à 20°C : $W_K = - 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

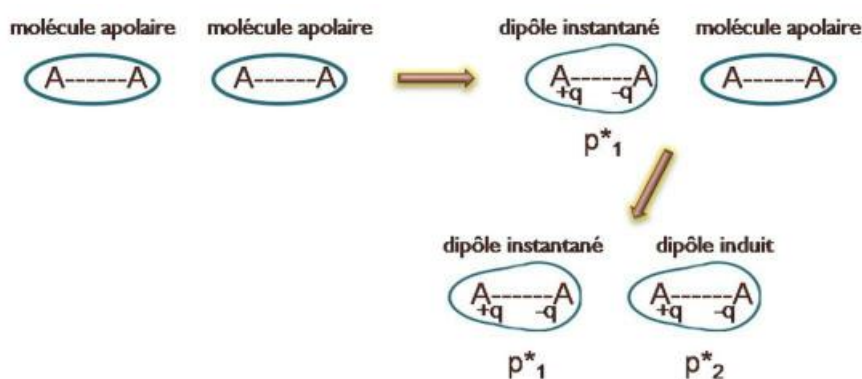
Si les dipôles sont fixes (cas d'un solide) alors l'énergie de Keesom est proportionnelle à $1/r^3$ et indépendante de la température.

$$w_k = \alpha \frac{1}{r^3}$$



II.4.2- Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Interaction de Debye)

Définition : interaction de Debye Interaction attractive entre un dipôle permanent et un dipôle induit.



Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique. Si une molécule non polaire, mais polarisable, subit l'influence de ce champ électrique, une polarisation induite et donc un moment induit est créé. Il s'exerce alors une interaction attractive entre le dipôle permanent et le dipôle induit. Ceux-ci sont toujours parallèles et de même sens car le dipôle induit est créé dans la direction du champ induit. On appelle ce type d'interaction, interaction dipôle-dipôle ou interaction de Debye.

Remarque : cette interaction existe aussi lorsque deux dipôles permanents sont en présence. Elle se superpose alors à l'interaction de Keesom.

Si le dipôle inducteur est libre de tourner, l'énergie d'interaction est :

$$W_k = - \frac{\mu_1^2}{r^2}$$

W_D dépend aussi de la constante diélectrique ξ du milieu

$\text{CHCl}_3 : \mu_1 = 1 \text{ D}$

$\text{C}_6\text{H}_6 : \alpha_2 = 10,4 \cdot 10^{-24}, \quad r = 0,5 \text{ nm}, \quad \xi = 2$

$W_D = 0,002 \text{ KJ/mol}$

II.4.3- Interaction entre deux dipôles instantanés (Interaction de London) (forces de "dispersion")

Les molécules non polaires, ainsi que les atomes de gaz rares, présentent une attraction mutuelle, dont les deux types d'interactions décrits jusqu'ici ne peuvent rendre compte. Un troisième type d'interaction intervient donc, appelée interaction de London ou forces de dispersion de London.

Définition : interaction de London Interaction attractive entre deux dipôles instantanés.

L'interaction de London est d'origine quantique : elle est due aux fluctuations de la densité électronique. Pendant de très courts intervalles de temps, la probabilité de présence des électrons n'est pas à symétrie sphérique.

- alors que leur distribution moyenne l'est. A une distribution instantanée non sphérique correspond un dipôle instantané. Le champ qu'il crée autour de lui entraîne une polarisation induite de l'atome adjacent, donc un moment induit. L'inverse se produit aussi. On retrouve donc une interaction entre deux dipôles, instantanés ici.

L'énergie d'interaction de London est :

$$W_L = - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

CH₄ $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ $r = 0,5 \text{ nm}$ $W_L = - 0,40 \text{ KJ/mol}$

Exemple d'occurrence : l'interaction de London est responsable de la liquéfaction et solidification des corps simples (N₂, O₂, H₂) et des gaz rares monoatomiques (He, Ne. . .), ainsi que du comportement des gaz réels.

Comparaison des interactions de Van der Waals Les trois types d'interactions de **Van der Waals** ont des énergies en $\frac{1}{r^6}$ (*force* $\frac{1}{r^7}$).

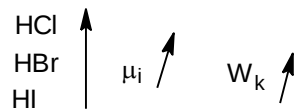
$$W_{\text{att}} = W_K + W_D + W_L = - a / r^6$$

Son ordre de grandeur est 10 kJ/mol

Le tableau suivant compare les diverses attractions de Van der Waals. L'interaction de Keesom augmente avec le moment dipolaire μ .

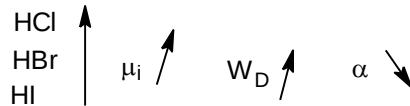
	μ_D	M	Énergie d'interaction			
			Keesom	Debye	London	totale
Ar	0	40	0	0	8.50	8.50
HCl	1.03	36,5	3.30	1	16.80	21.10
HBr	0.78	81	0.68	0,5	21.90	23.08
HI	0.38	128	0.02	11	25.83	25.96

Comparaison des interactions de Van der Waals pour des atomes ou molécules.

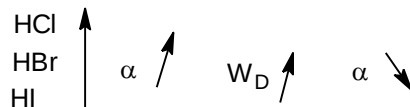


– Comparaison des interactions de Van der Waals pour des atomes ou molécules.

L'interaction de Debye augmente avec le moment dipolaire μ^2 et la polarisabilité.



Évolution de la force de Debye parmi les acides halogénés. L'augmentation de μ l'emporte



L'interaction de London augmente avec la polarisabilité. Or celle-ci augmente avec le volume de l'atome ou de la molécule 1 et donc avec la masse atomique ou moléculaire M .

Remarque : pour les gaz rares He, Ar. . . seule l'interaction de London existe. Remarque : l'interaction de London dépend aussi du potentiel d'ionisation, d'où la différence entre He et Ar.

Importance relative des trois interactions :

En général : London > Keesom > Debye

Pour les molécules de fort moment dipolaire : Keesom > London > Debye

Interaction répulsive Les interactions de Van de Waals sont toutes attractives. Cependant, à courte distance entre atomes ou molécules, la répulsion entre les électrons des couches complètes (répulsion de Pauli) devient importante et finit à très courte distance par l'emporter sur l'attraction. C'est pourquoi les entités restent à une distance non nulle les unes des autres. Une approximation acceptable de l'énergie de répulsion à courte distance est donnée par :

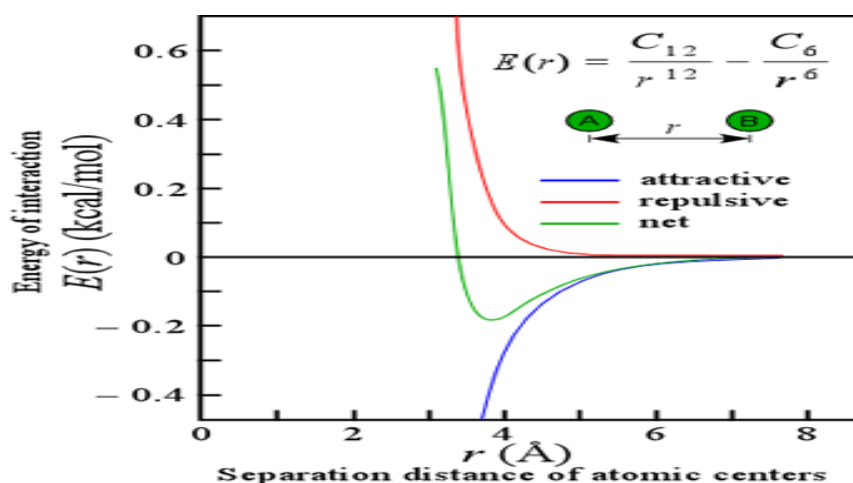
$$W_{\text{rep}} = b / r^{12}$$

Où b est une constante caractéristique de l'entité considérée (atome ou molécule)

Énergie potentielle totale L'interaction entre deux entités est donc la somme des interactions de Van der Waals, attractives, et de l'interaction répulsive.

L'énergie potentielle totale est donnée par :

$$W_r = W_{att} + W_{rep} = \frac{-a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$



Cette courbe admet un minimum (pour lequel l'énergie totale est négative) : la distance minimale d'approche des deux entités.

Définition : rayon de Van der Waals C'est la moitié de la distance minimale d'approche.

$$R_{vdW} = r_{\min} / 2$$

Dans les états condensés de la matière (solide et liquide), les atomes ou molécules sont toujours à une distance au moins égale à $r_{\min}$.

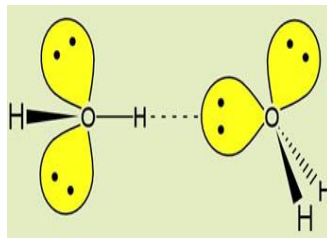
Espèce	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂
T _{fusion} (K)	0, 8(26 atm.)	24	84	116	161	63	55
T _{ébullition} (K)	4	27	87	120	166	77	90

Les changements de phase fusion et vaporisation correspondent à la rupture des liaisons intermoléculaires, partiellement puis totalement respectivement. Plus les interactions

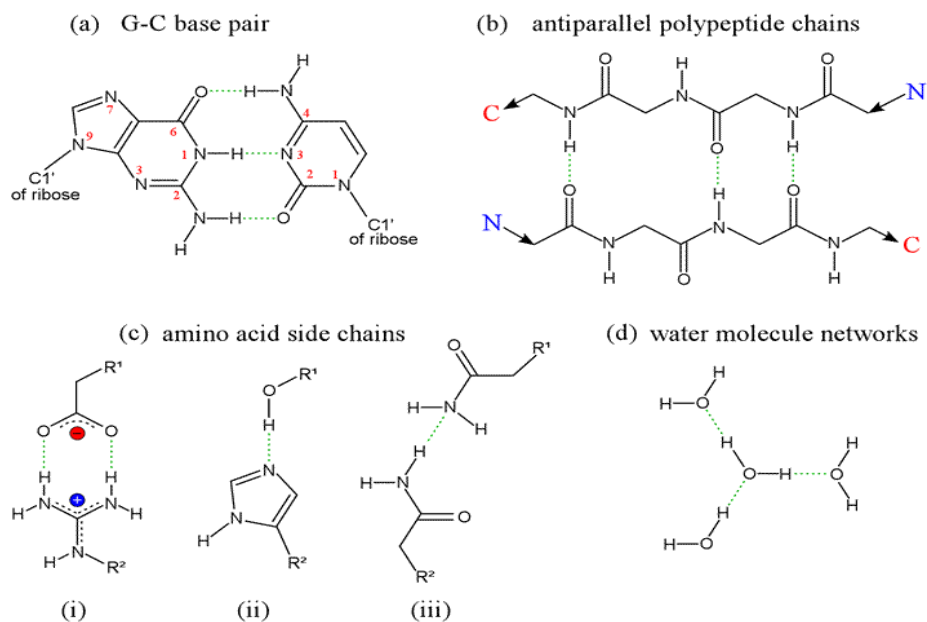
intermoléculaires (ici de Van der Waals) sont fortes, plus l'énergie thermique kT à apporter pour les vaincre sera grande donc plus la température de changement de phase T_{fus} et $T_{\text{éb}}$ sera élevée.

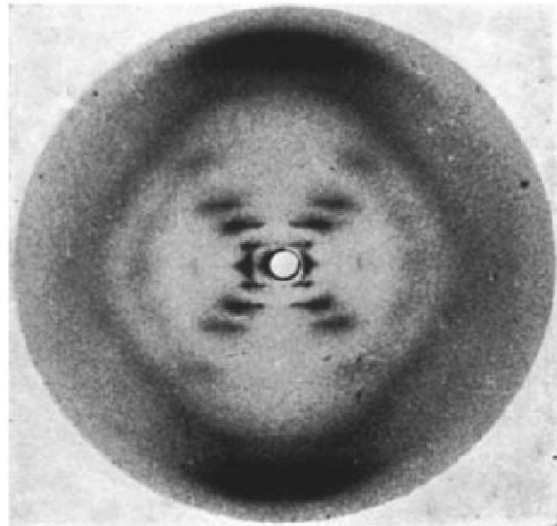
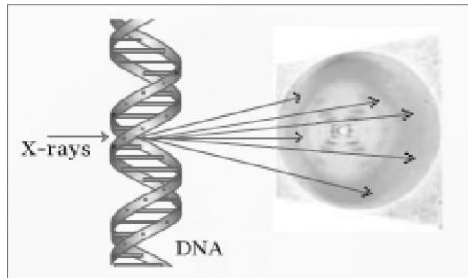
II.5 - La liaison Hydrogène

Définition : liaison hydrogène C'est une liaison faible (physique) intermoléculaire, entre un hydrogène relié à un atome électronégatif (O, F, Cl, N. . .) dans une molécule, et un atome électronégatif porteur d'un doublet libre (O, F, Cl, N. . .) dans une autre molécule. Elle est en partie d'origine quantique et en partie électrostatique.



Conséquences de la liaison hydrogène : structures 3D de l'ADN et des protéines La double hélice de l'ADN est stabilisée par des liaisons H entre les paires de bases A-T et G-C :

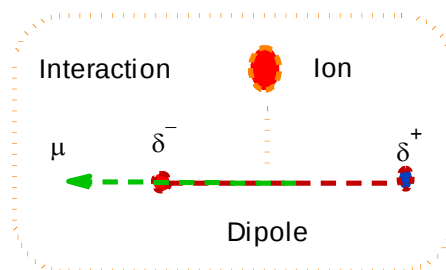




1953 : découverte de la structure de l'ADN en double hélice

I.6- Les interactions ion-dipôle

Définition : interaction ion-dipôle L'interaction entre un ion et un dipôle est une interaction électrostatique dépendant de l'orientation de l'axe du dipôle par rapport à l'ion et conduisant au minimum d'énergie à l'alignement du dipôle dans la direction de l'ion.



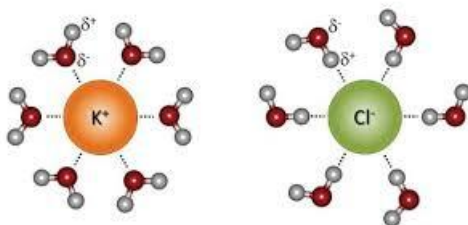
Ordre de grandeur des interactions ion-dipôle : 40 à 600 kJ.mol⁻¹.

$$W_{\text{ion-dipôle}} = - \left(\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{6kT} \right) \cdot \frac{1}{r^4}$$

Et donc une dépendance avec T : l'énergie d'interaction diminue quand la température augmente.

Application : solvation des ions dans un solvant

En raison de l'interaction ion-dipôle, les ions dissous dans un solvant polaire sont solvatés par celui-ci : chaque ion est entouré de molécules polaires de solvant, dont l'orientation dépend de la charge de l'ion (cation ou anion).



Si le solvant est l'eau, le terme utilisé est ion hydraté. Exemple : la dissolution du chlorure de sodium NaCl dans l'eau qui est un solvant polaire donne une solution dans laquelle les cations Na^+ et les anions Cl^- sont hydratés par en moyenne six molécules H_2O .

La dissolution du chlorure de potassium KCl dans l'eau qui est un solvant polaire donne une solution dans laquelle les cations K^+ et les anions Cl^- sont hydratés par en moyenne six molécules H_2O .

L'interaction ion-dipôle de solvant contribue à expliquer la dissolution des composés ioniques ("sels") dans les solvants polaires et la dispersion des ions qu'ils opèrent : séparation des paires cation-anion, chacun étant solvaté par des molécules de solvant.

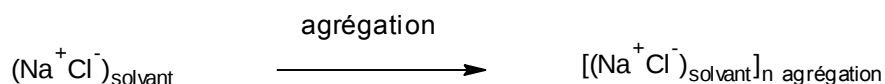
II.4.7- Pouvoir dispersant/dissociant d'un solvant :

Le pouvoir dispersant du solvant est lié à la valeur de sa constante diélectrique ϵ , appelée aussi permittivité relative. Plus ϵ est grand, plus la force électrostatique entre les ions est faible et plus ils se dissocient facilement

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r^2}$$



Dans un solvant polaire à permittivité élevée (comme l'eau), les ions restent associés sous forme « dispersés » dans la solution.



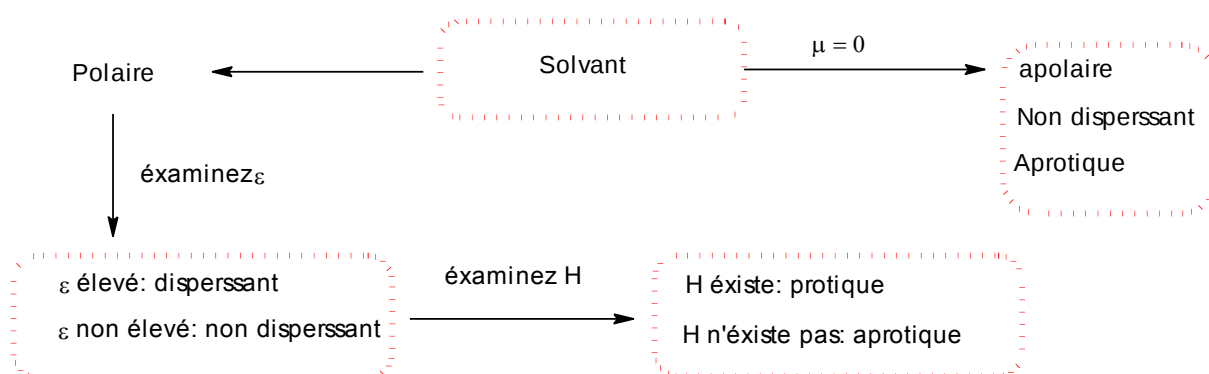
Quelques valeurs de ϵ

Solvant	Cte Diélectrique
Cyclohexane	1
Acétone	20,7
Ethanol	24,3
DMSO	48,9
Eau	78,5

Praticité d'un solvant : La praticité est liée à l'existence d'un hydrogène susceptible de s'associer par liaisons hydrogène. Les solutés susceptibles de s'associer par liaisons hydrogène sont solubles dans les solvants protiques.

Par exemple, les molécules d'eau peuvent se lier par liaisons hydrogène.

Pour déterminer la nature d'un solvant, il faut se poser les questions successives :



- Un solvant polaire peut être dispersant ou non ;
- Un solvant polaire peut être protique ou non ;
- Un solvant protique est polaire ;
- Un solvant protique peut être dispersant ou non ;
- Un solvant apolaire est non aprotique et non dispersant ;
- Un solvant apolaire est non dispersant.

CLASSIFICATION DES SOLVANTS 3 groupes :

- Solvants apolaires aprotiques : Ils sont pratiquement inertes. Exemples : hydrocarbures, benzène.
- Solvants protiques, généralement polaires : Donnent des liaisons hydrogène. Solvatent bien les anions. Exemples : eau, alcools.
- Solvants aprotiques, polaires, et donneurs de doublets d'électrons : Ce sont des bases au sens de Lewis. Pas de possibilité de liaison hydrogène (donc ne solvatent pas les anions), mais solvatent bien les cations (par le doublet libre) Exemples : propanone (acétone), DMSO, DMF.

Principales familles de solvants

Hydrocarbures :

Alcanes : éthane Cyclanes :

cyclohexane Aromatiques : benzène

Haloalcanes : dichlorométhane

Haloalcènes : trichloroéthylène

Divers : Amides : diméthylformamide DMF

Nitriles : acétonitrile

Hétérocycles azotés : pyridine

Dérivés soufrés : diméthylsulfoxyde DMSO

Solvants oxygénés :

Alcools : méthanol MeOH

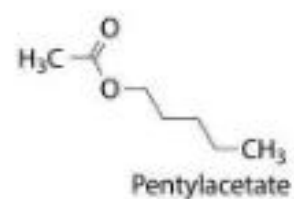
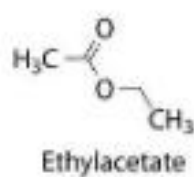
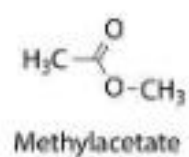
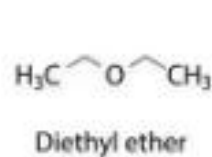
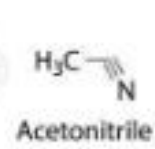
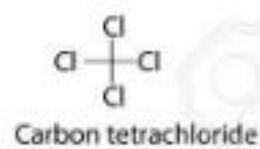
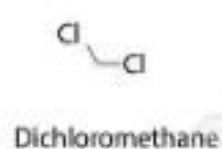
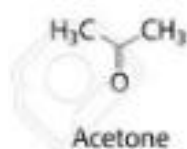
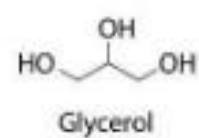
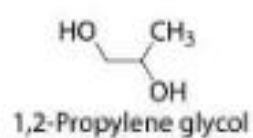
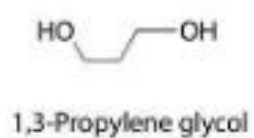
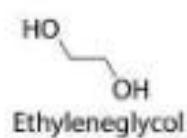
Polyols : glycérol Éthers :

tétrahydrofurane THF

Cétones : acétone

Esters : acétate d'éthyle

Solvants organiques



III. Équilibre en solution

III.1- Définition : Réfléchissons autour de la réaction I.1 qui se déroule à 100 °C

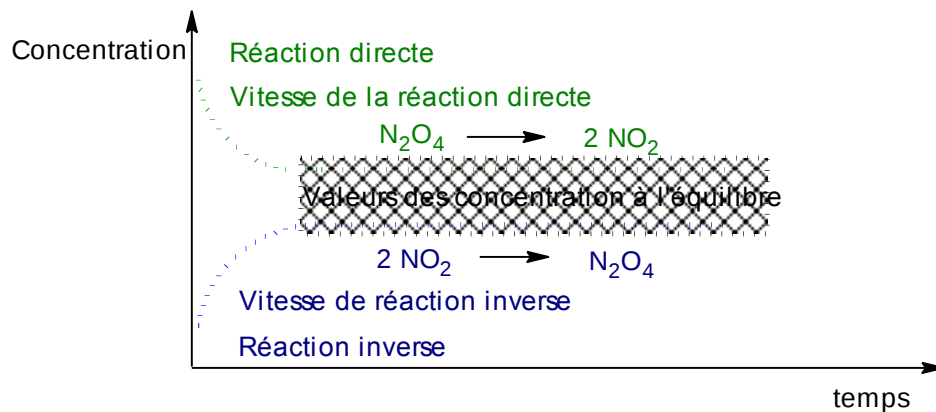


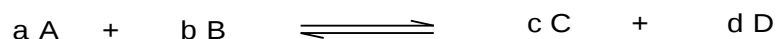
Tableau I.1 : des concentrations

Concentrations initiales		Concentrations finales		équilibre
$C_0(\text{N}_2\text{O}_4)$	$C_0(\text{NO}_2)$	$C_0(\text{N}_2\text{O}_4)/M$	$C_0(\text{NO}_2)/M$	$[C_0(\text{NO}_2)]^2 / [C_0(\text{N}_2\text{O}_4)]$
1.00	0	0.80	0.40	0.2
2.00	0	1.71	0.58	0.2
0.00	2	0.80	0.40	0.2
0.00	1	0.36	0.27	0.2

Nous observons que quelque soit les concentrations initiales $C_0(\text{N}_2\text{O}_4)$ et $C_0(\text{NO}_2)$, La valeur à l'équilibre du rapport $[[C_0(\text{NO}_2)]^2 / [C_0(\text{N}_2\text{O}_4)]] = \text{Cte}$ à (100 °C).

La formulation généralisée découle de l'observation d'un nombre élevé de réaction chimiques à l'équilibre :

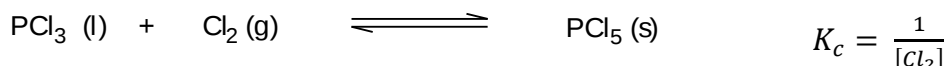
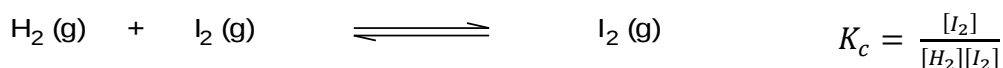
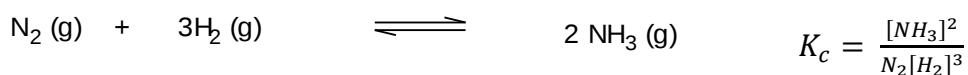
La loi de la conservation des masses



$$\frac{c^c d^d}{A^a B^b} = K_c \text{ Constante d'équilibre}$$

K_c Constante d'équilibre pour une Température donnée

Exercices : Écrire l'expression de la constante d'équilibre des équations suivantes



Les constantes d'équilibres interviennent dans les calculs :

Exemple d'application:

Injectons 2 moles de N_2O_4 dans une enceinte de 1 litre à 100 °C.



Calculer les concentrations suivantes : $[\text{N}_2\text{O}_4]$ et $[\text{NO}_2]$

La loi d'action des concentrations permet d'écrire :

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Tableau I.2: évolution des Concentrations

Concentrations	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$
t = 0	2,00	0
t	2 - x	2 x

$$K_c = \frac{[2x]^2}{[2 - x]}$$

$$4x^2 + (0,2M)x - 0,4M^2 = 0$$

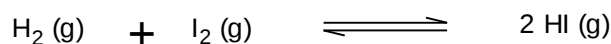
Deux solutions : + 0,29M ; - 0,34M

$$[\text{NO}_2] = 2x = 0,58 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 2,00 \text{ M} - x = 1,71 \text{ M}$$

III.2- La constante d'équilibre en fonction des pressions partielles :

Cas : Nombre totale de moles de réactifs est égale au nombre totale de moles de produits



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad K_p = \frac{P[\text{HI}]^2}{P[\text{H}_2]P[\text{I}_2]}$$

Considérons l'approximation gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

Avec $C = \frac{n}{V}$

$$[\text{HI}]^2 = \left[\frac{n}{V}\right]^2 ; [\text{H}_2] = \frac{n}{V} ; [\text{I}_2] = \frac{n}{V} \Rightarrow K_c = 1 = K_p$$

Exercices I.1 :

Énoncé :

Donnez la Constante d'acidité en fonction des pressions partielles dans le cas de la réaction suivante.



Réponse :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]}$$

$$P(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3]RT$$

$$P(\text{H}_2) = [\text{H}_2]RT \quad K_p = \frac{[\text{NH}_3]RT^2}{[\text{H}_2]RT^3 [\text{N}_2]RT} = K_c [RT^2]$$

$$P(\text{N}_2) = [\text{N}_2]RT$$

Exercices I.2

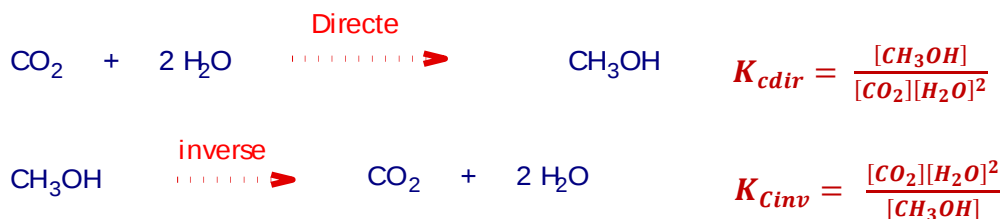
Énoncé : Dédurre la relation qui existe entre K_p et K_c



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{P(\text{COCl}_2)}{RT}}{\frac{P(\text{CO})}{RT} \frac{P(\text{Cl}_2)}{RT}} = \frac{P(\text{COCl}_2)}{P(\text{CO})P(\text{Cl}_2)} RT = K_p (RT)$$

III.3- Combinaison des constantes d'équilibre

Premier cas



$$K_{cdir} = \frac{1}{K_{cinv}}$$

Deuxième cas :



$$K_1 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{C(s)}][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]^2} \quad K = K_1 K_2 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

III.4- Effet de la température sur la constante d'équilibre :

La valeur de la constante d'équilibre varie avec la température

Type de réaction	Modification de la température	Sens du déplacement de l'équilibre
$\Delta_r H_T^\circ > 0$	Augmentation	Sens direct
	Diminution	Sens invers
$\Delta_r H_T^\circ < 0$	Augmentation	Sens invers
	Diminution	Sens direct

La réaction chimique cherche à atteindre l'équilibre

III.5- principe de Le Chatelier

Le principe de Le Chatelier, énoncé par Henry Le Chatelier en 1884, stipule que:

«Si on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer partiellement aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre.».

Parmi les facteurs qui influencent l'état d'équilibre, on compte l'influence de la température, de la concentration et de la pression.

- L'influence de la concentration sur l'état d'équilibre
- L'influence de la température sur l'état d'équilibre
- L'influence de la pression sur l'état d'équilibre

L'équilibre peut être modifié de deux façons:

- La vitesse de la réaction directe augmente par rapport à celle de la réaction inverse. La réaction directe est alors temporairement favorisée et l'équilibre se déplace vers la formation des produits.
- La vitesse de la réaction inverse augmente par rapport à celle de la réaction directe. La réaction inverse est alors temporairement favorisée et l'équilibre se déplace vers la formation des réactifs. Selon le principe de Le Chatelier, le système réagira alors en s'opposant partiellement à ces modifications.

Conséquence : Selon le principe de Le Chatelier, le système réagira alors en s'opposant partiellement à ces modifications.

Remarque : L'ajout d'un catalyseur n'influence pas l'équilibre chimique.

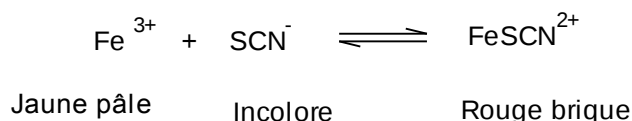
Dans une réaction réversible, un catalyseur augmente à la fois la vitesse de la réaction directe que celle de la réaction inverse. Ainsi, il ne modifie pas l'équilibre du système. Il ne permet que de **l'atteindre plus rapidement**. L'équilibre n'est donc pas influencé par la présence ou l'absence d'un catalyseur.

Définition : Équilibre dynamique

Lors d'une réaction chimique réversible, l'équilibre dynamique est atteint lorsque la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de la réaction inverse. Les concentrations des réactifs et des produits restent alors constantes. Les vitesses des réactions directe et inverse ne sont pas nulles. La réaction doit se produire en milieu fermé.

Lorsque les réactions chimiques atteignent l'équilibre dynamique, des changements interviennent toujours au niveau microscopique ou moléculaire. La notion d'équilibre dynamique est différente de celle de l'équilibre statique. Ces changements microscopiques sont en équilibre les uns avec les autres, et donc il n'y a pas de changement global du système pour l'observateur extérieur.

Exemple : Si des ions fer(III) sont ajoutés à une solution d'ions thiocyanate (SCN^-), une couleur rouge sang apparaît rapidement avec la formation de l'ion thiocyanate de fer(III). La couleur est causée par un ion complexe de formule $[\text{FeSCN}]^{2+}$. À des concentrations initiales relativement faibles de réactifs, la couleur rouge sang est peu intense et un équilibre est rapidement établi :



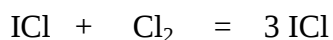
Dans le mélange à l'équilibre, si la concentration de l'une des espèces est brusquement altérée, on observera une modification de l'état d'équilibre. La réponse se fera selon le principe de Le Chatelier. Par exemple, l'ajout d'un sel soluble de fer(III) au mélange tel que le nitrate de fer(III) augmentera la concentration des ions fer(III) dans la solution. En réponse à ce changement, l'équilibre se déplacera du côté des produits, ou du côté droit. Ce déplacement de la position de l'équilibre s'oppose au changement appliqué. Certains des ions fer(III) supplémentaires ajoutés au mélange vont réagir avec les ions SCN^- disponibles. La concentration des ions fer(III) diminue, de même que la concentration des ions SCN^- . La concentration des ions complexes $[\text{FeSCN}]^{2+}$ augmentera au fur et à mesure que l'équilibre sera rétabli. La couleur rouge sang du mélange deviendra alors plus intense.

Par contre, on pourrait extraire une partie des ions Fe^{3+} dissouts du mélange à l'équilibre. Cela pourrait être réalisé par précipitation en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium. L'équilibre s'opposerait au changement et se déplacerait vers la

gauche afin de remplacer les ions Fe^{3+} retirés de la solution. On observerait alors une décoloration de la solution rouge sang vers une couleur rouge plus pâle.

Exemple 1: Déterminer comment une variation de concentration affecte la position d'équilibre

Le trichlorure d'iode est un composé inter halogène jaune vif formé par la réaction



Que sera l'effet de l'élimination du chlore sur la position de l'équilibre ?

- A. L'équilibre se déplacera vers la droite.
- B. L'équilibre se déplacera vers la gauche.
- C. L'équilibre restera stable.

Réponse

Le chlore se trouve au côté gauche de l'équation d'équilibre. Si une partie du chlore est éliminée, alors l'équilibre réagira dans le sens qui s'oppose au changement. Il s'agit du principe de Le Chatelier. L'équilibre se déplacera vers la gauche pour former le chlore éliminé. Et par conséquent, la concentration de trichlorure d'iode dans la solution va diminuer. La couleur jaune vif du trichlorure d'iode sera remplacée par la couleur rouge/brun plus foncée du monochlorure d'iode.

La bonne réponse est B. L'équilibre se déplacera vers la gauche.

Dans un milieu réactionnel en équilibre impliquant des particules gazeuses, les particules sont en perpétuelle collision les unes avec les autres. Les particules entrent également en collision avec les parois du récipient assurant que le système est fermé. Ces collisions avec le récipient exercent une pression sur le réacteur. La pression totale dans le récipient est directement liée au nombre de particules de gaz qu'il contient.

La position d'équilibre dans un système en phase gazeuse peut être influencée par la pression totale du système. Si la pression totale augmente brusquement, les particules de gaz tendent à se rapprocher. Pour diminuer la pression, l'équilibre peut se déplacer afin de s'opposer au changement. Ceci est conforme au principe de **Le Chatelier**. Prenons par exemple la réaction de l'azote gazeux avec l'hydrogène gazeux pour produire de l'ammoniac gazeux :

IV- Les théories des acides et les bases

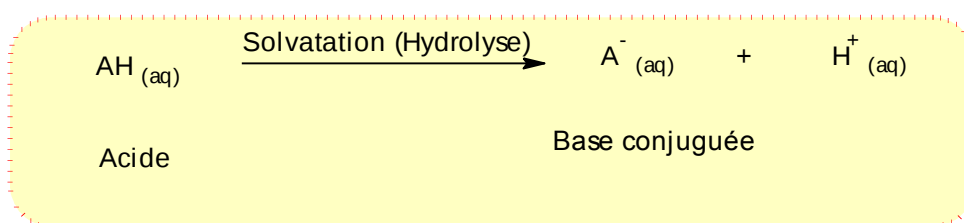
Évolution des idées : dès 1887 Arrhenius avait définie les critères d'acidité et de basicité. Dans les années 1923, la théorie de Bronsted et la théorie de Lewis arrivaient pour étaler d'avantage la notion d'acide et de base.

IV.1- la théorie d'Arrhenius:

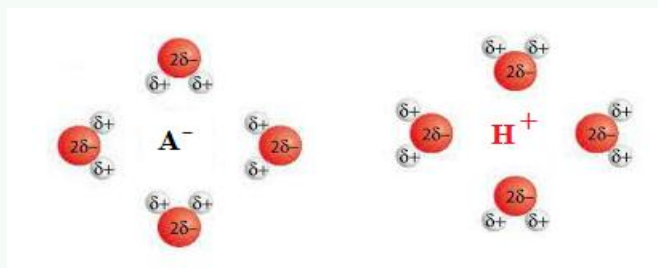
IV.1.1- Les acides au sens Arrhenius:

- Un **acide** est une espèce chimique capable de céder au moins un **ion hydrogène** H^+ en solution aqueuse.

L'**acide** AH donne des électrolytes A^- (dite conjuguée) et H^+ (**proton**).

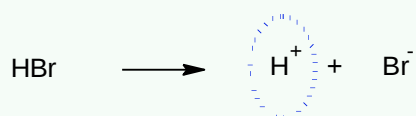


Rappels : Le processus de **solvatation** est un phénomène physico-chimique observé lors de la **dissolution** d'un composé chimique dans un solvant liquide. Les espèces dissoutes sont entourées par des molécules de solvant qui ont une affinité pour elles.



Exemples :

Monoacide minéral

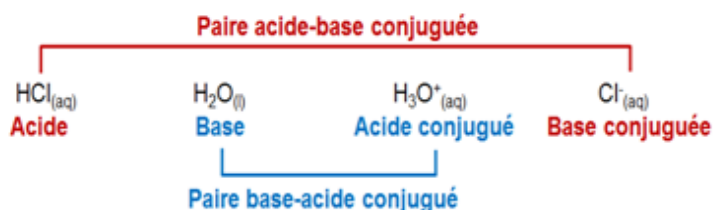


Di-acide minéral

IV.2- la théorie de Bronsted-Lowry:

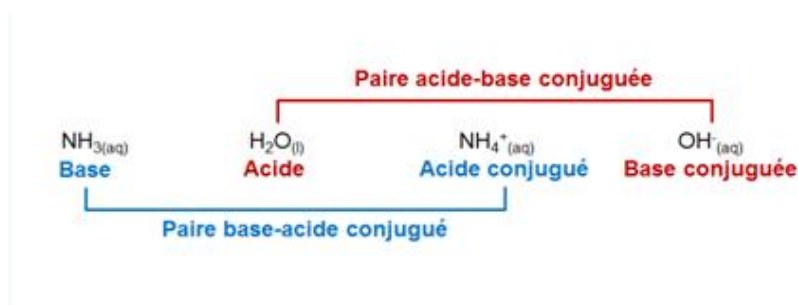
IV.2.1- Les acides de Bronsted-Lowry:

- Un **acide** est une substance capable de donner un ou plusieurs protons sous forme d'ion hydrogène H^+ à une autre substance : c'est un **donneur de proton**.



IV.2.1- les bases de Bronsted-Lowry:

- Une **base** est une substance capable de recevoir un ou plusieurs protons sous forme d'ion hydrogène H^+ provenant d'une autre substance : c'est un **accepteur de proton**.

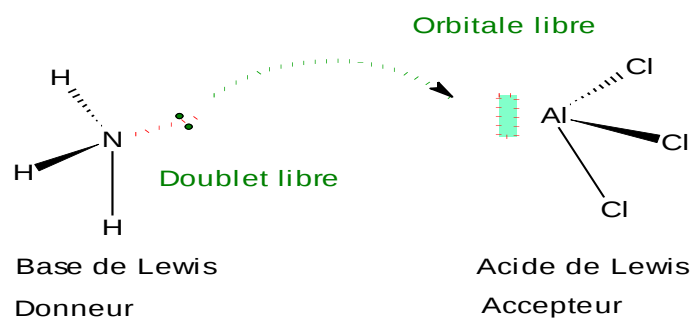
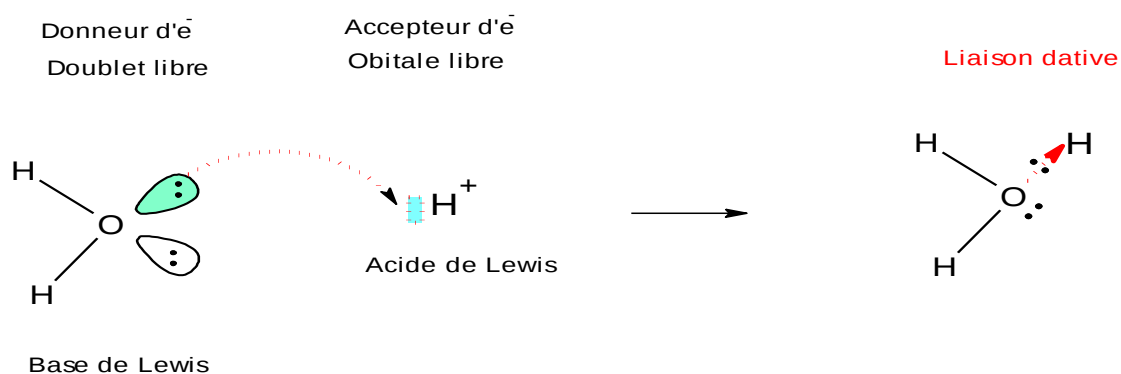


L'**acide conjugué** d'une base est ce qui se produit après que la base a accepté un proton. Cette espèce est un acide parce qu'elle peut abandonner un proton pour reformer la base d'origine :

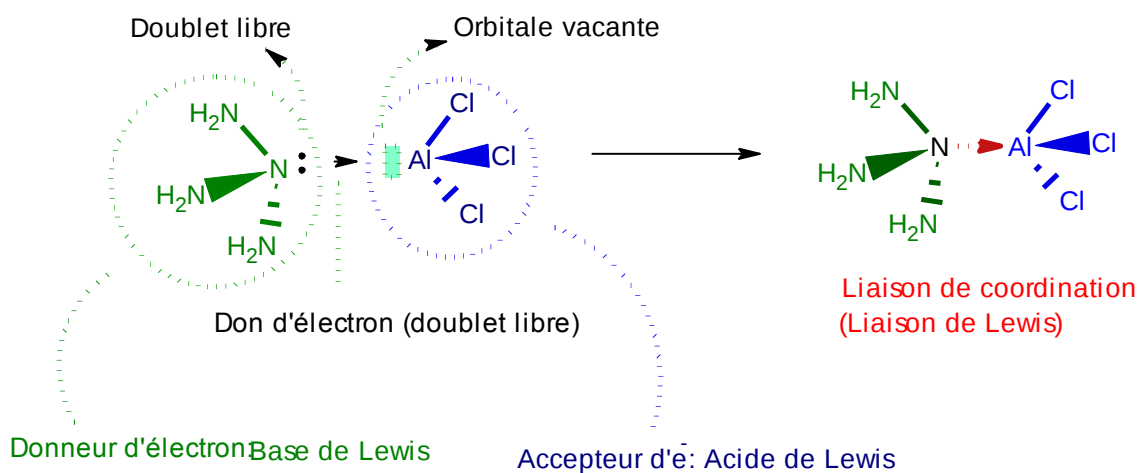
IV.3- Théorie de Lewis

Un **acide de Lewis** est une espèce (molécule ou ion) qui peut accepter une paire d'électrons.

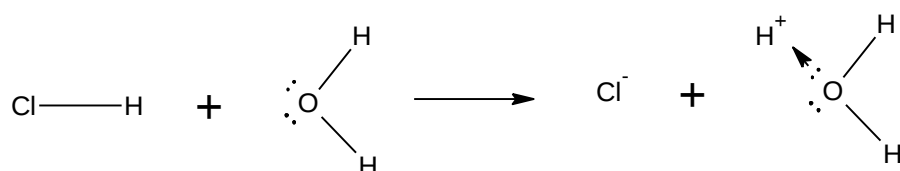
Une **base de Lewis** est une espèce (molécule ou ion) qui peut donner une paire d'électrons.



- Une réaction de Lewis acide-base se produit lorsqu'une base donne une paire d'électrons à un acide. Dans de nombreuses réactions acide-base de Lewis, un **adduit acide-base de Lewis**, un composé qui contient une **liaison covalente coordonnée** entre l'acide de Lewis et la base de Lewis, est formé.



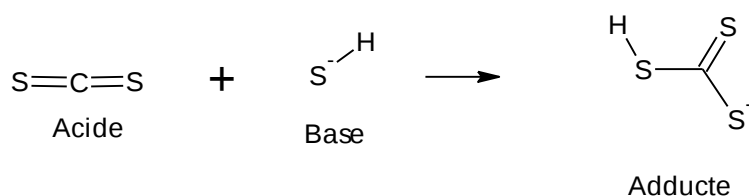
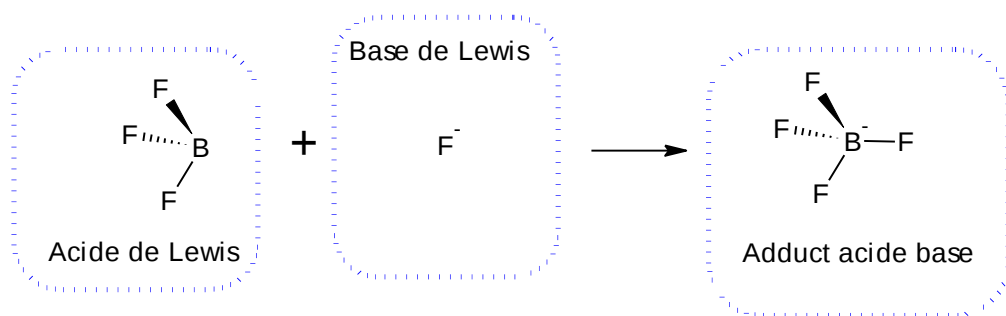
De nombreuses réactions acide-base de Lewis sont des réactions de déplacement dans lesquelles une base de Lewis déplace une autre base de Lewis d'un produit d'addition acide-base, ou dans lesquelles un acide de Lewis déplace un autre acide de Lewis :



La dernière réaction de déplacement montre comment la réaction d'un acide de Brønsted-Lowry avec une base s'inscrit dans le concept de Lewis.

Un acide de Brønsted-Lowry tel que le HCl est un produit d'addition acide-base selon le concept de Lewis, et le transfert de protons se produit parce qu'un produit d'addition acide-base plus stable est formé. Ainsi, bien que les définitions des acides et des bases dans les deux théories soient très différentes, les théories se chevauchent considérablement.

Exemples :



Une espèce amphotère est à la fois l'**acide** d'un couple et la **base** d'un autre couple.

Acide	Base
$\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	H_2O

Exemple : L'eau est la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ / $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ / $\text{HO}^-(\text{aq})$

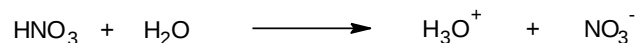
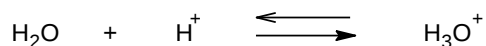
On dit que l'eau est un ampholyte ou une espèce amphotère.

HNO_3 Donne un proton en solution

HNO_3 est un acide

H_2O Capte un proton en solution

H_2O est base



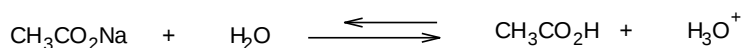
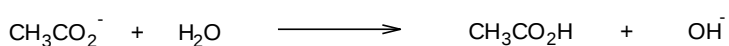
Acide Base

CH_3CO_2^- Capte un proton en solution

CH_3CO_2^- est une base

H_2O donne un proton

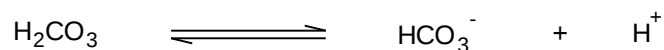
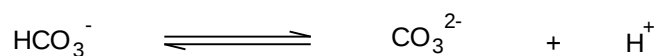
H_2O est un acide



H_2O est une espèce amphotère

Autre exemple d'ampholyte : l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- qui est l'acide dans le couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et la base dans le couple $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$

Les équations sont :



L'ion hydrogénosulfate HSO_4^- :

$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$ et $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

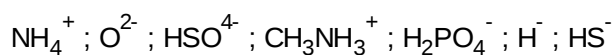
L'ammoniac NH_3 :

$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ et $\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$

Exercices d'application

Acide et base de Bronsted

Exercice 1 : Classez les entités suivantes selon le concept de Bronsted



Réponse

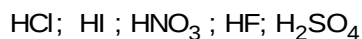
Acides : $\text{NH}_4^+ ; \text{HSO}_4^- ; \text{CH}_3\text{NH}_3^+$

Bases : $\text{O}^{2-} ; \text{H}^- ; \text{F}^-$

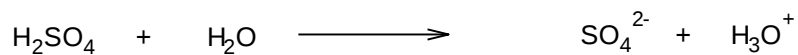
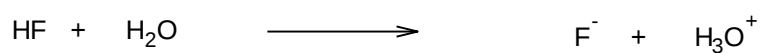
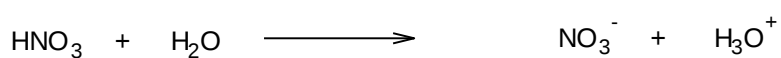
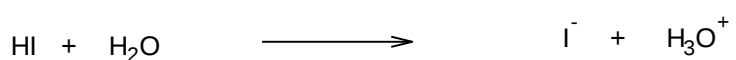
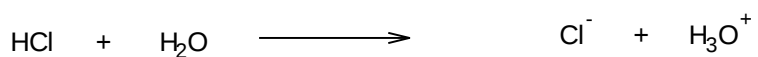
Amphotère : $\text{H}_2\text{PO}_4^- ; \text{HS}^-$

Remarque : H_2SO_4 est un acide très fort, HSO_4^- est négligeable en solution, nous considérons que H_2SO_4 se dissocie totalement

Exercice 2 : donnez les équations de dissociation dans l'eau des entités suivantes

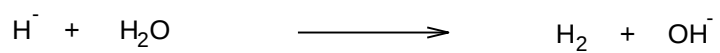
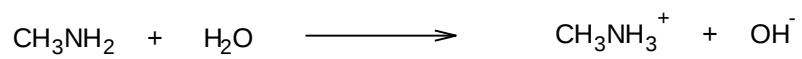
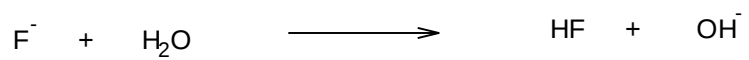
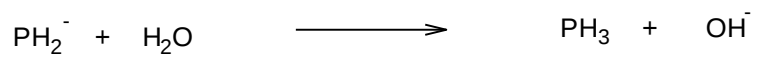
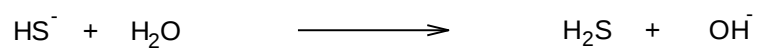


Réponse :



Exercice 3 :

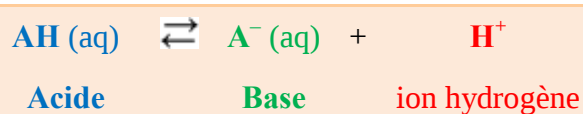
Donnez les équations des dissociations aqueuses des entités suivantes



V- Les solutions aqueuses acides et basiques

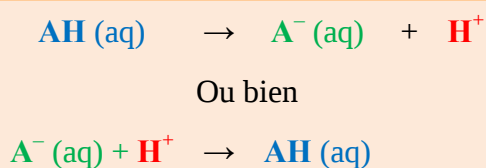
V.1- Notion de Couple acide-base conjuguée.

- L'acide AH et sa base conjuguée A^- forment un couple acide base noté AH / A^- .
- IL est possible de passer d'un à l'autre par transfert d'un ion hydrogène.
- Écriture de la demi-équation du couple acide-base :



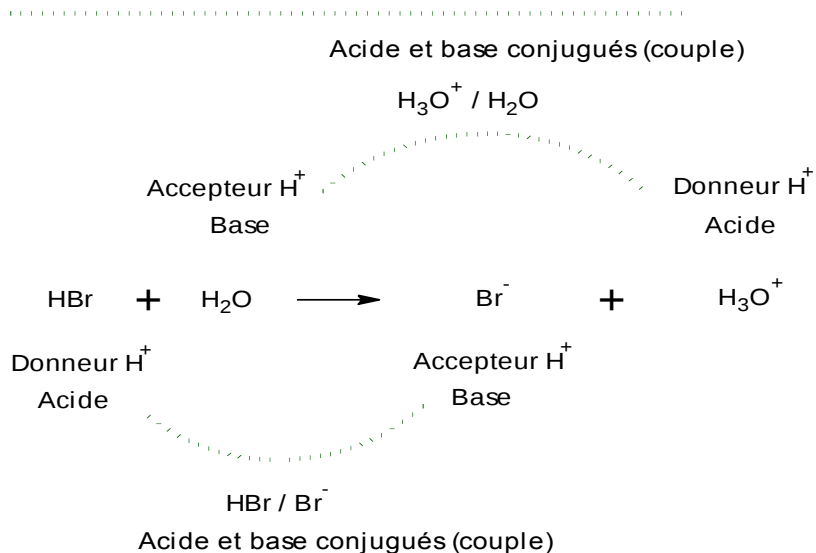
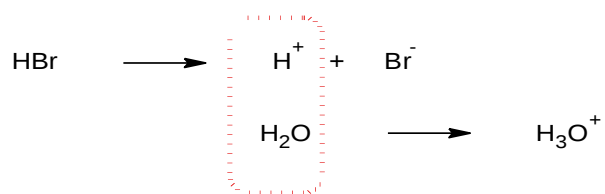
- Signification :

Le signe $\rightleftharpoons$: signifie que le transfert d'ion hydrogène peut se produire dans les deux sens.



Quelques couples :

Base		Acide conjuguée
NH_3		NH_4^+
H_2O		H_3O^+
S_2^-		HS^-
HCO_3^-		H_2CO_3
Acide		Base conjuguée
HF		F^-
H_2SO_4		HSO_4^-
NH_4^+		NH_3
HCO_3^-		CO_3^{2-}



V.2- Dissociation des acides et des bases :

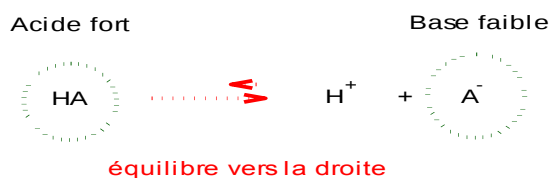
La force des acides et des bases est liée à la dissociation dans les solvants en particulier l'eau.

Un acide est d'autant plus fort qu'il a tendance à libérer un proton.

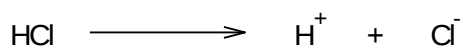
Une base est d'autant plus forte qu'elle a tendance à capturer un proton.

V.2.1- Dissociation des Acides forts :

- Dissociation totale

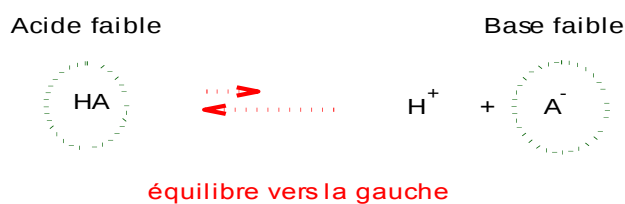


Exemple



V.2.2 - Dissociation des Acides faibles :

- Dissociation faible

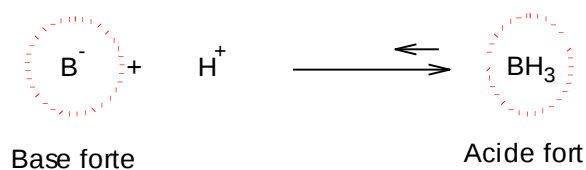


Example



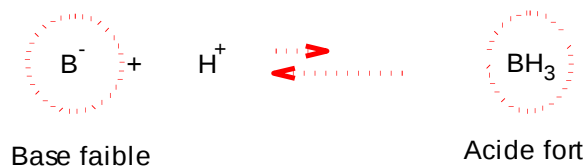
V.2.3- Dissociation des Bases fortes :

Une base forte est totalement protonée



V.2.4 - Dissociation des Bases faibles :

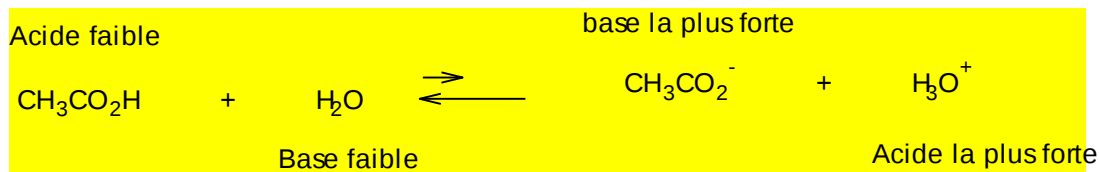
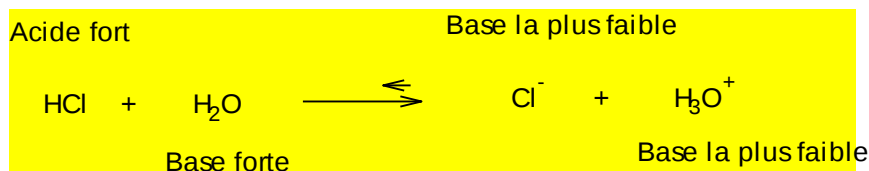
Une base faible est difficilement protonée



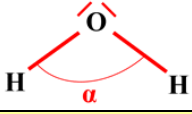
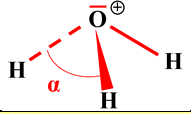
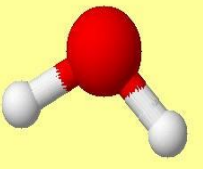
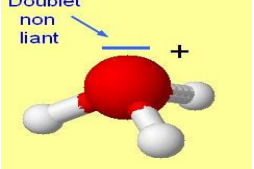
V.3- Force relative des couples acido-bases

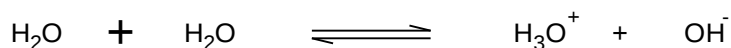


L'équilibre est en faveur de la formation de l'acide le plus faible et de la base la plus faible.



V.3.1- L'équilibre de dissociation de l'eau

Molécule d'eau	Ion hydronium
	
	
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ On solution aqueuse, l'ion hydrogène s'associe à une molécule d'eau pour former l'ion oxonium H₃O⁺(aq).	



La dissociation de l'eau est très faible puisque la constante de dissociation à 25 °C est :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}].[\text{H}_2\text{O}]} = 3,24 \cdot 10^{-18}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol/l}$$

La solution est électriquement neutre donc : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K . [\text{H}_2\text{O}]^2 = [3,24 \cdot 10^{-18}]^2 . 55,5 = 10^{-14}$$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

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

On dit alors que la solution est **acide** si sa concentration en ions H_3O^+ est **supérieure à 10^{-7}**

On dit alors que la solution est **basique** si sa concentration en ions H_3O^+ est **inférieure à 10^{-7}**

On dit alors que la solution est **neutre** si sa concentration en ions H_3O^+ est **égale à 10^{-7}**

V.3.2- Constante de dissociation K_a et potentiel de dissociation pK_a des acides

Chaque couple acide/base possède une constante caractéristique **appelée constante d'acidité et notée K_a , elle est sans unité.**

L'acide étant noté AH et la base A^- ,

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

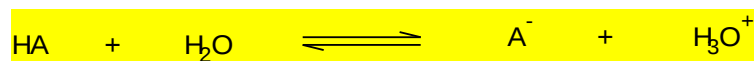
K_a peut également s'écrire :

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

à partir du K_a on peut trouver le pK_a et à partir du pK_a on peut trouver le K_a .

V.3.3 - Classification des acides et des bases



La force de HA est calculée par rapport au couple H_3O^+/H_2O

$$K_a = \frac{(A^-)(H_3O^+)}{(HA)}$$

La force de B est calculée par rapport à au couple H_3O^+/H_2O

$$K_b = \frac{(BH^+)}{(B)(H_3O^+)}$$

On considère la force des acides par la valeur de leur pK_a

$$pK_a = -\log K_a$$

Exemple de couple

Couple acido-base	Ka	pKa
$\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$	10^8	-8
HCl/Cl^-	10^7	-7
$\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$	10^3	3
$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	$4 \cdot 10^{-4}$	3.4
HCN/CN^-	$4 \cdot 10^{-10}$	9.4

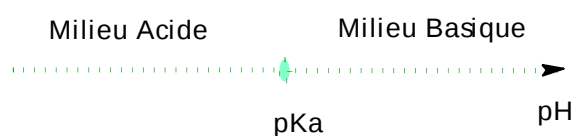
« La valeur de pKa est d'autant plus grande que l'acide est faible »

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	- 1,7
$\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$	- 1,9
HF/F^-	3,2
$\text{H}_2\text{CO}_3^*/\text{HCO}_3^-$	6,5
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,2
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,2

V.3.4- Diagrammes de prédominance.

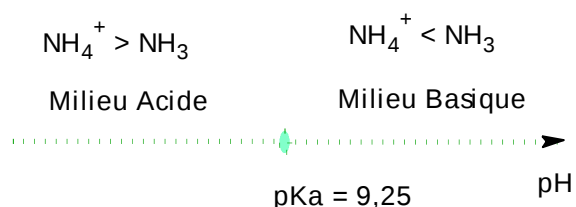
- si $\text{pH} = \text{pKa}$, la base et l'acide ont la même concentration : $[\text{acide}] = [\text{base}]$
- si $\text{pH} < \text{pKa}$, l'acide prédomine donc sa concentration est supérieure : $[\text{acide}] > [\text{base}]$
- si $\text{pH} > \text{pKa}$, la base prédomine donc sa concentration est supérieure : $[\text{acide}] < [\text{base}]$

Le diagramme complet est donc :



Exemple : prenons le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, son pKa est de 9,25 et on nous demande de faire le diagramme de prédominance.

Il faut tout simplement faire le diagramme suivant :



V.3.5- Définition du pH d'une solution aqueuse.

Le pH (**potentiel hydrogène**) est une grandeur sans unité qui mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

Pour éviter l'utilisation d'exposants négatifs élevés, on préfère travailler en échelle logarithmique en définissant le pH par :

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+] \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Le pH est le logarithme décimal changé de signe de la concentration en ions hydronium.

Le pH est compris entre 0 et 14 et on a le principe suivant :

Si pH = 7 : la solution est neutre.

Si pH < 7 : la solution est acide.

Si pH > 7 : la solution est basique.

On peut résumer cela avec un graphique :



- Le pH d'une solution est un indicateur d'acidité lié à la présence des ions oxonium H_3O^+ (aq) en solution.

Au-delà du graphe, il y a une relation mathématique liant le pH et le pKa.

le pH se calcule de la manière suivante :

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

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

$$-\log [H_3O^+] = -\log \left[\frac{[A^-]K_a}{[HA]} \right] = -\text{Log} [A^-]K_a + \text{Log}[HA] =$$

$$-\text{Log}K_a - \text{Log} [A^-] + \text{Log}[HA]$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = pK_a - \text{Log} \frac{(A^-)}{(HA)}$$

si $[A^-] > [AH]$ alors $[A^-]/[AH] > 1$, donc $\log([A^-]/[AH]) > 0$ et donc $pH > pK_a$.

si $[A^-] < [AH]$ alors $[A^-]/[AH] < 1$, donc $\log([A^-]/[AH]) < 0$ et donc $pH < pK_a$.

si $[A^-] = [AH]$ alors $[A^-]/[AH] = 1$, donc $\log([A^-]/[AH]) = 0$ et donc $pH = pK_a$.

On vient de démontrer que :

si $[A^-] > [AH]$ alors $pH > pK_a$

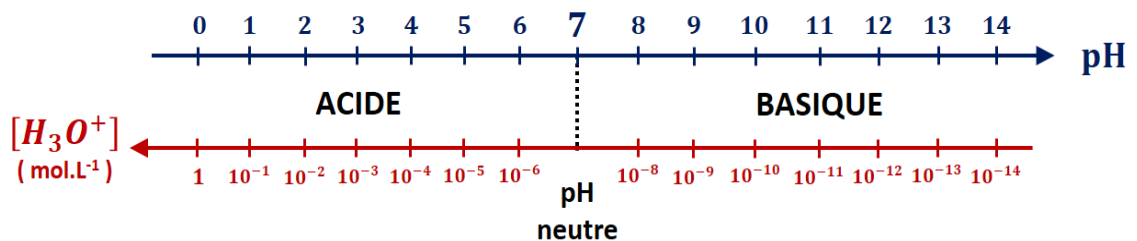
si $[A^-] < [AH]$ alors $pH < pK_a$

si $[A^-] = [AH]$ alors $pH = pK_a$

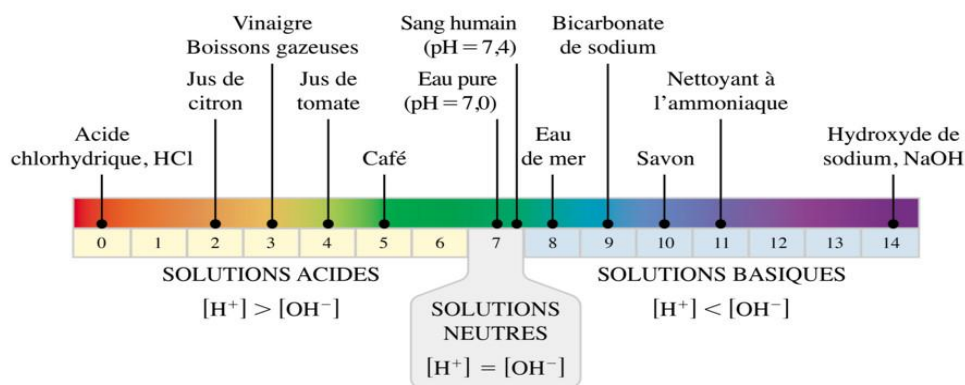
Ceci est exactement le principe du diagramme de prédominance.

Échelle de pH :

Pour donner une mesure plus précise de la force des acides et des bases, on a recouru à une valeur de pH.



Coté pratique des Choses :



Exemple d'application

Exemple 1 :

- $pH = 2,0$;
- $[H_3O^+] = C^0 \times 10^{-pH} \text{ mol. l}^{-1}$
- $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$

$$- [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exemple 2 :

$$- [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

- Valeur du pH de la solution :

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \right)$$

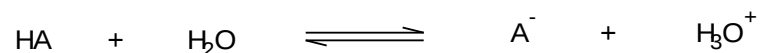
$$\text{pH} = -\log \left(\frac{4,0 \times 10^{-2}}{1,0} \right)$$

$$\text{pH} \approx 1,4$$

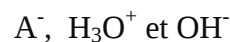
V.3.5.1- Le pH d'une solution d'acide fort :

Déterminer le pH d'une solution consiste à connaître la concentration en ion oxonium.

Commençons par les acides et les bases fortes



L'acide fort se dissocie totalement ce qui implique que Trois espèces sont présentes dans l'eau :



a) L'expression du produit ionique : $pK_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

b) L'électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

c) Conservation de la masse : $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

Si la solution n'est pas trop diluée, $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = [\text{AH}]$

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

Avec C_a = concentration de $[\text{AH}]$

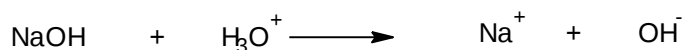
Si la solution est trop diluée, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

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

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

$$[H_3O^+] = \frac{-C_a \pm \sqrt{C_a^2 - 4K_e}}{2}$$

V.3.5.2- Le pH d'une solution de base forte :



- a) L'expression du produit ionique : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$
- b) L'électroneutralité : $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-]$
- c) Conservation de la masse : $[NaOH] = [OH^-]$

Si la base n'est pas trop diluée : $[OH^-] \gg [H_3O^+] \Rightarrow [Na^+] = [OH^-]$

Conservation de la masse : $[Na^+] = [NaOH]$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{K_e}{[C_b]}$$

$$pH = -\text{Log} \frac{K_e}{[C_b]} = -\text{Log} K_e + \text{Log} C_b = 14 + \text{Log} C_b$$

Si la base est trop diluée : $[OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$

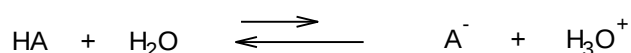
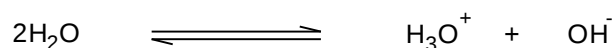
$$[OH^-] = [H_3O^+] + C_b \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{[K_e]}{[H_3O^+]} - C_b$$

$$(H_3O^+)^2 + [H_3O^+]C_b - [K_e] = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-C_b \pm \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2}$$

V.3.5.3- pH des solutions d'acides faibles :

Le pH d'une solution d'un acide faible: Partiellement dissociable



Espèces en solution : HA, A⁻, H₃O⁺, OH⁻

a) Constante de dissociation :

$$K_a = \frac{(A^-)(H_3O^+)}{(HA)}$$

a) Produit ionique :

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

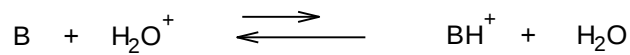
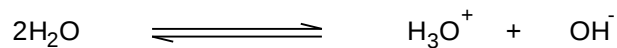
b) Électroneutralité de la solution:

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

c) Conservation des masses :

$$C_a = [A^-] + [AH]$$

V.3.5.4- pH des solutions bases faibles



Les relations qui permettent de déterminer le pH de la solution :

$$K_b = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \quad (1)$$

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

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

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

1^{ère} approximation : négligeons l'ionisation de l'eau

La solution est suffisamment basique pour que La concentration en ion $H_3O^+ \ll OH^-$

$$(2) + (3) \text{ implique } [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = [BH^+]$$

$$\text{La relation 4 donne en outre } [B] = C_b - [BH^+] = C_b - \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$K_b = \frac{\left[C_b - \frac{K_e}{[H_3O^+]} \right] [H_3O^+]}{\frac{K_e}{[H_3O^+]}}$$

2^{ème} approximation : négligeons l'ionisation de l'eau :

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

$$C_b = [B]$$

$$\text{D'où } K_b = \frac{C_b \frac{[H_3O^+]}{K_e}}{\frac{K_e}{[H_3O^+]}} = \frac{C_b [H_3O^+]^2}{K_e}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e K_b}{C_b}}$$

Exercice d'application : Quelle doit être la concentration de méthyl amine CH_3NH_2 pour que le pH soit égal à 12.

On donne la constante d'acidité $K_a = 2 \cdot 10^{-11}$ du couple $CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$

$$[H_3O^+] = 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$\text{Avec } C_b = \frac{K_e K_b}{[H_3O^+]^2} = \frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-11}}{10^{-14}} = 0,2 \text{ mol/l}$$

V.3.5.5 Calcul du pH en général:

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = (A^-) + [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = (A^-) + \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow$$

$$(A^-) = [H_3O^+] - \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$C_a = (A^-) + [AH] \Rightarrow$$

$$[AH] = C_a - (A^-) = C_a - [H_3O^+] + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$K_a = \frac{\left[[H_3O^+] - \frac{K_e}{[H_3O^+]} \right] [H_3O^+]}{C_a - [H_3O^+] + \frac{K_e}{[H_3O^+]}}$$

$$\text{Ou } [H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_e + K_a C_a) [H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

Pour résoudre cette équation procédons à des approximations

1^{ière} approximation : négligeons l'ionisation de l'eau

$$[H_3O^+] = (A^-) + [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = (A^-)$$

$$C_a = (A^-) + [AH] \Rightarrow [AH] = C_a - (A^-) = C_a - [H_3O^+]$$

$$\text{D'où } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]} \Rightarrow [[H_3O^+]^2] + K_a[H_3O^+] - K_a C = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + K_a C}}{2}$$

2^{ème} approximation : Ionisation de l'acide soit faible

$$(A^-) \ll [AH]$$

Dans ces conditions : $[H_3O^+] = (A^-)$ et $C_a = [AH]$

$$\text{D'où } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a} \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

Coefficient de dissociation

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$			
$1 - \alpha$		α	α
$C_a(1 - \alpha)$		C_a	C_a

$$K_a = \frac{[C_a \cdot \alpha]^2}{C_a[1 - \alpha]}$$

Dans le cadre des approximations posées :

$$(A^-) \ll [AH] \Rightarrow \alpha \ll 1$$

$$\text{D'où } K_a = C_a \alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \quad [H_3O^+] = C_a \cdot \alpha = \sqrt{K_a C_a}$$

Exercice : Calculons le pH d'une solution d'acide monochloroacétique de 0,01 M dont $K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$

Un calcul approché est égal :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

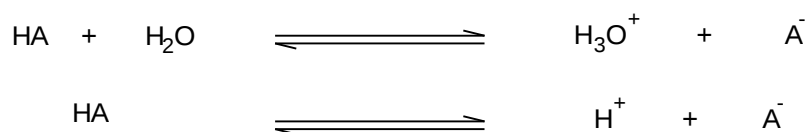
$$pH = -\text{Log}(3,1 \cdot 10^{-3}) = 2,51$$

V.3.5.6 Dissociation des acides faibles

L'équilibre de dissociation des acides faibles monoprotiques (qui libèrent un seul proton) en solution aqueuse sont représentés par des équations telles que :

Dissociation des acides faibles

L'équilibre de dissociation des acides faibles monoprotiques (qui libèrent un seul proton) en solution aqueuse sont représentés par des équations telles que :



D'une manière tout à fait générale, dans toute dissociation d'un acide ou d'une base, on aura toujours équilibre entre une forme dite **acide conjugué** et une forme **base conjuguée** qui lui est associée :

La constante d'équilibre K_a correspondante est donnée, en écriture simplifiée, par :

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

Les constantes de dissociation K_a des acides faibles sont souvent des nombres inférieurs à 10^1 à 10^2 M. C'est pourquoi on a introduit une échelle logarithmique de constante de dissociation définie de manière semblable au pH :

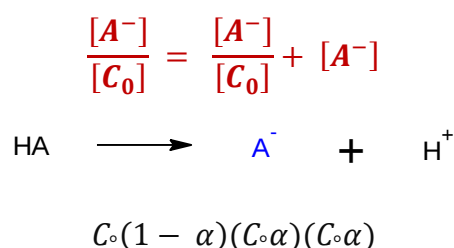
$$pK_a = -\log K_a \quad \text{soit} \quad K_a = 10^{-pK_a}$$

Pour l'acide acétique CH_3COOH , $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ M, ce qui donne $pK_a = 4,75$.

La Table , donne les valeurs des pK_a de quelques acides faibles importants. Les acides ayant les pK_a les plus bas sont les plus forts, les plus dissociés; le pH de leurs solutions sont les plus faibles à une concentration donnée.

V.3.5.7. Coefficient de dissociation des acides faibles

La constante de dissociation d'un acide faible peut encore s'exprimer en fonction du **coefficient de dissociation** α ("alpha") qui *représente la fraction de mole dissociée par mole d'acide introduit*



D'où

$$K_a = \frac{\alpha^2 C_0^2}{(1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)}$$

La résolution de cette équation du second degré en α permet de montrer que l'acide sera d'autant plus complètement dissocié que sa concentration C_0 sera faible.

Ceci n'est qu'une simple conséquence de l'application du Principe de Le Châtelier de déplacement des équilibres : plus la concentration est faible, plus l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation du nombre de particules, c'est-à-dire dans le sens de la dissociation. La racine de l'équation (9) fournit en effet la valeur de α en fonction de la concentration C_0 :

$$\alpha = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2a}$$

Où α doit toujours être un nombre positif. Quelques valeurs typiques de α à différentes concentrations, pour un acide faible de $K_a = 10^{-5}$ ($pK_a = 5$) sont reprises dans la Table 3.

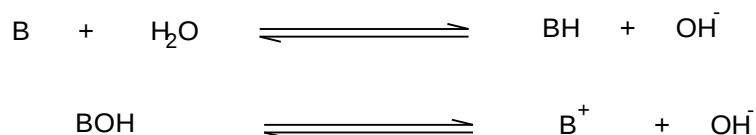
Table 3. Coefficients de dissociation d'un acide faible monoprotique de $pK_a = 5$

Co (M)	0,1	0,001	10^{-5}
--------	-----	-------	-----------

α	1 %	9,5 %	62 %
----------	-----	-------	------

V.3.5.8 Dissociation des bases faibles

L'équilibre de dissociation d'une base faible monobasique est représentée par :



Dont la constante d'équilibre s'écrit :

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

soit, en utilisant la valeur de $[\text{OH}^-]$ donnée par le produit ionique de l'eau

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][10^{-14}]}{[\text{B}][\text{H}^+][\text{BH}^+]}$$

est l'acide conjugué et B la base conjuguée du couple acide/base.

Pour faciliter le classement des acides et des bases faibles suivant la même échelle de pK_a , on utilise la définition de la constante K_a et du pK_a d'une base faible :

$$K_a = ([\text{B}][\text{H}^+] / [\text{BH}^+] = 10^{-14} / K_b \quad (14)$$

soit, en passant au logarithme

$$\text{pK}_a = 14 + \log K_b = 14 - \text{pK}_b$$

Les bases ayant les pK_a les plus élevés (valeurs de K_b plus élevées) sont les plus fortes, les plus dissociées ; le pH de leurs solutions sont les plus élevés à une concentration donnée.

V.3.5.9 pH des solutions de bases faibles

En suivant le même raisonnement que pour les acides faibles à la page précédente, on obtient à partir de l'expression:

$$[H^+]^2 = K_a 10^{-14} / C_b$$

d'où

$$pH = 7 + 1/2 (pK_a + \log C_b)$$

On constate ici que la dilution d'un facteur 10 d'une solution d'une base faible fait baisser le pH d'une demi-unité, alors que pour une base forte il baissait d'une unité. Ceci est la conséquence du déplacement de l'équilibre (12) vers la droite, ce qui compense partiellement l'effet de la baisse de concentration

Dans le cas des **acides faibles monoprotiques**, nous devons satisfaire simultanément à deux conditions d'équilibre : l'équilibre de dissociation de l'eau (équilibre (1), équation (2)) et l'équilibre de dissociation de l'acide faible (équilibre (6), équation (7)). Ces deux équations contiennent 4 inconnues, $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HA]$ et $[A^-]$ et il faudra donc 4 équations pour résoudre ce système.

Outre les équations (2) et (7), nous appliquerons le **principe de conservation de la concentration**, $C_a = [HA] + [A^-]$ et le **principe d'électroneutralité**, $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$.

De manière simplifiée, on peut aussi utiliser l'équation (7) pour extraire la concentration $[H^+]$. En considérant que $[OH^-]$ est faible, $[H^+] \simeq [A^-]$, et $C_a \simeq [HA]$, on obtient, en utilisant la définition du pK_a (équation (8)) :

$$[H^+]^2 = K_a C_a$$

d'où

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

(11)

On voit donc que la dilution d'un facteur 10 d'une solution d'un acide faible monoprotique fait monter le pH d'une demi-unité, alors que pour un acide fort il montait d'une unité. Ceci est la conséquence du déplacement de l'équilibre vers la droite, donc de l'augmentation du coefficient de dissociation évoquée à la page précédente, ce qui compense partiellement l'effet de la baisse de concentration.

V.4 Acides polyprotiques et bases polyvalentes

Les acides polyprotiques libèrent plusieurs protons. Ils peuvent être biprotiques (exemples : acide carbonique H_2CO_3 , acide oxalique HOOC-COOH), triprotiques (exemples : acide phosphorique H_3PO_4 , acide citrique $(\text{HOOC})\text{CH}_2\text{-COH}(\text{COOH})\text{-CH}_2(\text{COOH})$).

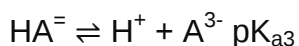
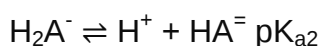
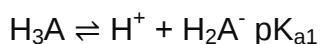
En chimie organique, les diamines sont des bases bivalentes.

Leurs équilibres de dissociation se représentent comme suit :

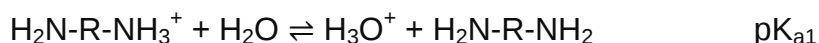
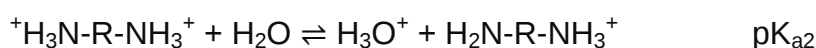
Acides biprotiques



Acides triprotiques



Diamines



Pour les acides polyprotiques, le calcul du pH approximatif de la solution peut être obtenu par la relation (11) en utilisant comme pK_a la valeur du pK de la 1^{ère} dissociation, pK_{a1} .

V.5 Résumé du calcul du pH

Acide fort : $\text{pH} = -\log C_\text{a}$ (4)	Base forte : $\text{pH} = 14 + \log C_\text{b}$ (5)
Acide faible : $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_\text{a} - \log C_\text{a})$ (11)	Base faible : $\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_\text{a} + \log C_\text{b})$ (15)
Sel de base faible et d'acide fort :	Sel d'acide faible et de base forte :

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \log C_{\text{sel}}) \quad (24)$$

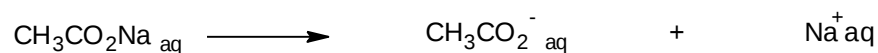
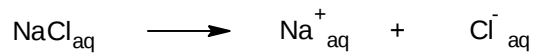
$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_a + \log C_{\text{sel}}) \quad (21)$$

$$\text{Ampholytes : } \text{pH} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$$

VI- Les solutions salines

Les sels résultent de la neutralisation des acides par des bases (chapitre solvants). Le sel en solution se trouve dissocier en ions libres solvatés :

Solvatation (hydrolyse)



La solvolysse (hydrolyse) change le pH de l'eau

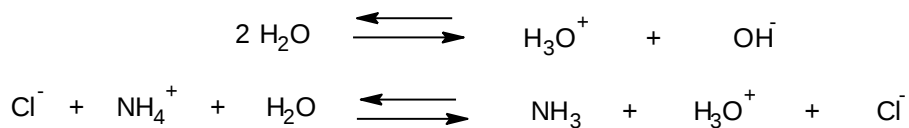
VI.1- Mise en solution d'un sel d'acide fort et de base forte

Les ions Na^+ et Cl^- ne réagissent pas avec l'eau. Le pH reste celui de l'eau solvant soit :



À 25 °C pH = 7

VI.2- Mise en solution d'un sel d'acide fort et de base faible

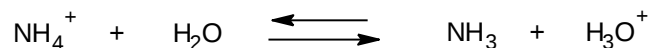


NH_4^+ se trouve entre 2 base: H_2O et Cl^-

H_2O base plus forte ce qui implique la formation de H_3O^+ au détriment de HCl

Cl^- base faible

l'équilibre résultant est:



C'est l'équilibre de dissociation d'acide faible

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

Nous avons vu Comment déterminer le pH d'un acide faible. Si nous justifions des deux approximations envisagées on aura : $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C}$ C : concentration initiale en acide NH_4^+ c'est-à-dire $NH_4^+ Cl^-$.

Exemple d'application :

1) pH d'une solution C= 0.3 M de $NH_4^+ Cl^-$

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0,3 \cdot 5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 4,90$$

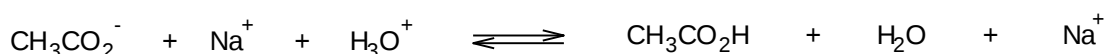
2) pH d'une solution C= 0.3 M de *chlorure d'hydrazinium* $Cl^- N_2H_5^+$

$$K_a = 10^{-8}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{0,3 \cdot 10^{-8}} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 4,26$$

VI.3- Mise en solution d'un sel d'acide faible et de base forte



La base CH_3CO_2^- fixe un proton de H_3O^+ pour former son acide conjugué Na^+ n'intervient pas

L'équilibre peut s'écrire $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

Dissociation d'une base faible

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

On a si l'on peut justifier des approximations utilisées dans le cas des bases faibles :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C}}$$

Exemple d'application :

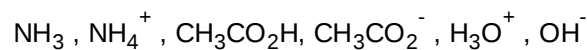
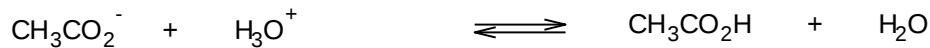
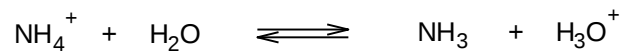
$C = 0,1 \text{ M}$ de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ $K_{a,\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$: $\text{pH} = 8,87$

$C = 0,1 \text{ M}$ de HCOO_2Na ($K_{a,\text{HCO}_2\text{Na}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$): $\text{pH} = 8,35$

La forme la plus basique correspond à l'acide le plus faible

VI.4- Mise en solution d'un sel d'acide faible et de base faible

Exemple l'acétate d'ammonium : Acide faible $[\text{NH}_4^+]$ et base faible $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ en concentration égale.



$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (2)$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

$$C = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \quad (5)$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{K_1[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_1(C - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-])}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{K_1 C}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$(2) \text{ et } (5) \quad \text{donne} \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} = \frac{(C - [\text{NH}_4^+])[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} = \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Si la solution n'est pas trop diluée : $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont négligeables devant $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$

$$(5) \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \quad \text{ou} \quad \frac{K_1 C}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{On déduit aisément : } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_1 K_2 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

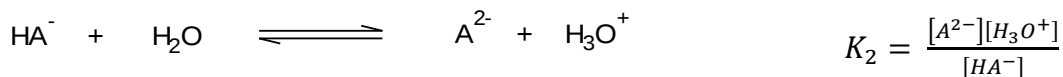
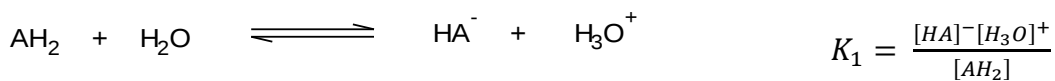
VII- pH Polyacide et leurs sels

VII.1- Généralités

En chimie les polyacides sont importants de même que les mélanges d'acide. Parmi les plus courant : H_2S , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CO_3 ...

pH d'une solution de C mol/l d'un diacide H_2A .

Nous avons deux stades de la dissociation :



Simultanément :



La conservation de la masse : $C = [AH_2] + [HA^-] + [A^{2-}]$

La conservation de la charge : $[H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

Approximation 1 : $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

$$[H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}]$$

$$[H_3O^+]^3 + K_1[H_3O^+]^2 + (K_1K_2 - K_1C)[H_3O^+] - CK_1K_2 = 0$$

La solution donne le pH dans le cadre de l'approximation

Approximation 2 : $K_1 \gg K_2$ (2^{ième} dissociation négligeable devant la première on est dans le cas d'un acide faible).

Ce qui implique aussi : $[HA^-] \gg [A^{2-}] \Rightarrow [H_3O^+] = [HA^-]$

Deux cas se présentent :

a) $[A^{2-}]$ non négligeable devant $[AH_2]$

On a alors : $[H_3O^+] = [HA]^-$ et $C = [AH_2] + [HA^-]$

$$\text{D'où } [H_3O^+] = \frac{-K_1 \pm \sqrt{K_1^2 - 4K_1C}}{2}$$

b) $[HA]^- \ll [AH_2]$ et K_1 très petit

Dans ce cas on a : $[H_3O^+] = [HA]^-$

$$C = [AH_2] \text{ d'où } [H_3O^+] = \sqrt{K_1 C}$$

Remarque :

On peut obtenir la concentration en ions $[A^{2-}]$ d'une solution d'un diacide. On a en effet

$$K_1 K_2 = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]^2}{[AH_2]} \Rightarrow [A^{2-}] = K_1 K_2 \frac{[AH_2]}{[H_3O^+]^2}$$

Dans le cadre de la première approximation, on peut écrire :

$$[A^{2-}] \sim K_1 K_2 \frac{C}{K_1 C} = K_2$$

Exemple : pH d'une solution 0,01 mol/l de H_2CO_3

$$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7} \quad K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Dans le cadre des 2 ième approximations, on trouve

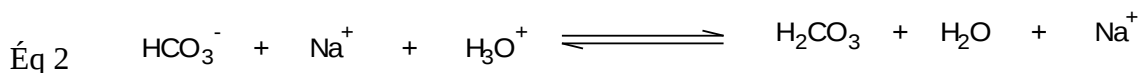
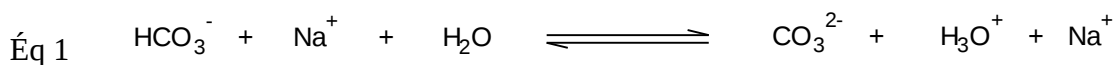
$$[H_3O^+] = \sqrt{4,2 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2}} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[HCO_3^-] = [H_3O^+] \sim 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

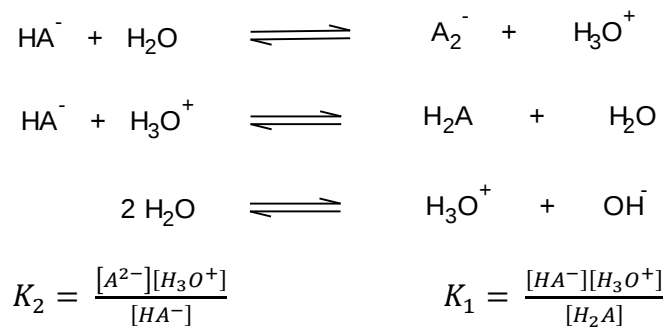
$$[CO_3^{2-}] \sim 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

VII.2- PH d'une solution d'ampholyte

En solution aqueuse l'hydrogencarbonate de sodium $HNaCO_3$ conduit à deux équilibres . Il se comporte comme un acide dissocié (éq1) et comme une base (éq2).



Un ampholyte dans l'eau se dissocie :



Nous sommes dans le cas d'un sel acide faible / base faible

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

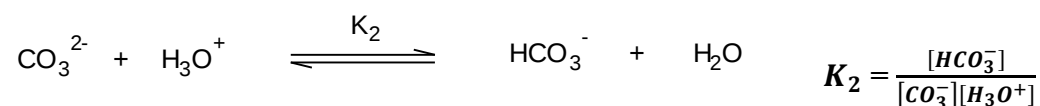
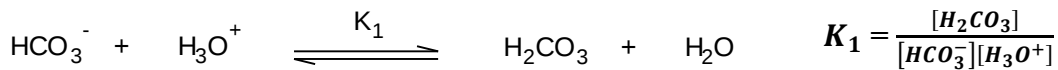
Si $K_1 K_2 > 10^{-14}$ La solution est Acide

Si $K_1 K_2 < 10^{-14}$ La solution est Basique

Pour NaHCO_3 : $K_1 K_2 = 20 \cdot 10^{-18}$ $\text{pH} = -\frac{1}{2} \text{Log} (20 \cdot 10^{-18}) = 8,35$ solution basique

VII.3- pH d'une solution d'un sel de diacide

Soient la dissolution de Na_2CO_3 et HNaCO_3



$$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Si $K_2 \ll K_1$ la deuxième dissociation est faible

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_e K_2}{C}}$$

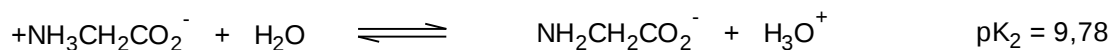
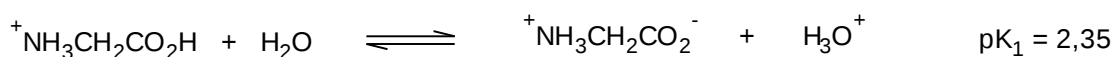
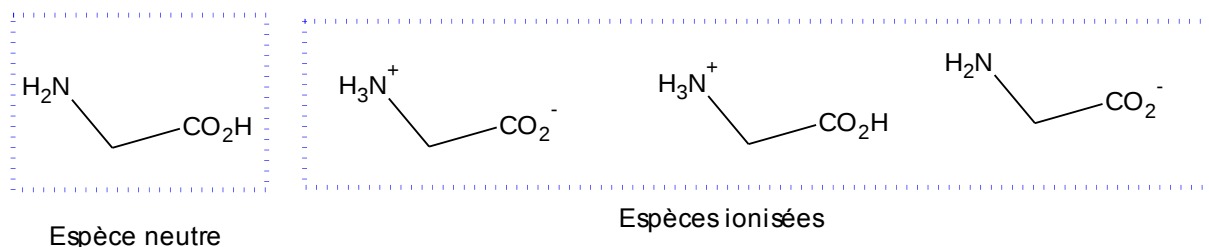
Pour une solution de 10^{-2} mol/l de Na_2CO_3

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} 10^{-11}}{10^{-11}}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-23}} = 7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 12 - \text{Log } 7 = 11,16$$

VII.4- pH d'une solution aqueuse d'acide aminé

Espèce amphotère : regardons la glycine



L'espèce neutre est négligeable devant les espèces ionisées

La concentration des espèces dépend de la valeur du pH et du $\text{p}K_a$

Pour l'espèce $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$: Le pH d'une solution de diacide, lorsque K_2 se trouve négligeable devant K_1 : le pH se rapproche d'un acide faible dont la constante de dissociation est K_1 .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 C} \quad \text{et le} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{ de } \text{p}K_1 - \log C$$

Pour l'espèce ampholyte $^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$: Le pH est analogue de celui de NaHCO_3

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$$

Remarque : l'étude est la même pour tout acide aminé ne comportant pas de groupement ionisable sur la chaîne latérale

Pour l'espèce dibase $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$: Le pH est calculé comme pour une solution d'un sel dibase de concentration C .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_e K_2}{C}}$$

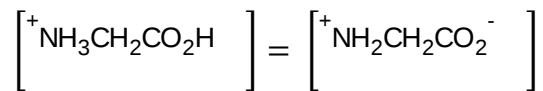
$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \log C$$

pH < pK₁ : L'équation d'Henderson – Hasselbach :

$$pH = pK_1 + \log \frac{[NH_3CH_2CO_2H]^+}{[NH_2CH_2CO_2^-]}$$

L'espèce diacide est prédominante en équilibre avec l'espèce zwitterion

pH = pK₁



pK₁ < pH < pK₂ L'espèce dominante c'est le zwitterion qui est en équilibre avec le diacide et la dibase.

Lorsque : $pH = \frac{[pK_1 + pK_2]}{2}$ la conductivité de la solution est au minimum et que le zwitterion atteint le maximum de sa concentration. Cette valeur de pH est le pH isoélectrique noté pHi

$$pH_i = \frac{[pK_1 + pK_2]}{2}$$

Pour un pH < pHi

pH < pHi : l'acide animé qui a une charge globale positive, migre sous l'action d'un champ électrique vers la cathode

pH > pHi : l'acide animé qui a une charge globale négative, migre sous l'action d'un champ électrique vers l'anode.

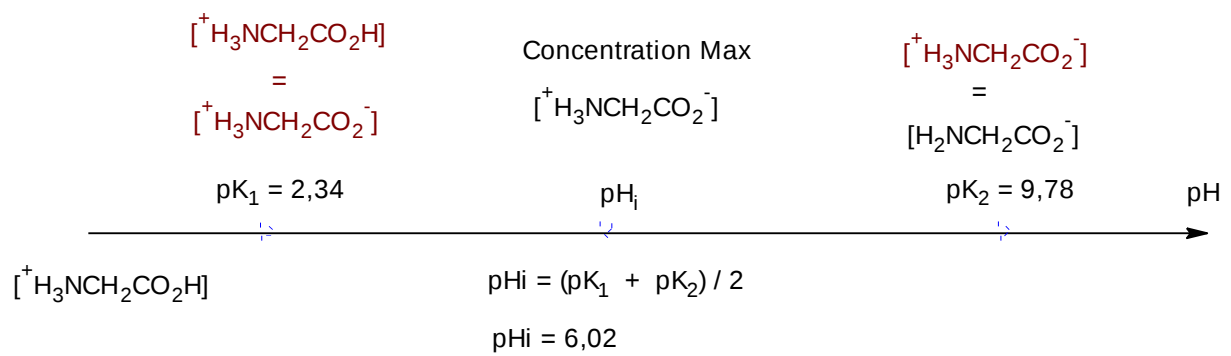
pH = pHi : Pas de migration des acides aminés

Ces propriétés sont utilisées en électrophorèse pour séparer les acides aminés

Au pHi la dissolution est minimum et la technique de précipitation isoélectrique permet la séparation des protéines.

pH = pK₂ Les concentrations de zwitterion et de dibase sont égales

$\text{pH} > \text{pK}_2$ L'espèce dibase est dominante, elle est en équilibre avec le zwitterion



VIII- Les solutions tampons

VIII.1- Généralités

Définition

Une solution tampon est une solution constituée d'un acide faible ou d'une base faible et d'un sel de cet acide ou de cette base

Propriété:

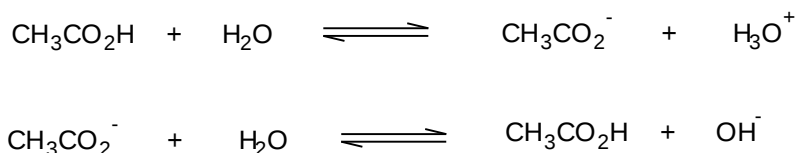
Une solution tampon a la capacité de maintenir son pH presque constant, malgré l'ajout de petites quantités d'acide ou de base

L'intérêt: Rôle important dans la physiologie du vivant

Le pH du sang reste plus ou moins constant grâce à un système tampon

- Dans une solution tampon, l'acide et la base ne doivent pas se neutraliser, on utilise donc un couple acide-base conjuguée
- Imagine qu'on a une solution tampon qui a été produit en ajoutant du CH_3COOH et du CH_3COONa à l'eau pure

Dans l'eau pure, les hydrolyses se font très peu,

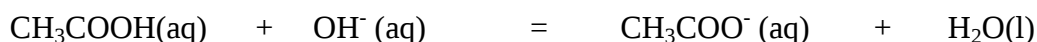
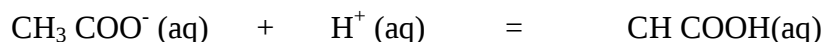


les réactifs restent intacts

Dans une solution tampon, ces hydrolyses deviennent même moins importantes, car selon le principe de le Chatelier:

- le CH_3COO^- (aq) supprime l'hydrolyse du CH_3COOH (aq)
- le CH_3COOH (aq) supprime l'hydrolyse du CH_3COO^- (aq)

Une solution tampon comme notre système $\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$ est capable de garder le pH plus ou moins constant car, lors de l'ajout de H^+ (aq) ou OH^- (aq), les réactions suivantes se produisent :



le CH_3COO^- neutralise les H^+ (aq) et le CH_3COOH neutralise les OH^- (aq) donc le pH de la solution tampon ne change pas appréciablement lorsqu'on ajoute des acides et des bases

Le pouvoir tampon est la capacité de la solution tampon à neutraliser de l'acide ou de la base

Exemple: Lesquelles des solutions suivantes sont des systèmes tampons?

(a) KF/HF , (b) KCl/HCl , (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaHCO}_3^-$

Solution:

- (a) HF est un acide faible, et F^- est sa base conjuguée, donc c'est un système tampon.
- (b) HCl est un acide fort, donc sa base conjuguée, Cl^- , ne peut pas neutraliser un acide. Ce n'est pas un système tampon.
- (c) CO_3^{2-} est une base faible, et HCO_3^- est son acide conjugué, donc c'est un système tampon.

Exemple: Calculez le pH du système tampon suivant: NH_3 à 0.30 M / NH_4Cl à 0.36 M. Que devient le pH si l'on verse 20.0 mL de NaOH à 0.050 M dans 80.0 mL de la solution tampon?



$$K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{H}^+ = \frac{K_a[\text{NH}_4^+]}{\text{NH}_3} = \frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{0,3} \cdot 0,36$$

$$[H^+] = 6,7 \cdot 10^{-9} \quad \text{pH} = 9,17$$

Solution: Si l'on verse 20.0 mL de NaOH à 0.050 M dans 80.0 mL de la solution tampon:

- On ajoute $(0.020 \text{ L})(0.050 \text{ mol/L}) = 0.0010 \text{ mol}$ de OH^-
- On avait $(0.080 \text{ L})(0.30 \text{ mol/L}) = 0.0240 \text{ mol}$ de NH_3
- On avait $(0.080 \text{ L})(0.36 \text{ mol/L}) = 0.0288 \text{ mol}$ de NH_4^+
- Le OH^- va "consommer" le NH_4^+ et produire le NH_3



$$[\text{NH}_3] = \frac{0.0240 + 0,001}{0.1} = 0,250 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0,0288 - 0,001}{0,100} = 0,278 \text{ M}$$

$$[H^+] = \frac{K_a [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 6,2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,21$$

Si dans l'exemple précédent on avait ajouté cette même quantité de OH^- à 80.0 mL d'eau pure:

$$[\text{OH}^-] = (0.0010 \text{ mol}) / (0.100 \text{ L}) = 0.01 \text{ M}$$

$$\text{Si } [\text{OH}^-] = 0.01 \text{ M}, [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}, \text{ donc le pH} = 12.00$$

- Dans l'eau pure, on va de $\text{pH} = 7.00$ à $\text{pH} = 12.00$
- Dans la solution tampon, on va de $\text{pH} = 9.17$ à $\text{pH} = 9.21$
- Une solution tampon est très efficace pour maintenir le pH constant

VIII.1- L'équation Henderson-Hasselbach

- Pour l'acide faible HA

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

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

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- Une solution tampon est surtout efficace lorsque $[HA] \sim [A^-]$ ou lorsque

$$\text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]} = \text{Log} 1 = 0$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a$$

pK_a un système tampon est donc surtout efficace lorsque $pH = pK_a$

- Calculez le pH d'une solution tampon de 1.00 L qui est 0.87 M en CH_3COOH et 0.47 M en NaCH_3COO . On ajoute 0.10 mol de HCl à cette solution. Calculez le nouveau pH. La constante d'ionisation pour CH_3COOH est 1.8×10^{-5} .
- Calculez le pH d'une solution de 1.00 L qui est 0.537 M en CH_3COOH . On ajoute 1.00 L d'une solution 0.197 M en NaOH . Calculez le nouveau pH. La constante d'ionisation pour CH_3COOH est 1.8×10^{-5} .

VIII- Titrage acidimétrique

VIII.1- Introduction

Les titrages (ou dosage) acide-base sont une des techniques les plus utilisées de la chimie analytique. La méthode consiste à déterminer la quantité d'acide dans une solution en y ajoutant une quantité équivalente d'une base, ou vice-versa.

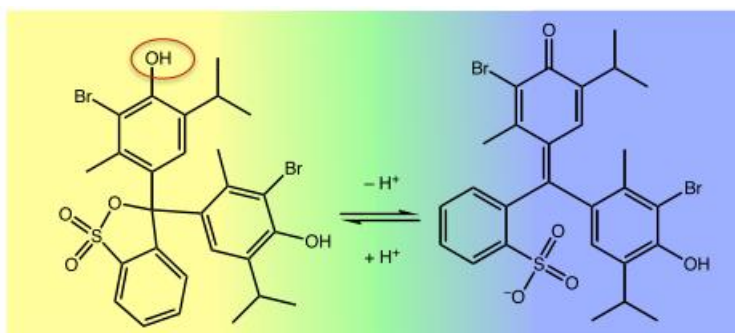
A un volume V_0 connu d'une solution d'acide de concentration inconnue c_a on ajoute progressivement une solution de base de concentration connue c_{titr} . Le titrage sera terminé lorsqu'un volume V_{titr} de base aura neutralisé complètement la solution à analyser. Au point d'équivalence, le nombre de moles de OH^- ajouté sous la forme du réactif de titrage n_{titr} est égal au nombre de moles de H_3O^+ initialement présents dans la solution à titrer na :

$$n_{\text{titr}} = C_{\text{titr}} \cdot V_{\text{titr}} = C_a \cdot V_0 = n_a$$

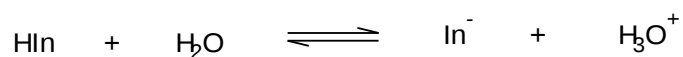
A l'inverse, le titrage d'une solution de base de concentration inconnue se fera par ajout progressif d'une solution d'acide de concentration connue.

Indicateur coloré: Bleu de bromotymol $\text{pK}_a = 6,8$

Lors d'un titrage acide-base, on détecte le point d'équivalence (fin de la réaction de neutralisation) en mesurant le pH à l'aide d'un pH-mètre ou en employant un indicateur coloré qui change de couleur dans une zone de pH donnée.



Un indicateur est un acide faible dont la forme acide HIn est caractérisée par une couleur différente de celle de sa base conjuguée In^- .



$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Le point de virage de l'indicateur est le pH auquel les concentrations des deux formes HIn et In⁻ sont égales : [HIn] = [In⁻]

$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$$

	pH Zone de virage	Couleur	
Bleu de thymol	1.2 – 2.8	Rouge	jaune
Hélianthine	2.1 – 4.4	Orange	jaune
Rouge de méthyl	4.2 – 6.3	Rouge	jaune
Bleu de	6.0 – 7.6	Jaune	jaune
bromothymol	7.2 – 8.8	Jaune	rouge
Rouge de crésol	8.3 – 10.0	Incolore	rouge
Phénolphthaléine	10.1 – 12.0	rouge	rouge

Il existe aussi un grand nombre d'indicateurs acide-base naturels. Ces composés sont souvent des molécules de la classe des anthocyanes et sont responsables de la couleur rouge ou bleue de certains végétaux (hortensia, coquelicot, chou rouge, bleuet, ...).

VIII.2- Titrage par suivi pH-métrique d'un acide ou d'une base

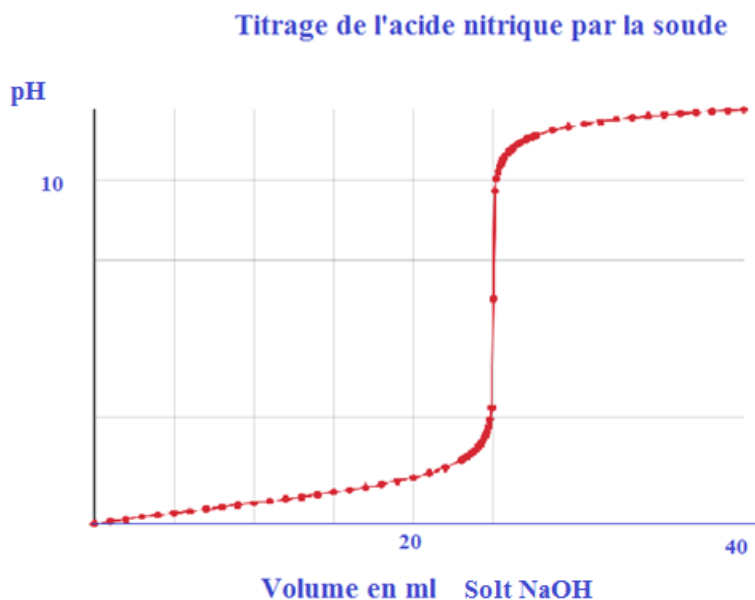
VIII.2.1- Le titrage acide fort-base fort

- **Titrage d'une solution d'acide nitrique (acide fort) par une solution de soude (base forte)**

On réalise le titrage d'une solution d'acide nitrique HNO_3 de volume $V_A=10 \text{ mL}$ et de concentration C_A inconnue, par une solution de soude de concentration $C_B = 0,02 \text{ mol}$. On réalise un suivi pH-métrique.

Lors d'un suivi pH-métrique on verse progressivement le titrant initialement contenu dans une burette dans le bécher (ou l'erlenmeyer) contenant le titré et on mesure la valeur du pH après chacun de ces ajouts.

3. Faire un schéma légendé du montage (Mots à placer en plus des entités chimiques: burette, erlenmeyer (ou bécher), barreau aimanté, agitateur magnétique, sonde à pH, pH-mètre).
4. Le résultat du suivi est donné par la courbe suivante¹ :



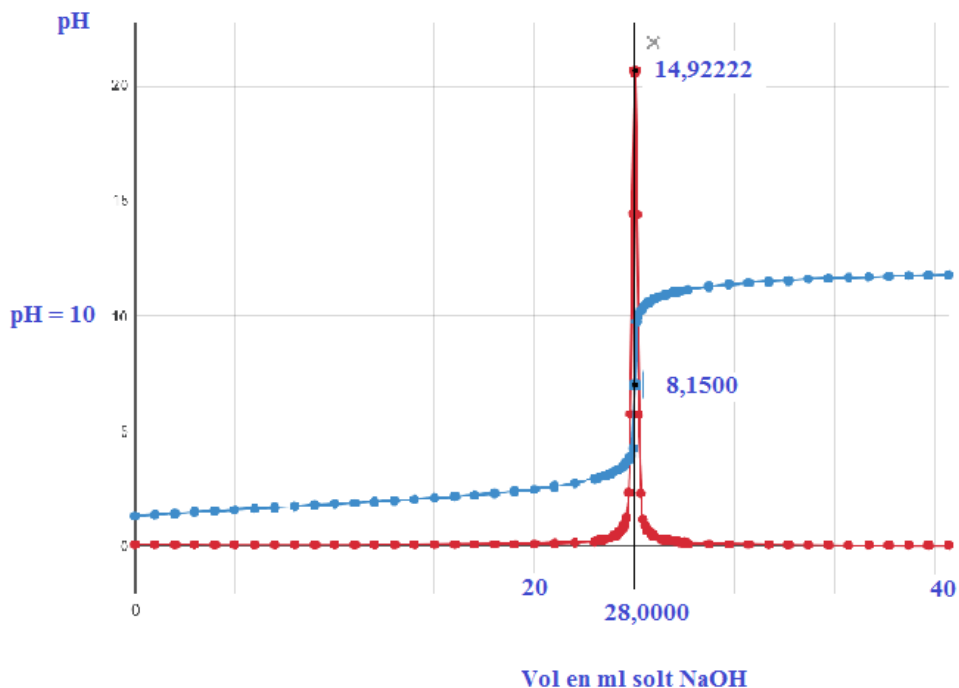
Repérage de l'équivalence lors d'un titrage par suivi pH-métrique

Lors d'un suivi pH-métrique, deux méthodes permettent de déterminer la position du point d'équivalence :

1. On détermine l'allure de la fonction dérivée à la fonction $\text{pH} = f(V)$ ou V est le volume de titrant introduit dans la solution :
 - L'abscisse du maximum de la fonction dérivée est identique à l'abscisse du point d'équivalence.

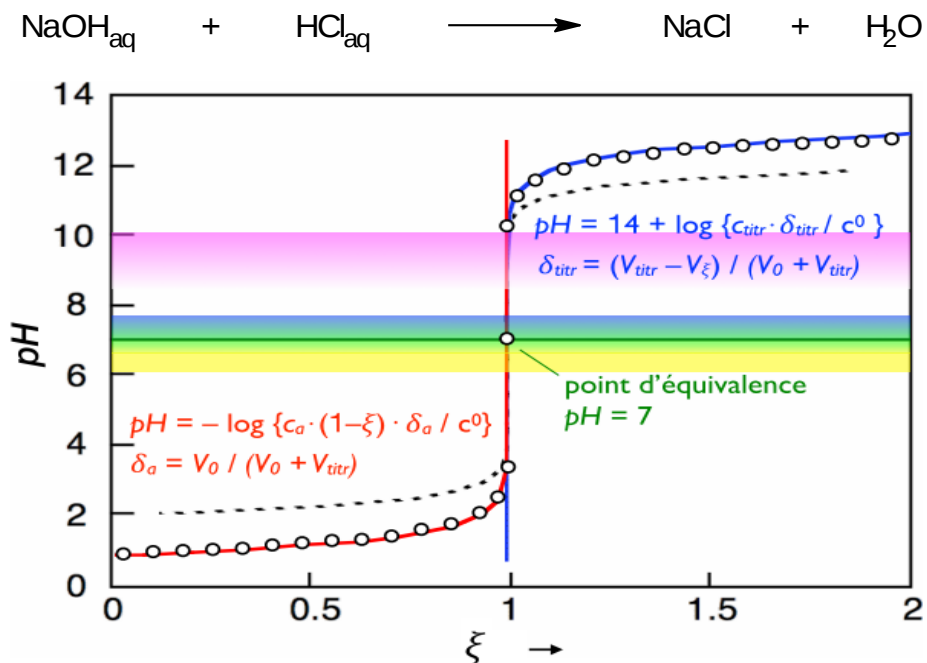
ou

2. On utilise la méthode des tangentes :
 - On trace une tangente à la courbe $\text{pH} = f(V)$ en amont du point d'équivalence ;
 - On trace la tangente à la courbe parallèle à la première tangente et située après le point d'équivalence ;
 - On trace la droite parallèle aux deux tangentes, située à égale distance de ces deux tangentes.
 - Le point d'équivalence se trouve à l'intersection de cette dernière droite et de la courbe expérimentale.

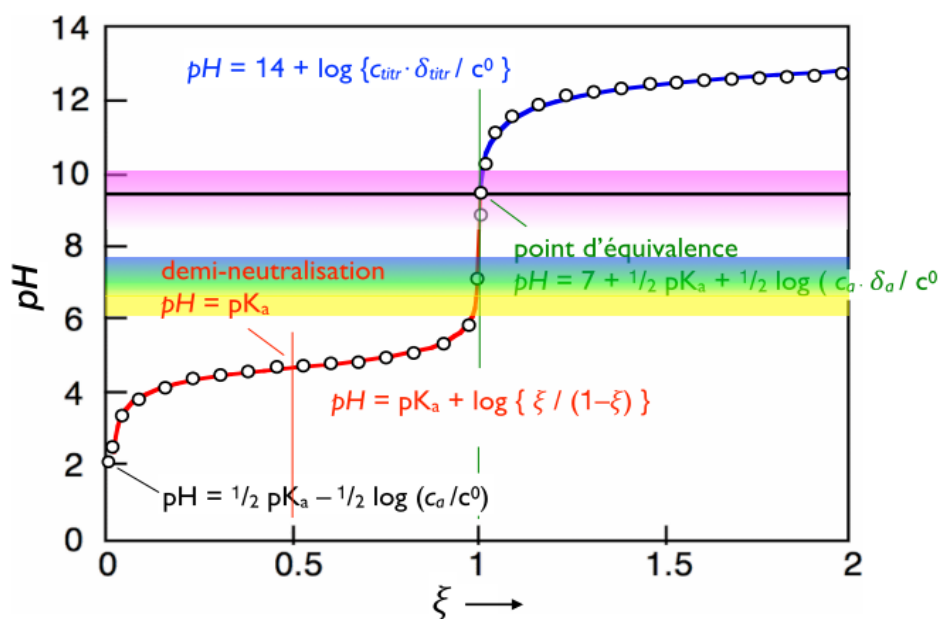
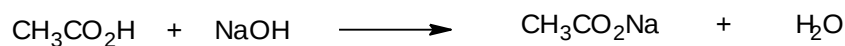


- **Neutralisation de l'acide chloridrique par la soude**

Le point d'équivalence est le point où des quantités équimolaires d'acide et de base ont réagi (dans ce cas, $\text{pH} = 7.00$).



VIII.2- Le titrage acide faible-base forte



Au point d'équivalence, l' OH^- a neutralisé tout le CH_3COOH , Tout le CH_3COOH est converti en CH_3COO^- .

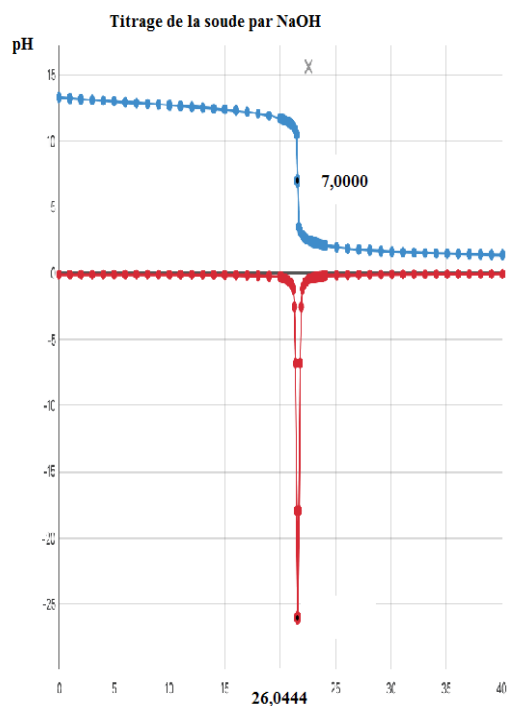
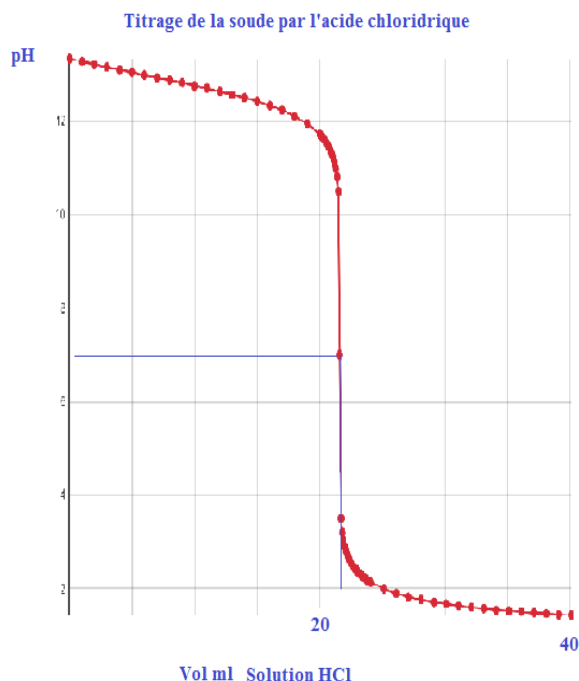
Parce que le CH_3COO^- (aq) est une base faible, le point d'équivalence se situe à un pH supérieur à 7.

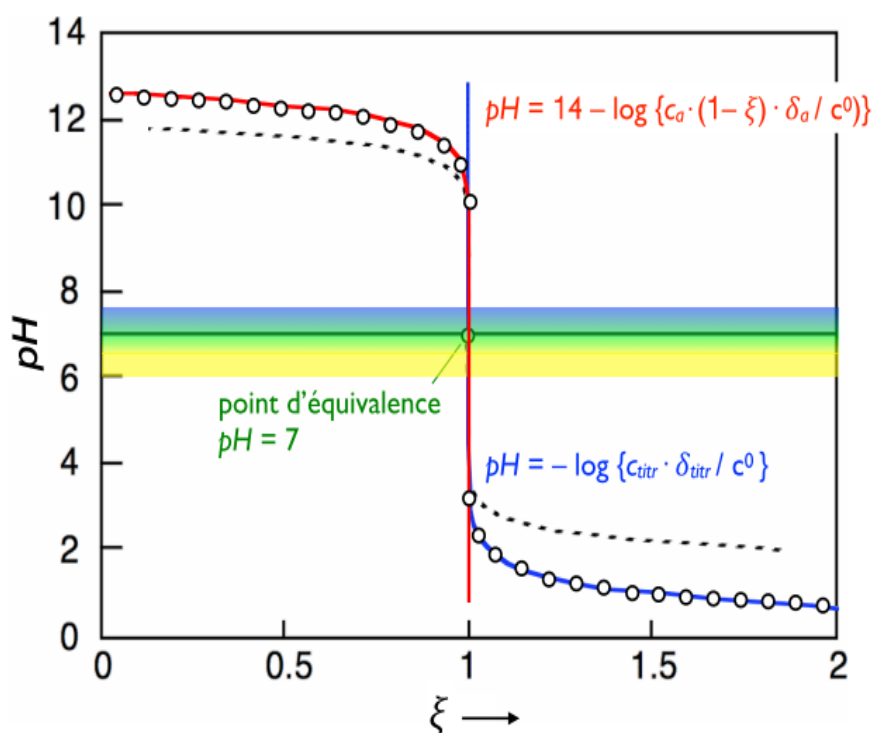
VIII.3- Titrage d'une base forte par un acide fort

Titration d'une solution de soude (base forte) par une solution d'acide chlorhydrique (acide fort)

On réalise le titrage d'une solution de soude de volume $V_B = 10 \text{ ml}$ et de concentration C_B inconnue, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol/l}$. On réalise un suivi pH-métrique et on traite les [données expérimentales](#) .

Lors d'un suivi pH-métrique on verse progressivement le titrant initialement contenu dans une burette dans le bécher (ou l'erlenmeyer) contenant le titré et on mesure la valeur du pH après chacun de ces ajouts.



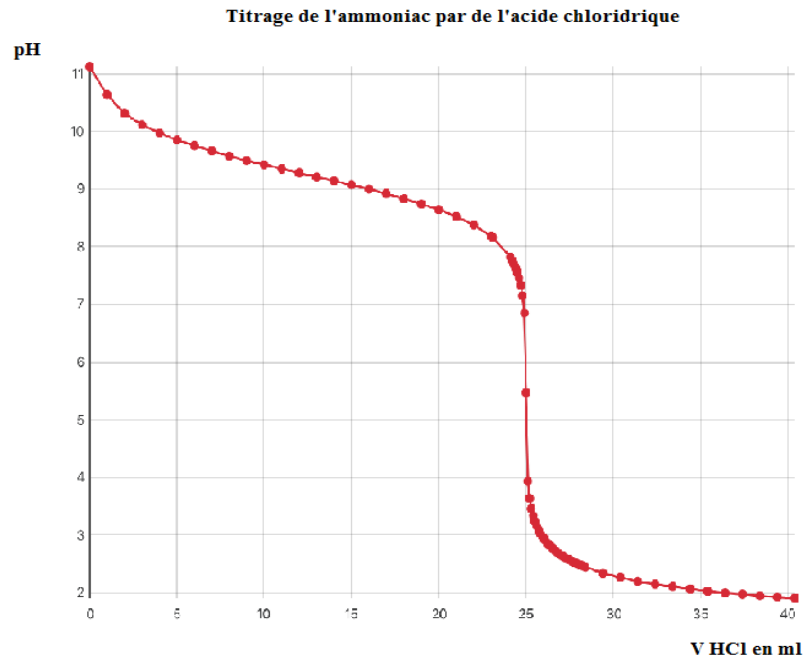


VIII.4- Titrage d'une base faible par un acide fort

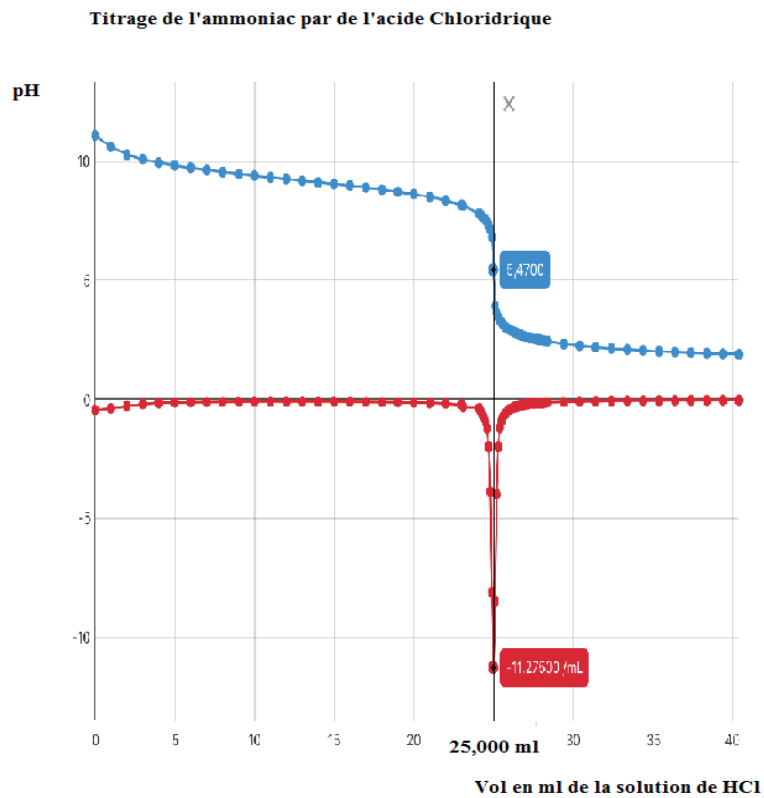
Titration d'une solution d'ammoniac (base faible) par une solution d'acide chlorhydrique (acide fort)

On réalise le titrage d'une solution d'ammoniac de volume $V_B = 10 \text{ mL}$ et de concentration C_B inconnue, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,04 \text{ mol}$. On réalise un suivi pH-métrique et on traite les [données expérimentales](#)

Lors d'un suivi pH-métrique on verse progressivement le titrant initialement contenu dans une burette dans le bécher (ou l'erlenmeyer) contenant le titré et on mesure la valeur du pH après chacun de ces ajouts.



Cette courbe présente quelques différences avec la courbe correspondant au suivi pH-métrique du titrage d'une base forte par un acide fort. Les identifier.



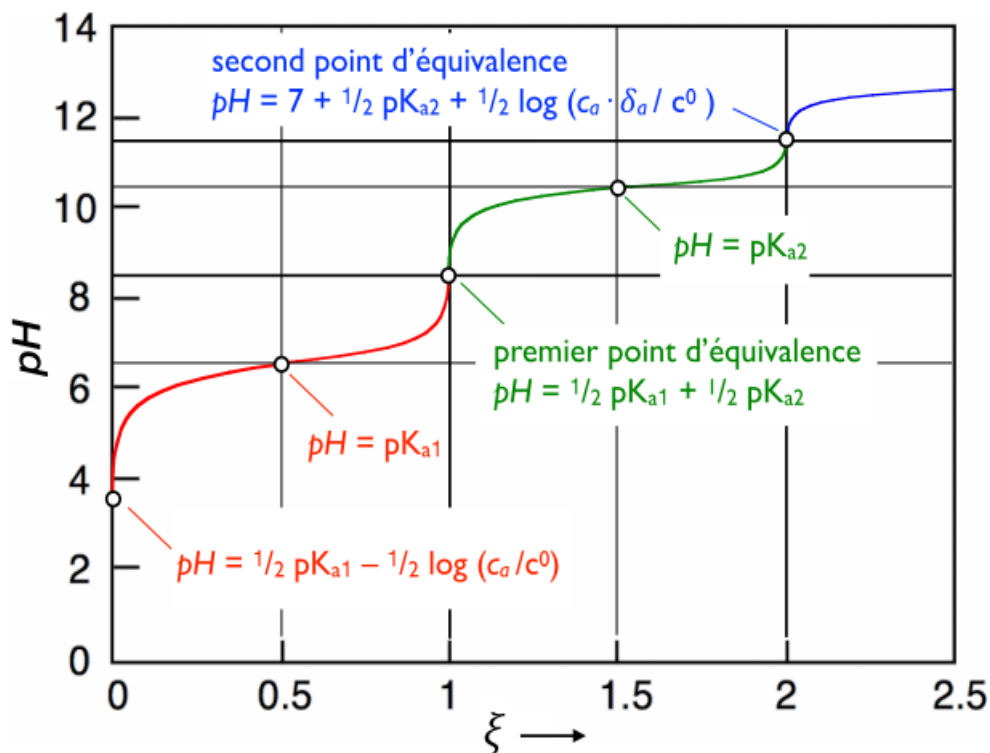
Pour $\xi = 1$, la première acidité est totalement neutralisée. On a alors une solution de concentration $c_a \cdot \delta_a$ de HCO_3^- , un ampholyte, dont le pH est donné par la relation : $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 8.35$.

Pour $\xi = 1.5$, la deuxième acidité est à moitié neutralisée. On a un mélange équimolaire de HCO_3^- et CO_3^{2-} dont le $\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 10.32$.

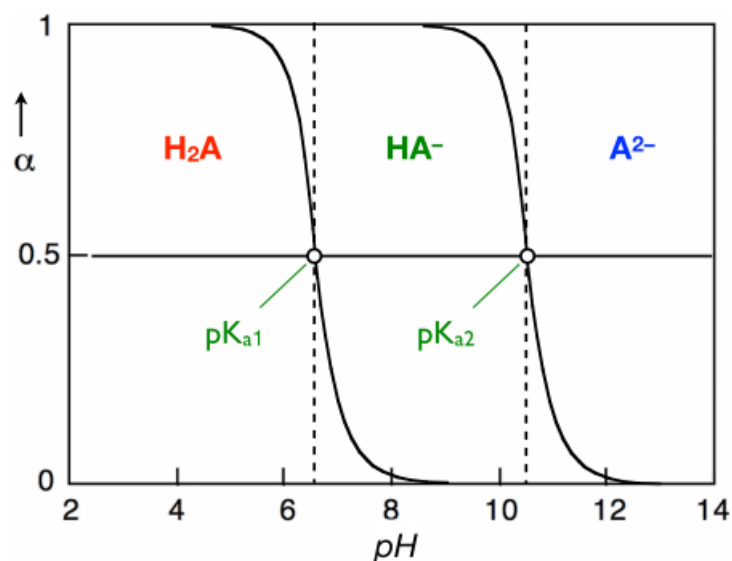
Pour $\xi = 2$, la deuxième acidité est à son tour totalement neutralisée. On a une solution de concentration $c_a \cdot \delta_a$ de CO_3^{2-} , une base, dont le pH est donné par : $\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_{a2} + 1/2 \log (c_a \cdot \delta_a / c^0)$ Pour $\delta_a \approx 1$ $\text{pH} \approx 11.7$

– Pour $\xi > 2$, on a un excès de base forte ajoutée et le pH tend vers $\text{pH} \approx 13$.

VIII.6- Titrage de l'acide carbonique par une base forte



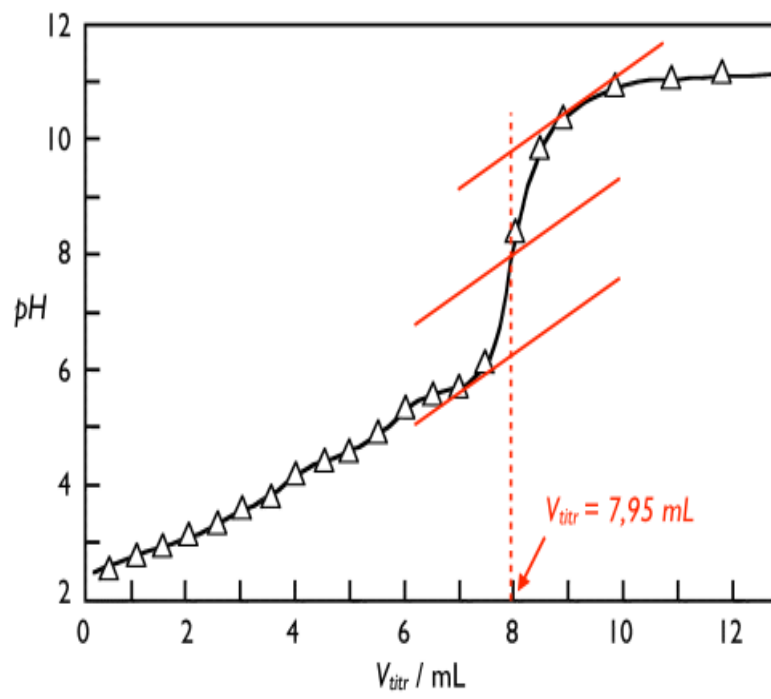
VIII.7- Diagramme de distribution d'un acide polyprotique

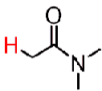
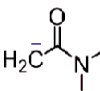
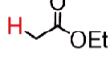
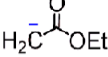
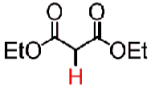
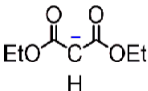


Les concentrations en différentes espèces peuvent être rapportées à la concentration analytique de l'acide polyprotique c_a . Pour les espèces d'un acide diprotique H_2A , on aura ainsi: $\alpha(H_2A) = [H_2A] / c_a$, $\alpha(HA^-) = [HA^-] / c_a$ et $\alpha(A_2^-) = [A_2^-] / c_a$, avec $\sum_i \alpha_i = 1$.

Dans le cas de l'exemple de l'acide carbonique, l'évaluation des fractions α_i permet de tracer un nouveau diagramme de distribution des espèces.

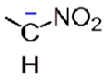
Exercice : Un échantillon de 50 ml d'une solution aqueuse de concentration $C_a = 5,3 \cdot 10^{-3}$ M d'un composé organique inconnu est titré par une solution de NaOH 0,1 M. La courbe de titrage est représentée ci dessous. En s'aidant d'une table de valeurs de pK_a , déterminez de quel composé organique il s'agit. Que peut-on éventuellement conclure à propos de la température à laquelle le titrage a été effectué ?



	Acid	Approximate pKa	Conjugate Base	
Weakest acid		51		Strongest base
		44		
		43		
		38		
		30		
		25		
		25		
		25		
		19		
		18		
		17		
		16		
		15.7		
		13		

Increasing acid strength

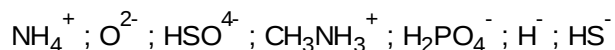
Increasing base strength

		8.6		
		4.75		
		-1.74		
		-7.3		
	HF	3.2	F ⁻	
	HCl	-7	Cl ⁻	
	HI	-9	I ⁻	
strongest acid	H ₂ SO ₄	-9	HSO ₄ ⁻	Weakest base

X- Exercices d'Applications

X.1- Acide et base de Bronsted

Exercice 1 : Classez les entités suivantes selon le concept de Bronsted



Réponse

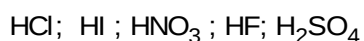
Acides : $\text{NH}_4^+ ; \text{HSO}_4^- ; \text{CH}_3\text{NH}_3^+$

Bases : $\text{O}^{2-} ; \text{H}^- ; \text{F}^-$

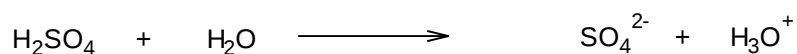
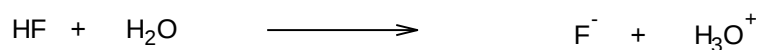
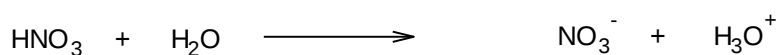
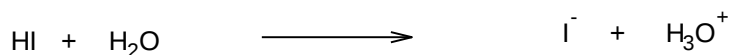
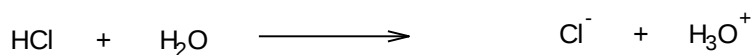
Amphotère : $\text{H}_2\text{PO}_4^- ; \text{HS}^-$

Remarque : H_2SO_4 est un acide très fort, HSO_4^- est négligeable en solution, nous considérons que H_2SO_4 se dissocie totalement

Exercice 2 : donnez les équations de dissociation dans l'eau des entités suivantes

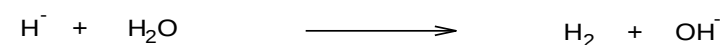
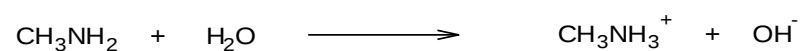
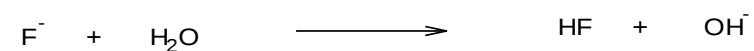
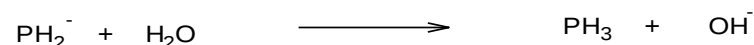
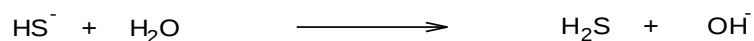


Réponse :



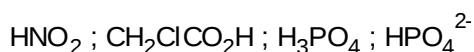
Exercice 3 :

Donnez les équations des dissociations aqueuses des entités suivantes



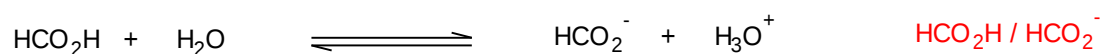
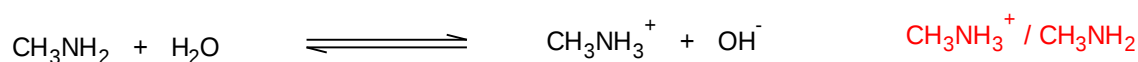
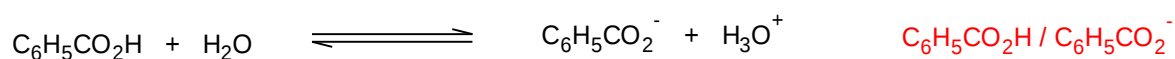
X.2. Acides et bases conjuguées

Exercice 4 : Donnez les bases conjuguées des acides suivants



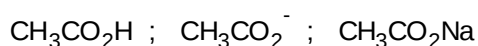
Réponse : $\text{NO}_2^- ; \text{CH}_2\text{ClCO}_2^- ; \text{H}_2\text{PO}_4^- ; \text{PO}_4^{2-}$

Exercice 5 : Indiquez les couples acide - bases dans les équations suivantes

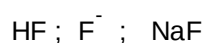


Exercice 6 :

Donnez la formule des bases conjuguée et leurs sels respectifs des acides suivants



Acide acétique ; ion acétate ; acétate de sodium

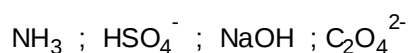


Acide Fluorhydrique ; ion Fluor ; fluorure de sodium



Acide hydrogénophosphate ; ion hydrogénophosphate ; hydrogénophosphate de sodium

Exercice 7 : Donnez l'acide conjugué de chaque base si dessous



Exercice 8 :

Donnez la formule et le nom de l'acide conjugué des composés suivants

Nitrate de potassium Acide nitreux : HNO_3

Dihydrogénophosphate de sodium Acide Phosphorique : H_3PO_4

Ammoniac Ion ammonium : NH_4^+

Eau

Ion hydronium : H_3O^+

Exercice 9 : donnez la formule de trois entités ampholytes

H_2O ; H_2PO_4^- ; HS^-

Produit ionique

Exercice 10 : Quelle sont les valeurs de $\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+)$ et de $\text{C}(\text{OH}^-)$ dans l'eau pure à 25 °C ?

$$\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+) = \text{C}(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Quelle est la valeur du produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Calculez la concentration de $\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+)$ pour $\text{C}(\text{OH}^-) = 10^{-4}$

$$\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} / \text{C}(\text{OH}^-) = 10^{-10}$$

L'échelle du pH

- Calculer le pH d'une solution $\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,01 \text{ mol/l}$

$$\text{pH} = -\text{Log}(\text{H}_3\text{O}^+) = -\text{Log}(0,01) = 2$$

- Calculer le pH d'une solution $\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,012 \text{ mol/l}$

$$\text{pH} = -\text{Log}(\text{H}_3\text{O}^+) = -\text{Log}(0,012) = 1,92$$

- Calculer le pH d'une solution $\text{C}(\text{OH}^-) = 0,01 \text{ mol/l}$

$$K_e = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad (\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} / (\text{OH}^-) = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \quad \text{pH} = 12$$

- Solution de vinaigre a un pH de 2,8 calculer les concentrations de (H_3O^+) et de (OH^-) .

$$\text{pH} = -\text{Log}(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,8} \quad (\text{OH}^-) = 10^{-14} / 10^{-2,8} = 10^{-11,2} = 6,31 \text{ mol/l}$$

- Quel est le pH du sang humain, salive et suc gastrique

Sang humain : $\text{pH} = 7,4$

Salive : $\text{pH} = 7,2$

Suc gastrique : $\text{pH} = 1,8$

- Le jus de citron a un pH de 2,3 calculer les concentrations en ions (H_3O^+) et (OH^-)

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,3} = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad K_e = 10^{-14} = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) \quad (\text{OH}^-) = 10^{-14} / 10^{-2,3}$$

$$(\text{OH}^-) = 10^{-11,7} = 1,99 \cdot 10^{-12}$$

- Quel volume d'eau doit-on ajouter à 24 ml de solution de NaOH 0,3 mol/l pour obtenir une solution à pH = 11,8 ?

Il s'agit d'un problème de dilution : nous disposons d'un certain nombre de moles de OH⁻ dans les 24 ml de NaOH 0,3 mol/l auxquelles il faudra ajouter de l'eau pour la concentration C'(OH) correspondant à pH = 11,8

$$C_{OH} = \frac{n_{OH}}{V} \Rightarrow n_{OH} = C_{OH} \cdot V = 0,3 \cdot 0,024 = 0,0072 \text{ mol}$$

En suite nous calculons la concentration C'_{OH} quand doit obtenir après la dilution :

$$pOH = 14 - pH \text{ et } C_{OH} = 10^{-pOH}$$

$$pOH = 14 - 11,8 = 2,2 \quad C'_{OH} = 10^{-2,2} = 0,0063 \text{ mol/l}$$

$$V' = \frac{0,0072}{0,0063} = 1,141 \text{ l}$$

La solution finale devra donc faire 1,141 l. Or la solution avant la dilution était de 24 ml. Il faut donc ajouter le volume d'eau suivant :

$$V_{ajouté} = V' - V = 1,141 - 0,024 = 1,117 \text{ l}$$

X.3- Constante d'acidité et de basicité

Exercice 10 : Classer en utilisant la table des valeurs Ka, les acides suivant par ordre de force croissante : NH₄⁺ ; H₂S ; HF ; H₂SO₄ ; HI ; H₃O⁺

Réponse :

Composé	NH ₄ ⁺	H ₂ S	HF	H ₃ O ⁺	H ₂ SO ₄	HI
Ka	6 10 ⁻¹⁰	9,1 10 ⁻⁸	6,76 10 ⁻⁴	55,5	10 ²	10 ⁹

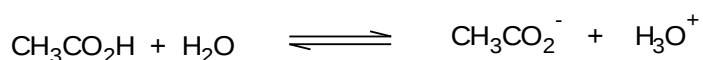
Exercice 11 : Classer en utilisant la table des valeurs Kb, les bases suivantes par ordre de force décroissante :



pKa	15,75	11,96	10,25	9,22	3,17	-9
pKb	- 1,74	2,04	3,75	4,78	10,83	23

$$pK_a + pK_b = 14$$

Exercice 12: Écrivez la loi d'action de masse de la dissolution de l'acide acétique dans l'eau. Comparer l'équation avec celle de la constante d'acidité : quelle différence ? Comment peut on l'expliquer.



Constante de la loi d'action des masse: $K = [\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+).\text{C}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)]/[\text{C}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})]$

Constante d'acidité : $K_a = [\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+).\text{C}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)]/[\text{C}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)]$

Dans K_a la concentration de l'eau étant constante, elle est intégrée dans le K_a

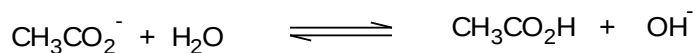
Exercice 13 : Expliquez la relation entre la constante d'acidité K_a et K_b

Pour un acide et sa base conjuguée $K_a : K_b = K_e$

Exercice 14: Calculez le pK_a et le pK_b

Acide nitreux	$K_a = 5.10^{-4} \text{ mol/l}$	$pK_a = 3,30$
Cyanure d'hydrogène	$K_a = 3,2.10^{-8}$	$pK_a = 7,49$
Ammoniac	$K_b = 1,58 . 10^{-5} \text{ mol/l}$	$pK_b = 4,80$
Sulfate de sodium	$K_b = 12,10 \text{ mol/l}$	$pK_b = 12,10$

Exercice 15 : Donnez l'équation de l'acétate dans l'eau, calculer le pK_b de CH_3CO_2^- .



$$pK_b = 14 - pK_a$$

$$pK_b = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$K_b = 5,62.10^{-10} \text{ M}$$

Exercice 16 :

Sachant que l'acide fluorhydrique HF à 0,1 mol/l se dissocie à 7,9 %. Calculez les concentrations en HF ; F⁻ et H₃O⁺ à l'équilibre, et calculez la constante d'acidité K_a.

Réponse :

7,9 % de HF est dissocié, la concentration en F⁻ sera de 7,9 % de C₀ :

$$C(F^-) = 0,079 \cdot 0,1 = 7,9 \cdot 10^{-3}$$

	C _{HF} / mol·L ⁻¹	C _{F⁻} / mol·L ⁻¹	C _{H₃O⁺} / mol·L ⁻¹
Avant la dissolution	0,1	0	10 ⁻⁷
A l'équilibre	0,1 - x (*)	x (*)	10 ⁻⁷ + x (*)
Résolution	0,1 - $\frac{0,1}{100} \cdot 7,9$	$\frac{0,1}{100} \cdot 7,9$	10 ⁻⁷ + $\frac{0,1}{100} \cdot 7,9$
Résultats	0,0921	0,0079	0,0079001 ≈ 0,0079

(*) x correspond au 7,9 % de la concentration initiale C₀.

A l'équilibre, nous avons donc :

$$C_{HF} = 0,0921 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{F^-} = 0,0079 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{H_3O^+} = 0,0079 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La constante d'acidité s'écrit :

$$K_a = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{F^-}}{C_{HF}}$$

Nous pouvons donc calculer la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{0,0079 \cdot 0,0079}{0,0921} = 6,776 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans les tables, on trouve la valeur K_a = 6,76 · 10⁻⁴ mol·L⁻¹. Notre calcul est en bon accord avec cette valeur.

Exercice 17 :

Sachant que NH₃ 0,1 mol·L⁻¹ se protone à 1,3 %, calculez les concentrations en NH₃, NH₄⁺ et OH⁻ à l'équilibre, et calculez la constante de basicité K_b ainsi que le pK_b.

Réponse :

Puisque 1,3 % de NH_3 capture un proton, la concentration en NH_4^+ sera le 1,3 % de la concentration initiale C_0 de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nous sommes en présence d'un équilibre, donc nous pouvons raisonner de la même manière que la question précédente :

	$C_{\text{NH}_3} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{NH}_4^+} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{OH}^-} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Avant la dissolution	0,1	0	10^{-7}
A l'équilibre	$0,1 - x (*)$	$x (*)$	$10^{-7} + x (*)$
Résolution	$0,1 - \frac{0,1}{100} 1,3$	$\frac{0,1}{100} 1,3$	$10^{-7} + \frac{0,1}{100} 1,3$
Résultats	0,0987	0,0013	$0,0013001 \approx 0,0013$

(*) x correspond au 1,3 % de la concentration initiale C_0 .

A l'équilibre, nous avons donc :

$$C_{\text{NH}_3} = 0,0987 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{NH}_4^+} = 0,0013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{OH}^-} = 0,0013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La constante de basicité s'écrit :

$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3}}$$

Nous pouvons donc calculer la constante d'acidité :

$$K_b = \frac{0,0013 \cdot 0,0013}{0,0987} = 1,712 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

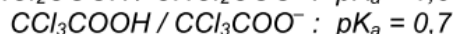
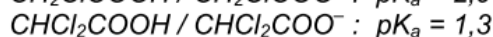
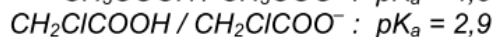
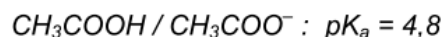
Dans les tables, on trouve la valeur $K_b = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Notre calcul est en bon accord avec cette valeur.

Le $\text{p}K_b$ sera :

$$\text{p}K_b = -\log K_b = 4,77$$

Exercice 18 :

Les couples acido-basiques suivants ont pour $\text{p}K_a$:



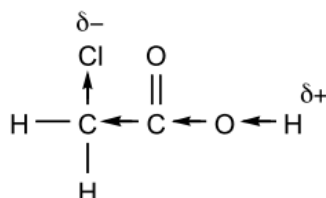
Classez les acides du plus faible au plus fort. Que peut-on dire de l'influence de la substitution des atomes d'hydrogène H du groupement méthyle $-\text{CH}_3$ de l'acide acétique par des atomes de chlore Cl ?

Réponse :

Classement des acides du plus faible au plus fort :

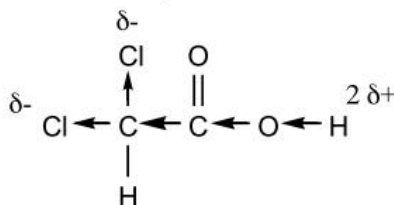


L'atome de chlore est plus électronégatif (EN = 3,1) que celui de l'oxygène (EN = 3,5). La liaison C–Cl est polarisée ($\Delta\text{EN} = 0,8$), alors que la liaison C–H ne l'est pas ($\Delta\text{EN} = 0,4$). La polarisation de la liaison C–Cl a en fait une influence sur toute la molécule :

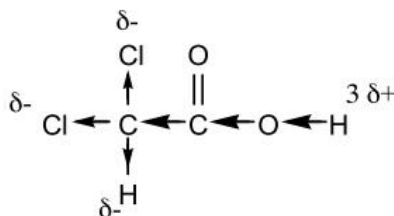


La présence d'un chlore va favoriser la rupture de la liaison O–H du groupe carboxyle, donc augmenter le pourcentage de déprotonation. C'est pourquoi l'acide chloroacétique sera plus fort que l'acide acétique.

Lorsqu'on remplace deux H par deux Cl, l'effet sera doublé, d'où augmentation de la force de l'acide, ce que montre la diminution du pK_a .



Trois H remplacés par des Cl triplera l'effet de la polarisation.

**Exercice 19 :**

On dissout 0,07 mole d'acide acétique dans 500 ml de solution. Quel est le pH de la solution sachant que 15 molécules d'acide acétique sur 1000 sont dissociées ?

Réponse :

D'abord, il faut calculer la concentration initiale C_o d'acide acétique :

$$C_o = \frac{n}{V} = \frac{0,07}{0,5} = 0,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme 15 molécules sur 1000 sont dissociées, on trouve $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$, puis le pH :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{15}{1000} C_o = \frac{15}{1000} 0,14 = 0,0021 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2,68$$

Exercice 20 :

Une solution aqueuse $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de méthylamine CH_3NH_2 a un $\text{pH} = 12$.

- Quel serait le pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de même concentration ? Que peut-on dire de la réaction d'ionisation de la méthylamine dans l'eau ?
- Faites le bilan qualitatif des espèces présentes dans la solution aqueuse de méthylamine.
- Calculez les concentrations de toutes les espèces chimiques recensées.

Réponses :

- a) KOH est une base forte, donc complètement dissociée : $C_{\text{KOH}} = C_{\text{OH}^-}$.

$$C_{\text{KOH}} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

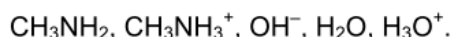
$$C_{\text{OH}^-} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log C_{\text{OH}^-} = 0,70$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13,30$$

Comme le pH est plus petit pour la méthylamine, on peut dire que la réaction d'ionisation dans l'eau est incomplète. Nous sommes donc en présence d'une base faible.

- b) Puisque la méthylamine est une base faible, nous avons un équilibre. Il y a donc les espèces suivantes dans la solution aqueuse :



- c) Calcul des concentrations des espèces listées ci-dessus :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 12 = 2$$

$$C_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'électroneutralité devant être respectée, nous pouvons écrire :

$$C_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+} + C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{OH}^-}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+} = C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-2} - 10^{-12} \approx 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Finalement, par un bilan de masse, on obtient :

$$C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = C_0 - C_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+} = 2,0 \cdot 10^{-1} - 10^{-2} = 0,19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Récapitulation des résultats :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{OH}^-} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 0,19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,556 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

X.4- Calcul de pH

Exercice 21 :

Calculez le pH des solutions suivantes :

- a) $\text{HBr } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ b) $\text{KOH } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
c) $\text{CH}_3\text{COOH } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d) $\text{NH}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Réponses :

a) HBr est un acide fort ($K_a = 10^9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), donc complètement dissocié :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1$$

b) KOH est une base forte (OH^- a un $K_b = 55,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), donc réaction complète :

$$C_{\text{OH}^-} = C_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 1$$

$$\text{pH} = 13$$

c) CH_3COOH est un acide faible ($K_a = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), donc partiellement dissocié :

Donc $C_{\text{H}_3\text{O}^+} \neq C_0$!

Il faut utiliser la méthode de calcul d'une solution d'acide faible dans l'eau :

	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{H}_3\text{O}^+} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Avant la dissolution	0,1	0	0
A l'équilibre	$0,1 - x$	x	x
Résolution (cf. ci-dessous)	(0,09867)	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$(1,33 \cdot 10^{-3})$

Remarque : Les valeurs entre parenthèses ne sont pas demandées dans l'exercice. Elles sont données ici simplement à titre d'information.

On pose l'équation de la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

On remplace par les valeurs :

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} \quad \Rightarrow \quad x^2 + 1,78 \cdot 10^{-5}x - 1,78 \cdot 10^{-6} = 0$$

Deux solutions : $x_1 = 1,33 \cdot 10^{-3}$ et $x_2 = -1,34 \cdot 10^{-3}$

La valeur négative n'ayant aucune signification chimique, on trouve :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{donc} \quad \text{pH} = 2,88$$

d) NH_3 est une base faible ($\text{NH}_4^+ : K_a = 6,03 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), donc partiellement protonné :

Donc $C_{\text{OH}^-} \neq C_0$!

Il faut utiliser la méthode de calcul d'une solution de base faible dans l'eau :

	$C_{\text{NH}_3} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{OH}^-} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{NH}_4^+} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Avant la dissolution	0,1	0	0
A l'équilibre	$0,1 - x$	x	x
Résolution (cf. ci-dessous)	(0,09867)	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$(1,33 \cdot 10^{-3})$

Remarque : Les valeurs entre parenthèses ne sont pas demandées dans l'exercice. Elles sont données ici simplement à titre d'information.

On pose l'équation de la constante de basicité :

$$K_b = \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}}$$

Dans les tables, on ne trouve que le K_a de l'acide conjugué NH_4^+ . Il faut donc calculer le K_b à l'aide de la relation :

$$K_a \cdot K_b = K_e$$

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6,03 \cdot 10^{-10}} = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Connaissant le K_b , on remplace les valeurs dans l'expression de la constante de basicité :

$$1,66 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} \quad \Rightarrow \quad x^2 + 1,66 \cdot 10^{-5} x - 1,66 \cdot 10^{-6} = 0$$

Deux solutions : $x_1 = 1,28 \cdot 10^{-3}$ et $x_2 = -1,30 \cdot 10^{-3}$

La valeur négative n'ayant aucune signification chimique, on trouve :

$$C_{\text{OH}^-} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{donc} \quad \text{pOH} = 2,89$$

Finalement : $\text{pH} = 11,11$

Exercice 22 :

Quelle est la concentration d'une solution d'hydroxyde de baryum dont le $\text{pH} = 9,3$?

Réponse :

Hydroxyde de baryum : $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Lorsqu'il est dissout dans l'eau, il libère 2 OH^- . C'est pourquoi, il y aura 2 fois moins d'hydroxyde de baryum que de ions OH^- .

On calcule d'abord le pOH, puis la concentration en OH^- :

$$\text{pOH} = 4,7 \quad \Rightarrow \quad C_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} = 1,995 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Finalement, on trouve la concentration en $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{C_{\text{OH}^-}}{2} = 9,976 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 23

Quelle est la concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'une solution d'acide nitrique dont le $\text{pH} = 2,75$?

Réponse :

L'acide nitrique est un acide fort, donc $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_0$.

La concentration en H_3O^+ est calculée grâce au pH :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,75} = 1,778 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Donc, la concentration en acide nitrique est :

$$C_0 = 1,778 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour calculer la concentration massique, on a besoin de la masse molaire de HNO_3 :

$$M_r = 1 \cdot 1,01 + 1 \cdot 14,01 + 3 \cdot 16,00 = 63,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Finalement, on obtient la concentration massique C_m :

$$C_m = C_0 \cdot M_r = 1,778 \cdot 10^{-3} \cdot 63,02 = 0,1120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Exercice 23

On dissout 1,24 g d'hydroxyde de strontium dans 300 mL de solution. Quel est le pH de la solution résultante ?

Réponse :

Pour convertir les grammes en moles, on a besoin de la masse molaire de l'hydroxyde de strontium $\text{Sr}(\text{OH})_2$:

$$M_r = 1 \cdot 87,62 + 2 \cdot 16,00 + 2 \cdot 1,01 = 121,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{Sr}(\text{OH})_2} = \frac{m}{M_r} = \frac{1,24}{121,64} = 0,01019 \text{ mol}$$

Lorsqu'il est dissout dans l'eau, l'hydroxyde de strontium libère 2 OH^- :

$$n_{\text{OH}^-} = 2 \cdot n_{\text{Sr}(\text{OH})_2} = 2 \cdot 0,01019 = 0,02038 \text{ mol}$$

On calcule la concentration en OH^- :

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V} = \frac{0,02038}{0,300} = 0,06793 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 1,17 \Rightarrow \text{pH} = 12,83$$

Exercice 24 :

Quel volume d'eau doit-on ajouter à 24 mL de solution de NaOH $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour obtenir une solution à $\text{pH} = 9,8$?

Réponse :

D'abord, on calcule le nombre de moles de NaOH dans la solution :

$$n_{\text{NaOH}} = C \cdot V = 0,3 \cdot 0,024 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On calcule la concentration à atteindre pour avoir un $\text{pH} = 9,8$:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 9,8 = 4,2$$

$$C_{\text{OH}^-} = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-4,2} = 6,310 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On calcule le volume correspondant pour avoir $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de NaOH :

$$V = \frac{n}{C} = \frac{7,2 \cdot 10^{-3}}{6,310 \cdot 10^{-5}} = 114,11 \text{ L}$$

La solution finale devra donc avoir le volume ahurissant de 114,11 litres ! On peut ainsi calculer le volume à ajouter au 24 mL pour obtenir ce grand volume :

$$V_{\text{total}} = V_{\text{initial}} + V_{\text{ajouté}}$$

$$V_{\text{ajouté}} = V_{\text{total}} - V_{\text{initial}} = 114,11 - 0,024 = 114,086 \text{ L}$$

Exercice 25 :

Quel volume de $\text{HCl}_{(g)}$, à 22°C et sous une pression de $97'000 \text{ Pa}$, faut-il dissoudre dans 1 litre d'eau pour avoir un $\text{pH} = 3,5$?

Réponse :

HCl est un acide fort, donc $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_0$.

La concentration en H_3O^+ puis le nombre de moles est calculée grâce au pH :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} = 3,162 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,162 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Le volume de HCl gazeux est calculé par la loi des gaz parfaits :

$$pV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{3,162 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 295}{97000} = 7,995 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V = 7,995 \text{ mL}$$

Exercice 26 :

Quelle masse de NH_3 (g) faut-il dissoudre dans 1 litre d'eau pour avoir un $\text{pH} = 10$?

Réponse :

L'équilibre acide-base est le suivant :



On calcule d'abord la concentration en OH^- :

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

$$\text{pOH} = 14 - 10 = 4$$

$$C_{\text{OH}^-} = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La neutralité électrique nous impose le fait que $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{NH}_4^+}$:

$$C_{\text{NH}_4^+} = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour calculer la concentration de NH_3 à l'équilibre, on utilise la constante de basicité :

$$K_b = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3}}$$

Dans le formulaire, nous ne trouvons que le K_a de l'acide conjugué NH_4^+ :

$$K_a = 6,03 \cdot 10^{-10}$$

Nous pouvons dès lors calculer le K_b de NH_3 et la concentration correspondante :

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{6,03 \cdot 10^{-10}} = 1,66 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{K_b} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{1,66 \cdot 10^{-5}} = 6,024 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Il s'agit bien sûr de la concentration à l'équilibre. La concentration totale (ou initiale) C_0 est la somme de C_{NH_3} et $C_{\text{NH}_4^+}$:

$$C_0 = C_{\text{NH}_3} + C_{\text{NH}_4^+} = 6,024 \cdot 10^{-4} + 10^{-4} = 7,024 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Dernière étape, nous calculons la masse nécessaire de NH_3 par litre de solution pour obtenir la concentration de $7,024 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$m = n \cdot A = 7,024 \cdot 10^{-4} \cdot 17,02 = 0,01196 \text{ g}$$

Exercice 27 :

L'acide trichloracétique a une constante $K_a = 2,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C. Calculez le pH d'une solution où l'on a dissous $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide.

Réponse :

CCl_3COOH est un acide faible partiellement dissocié, donc $C_{\text{H}_3\text{O}^+} \neq C_0$!

Il faut utiliser la méthode de calcul d'une solution d'acide faible dans l'eau :

	$C_{\text{CCl}_3\text{COOH}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{H}_3\text{O}^+} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{CCl}_3\text{COO}^-} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Avant la dissolution	0,010	0	0
A l'équilibre	$0,010 - x$	x	x
Résolution (cf. ci-dessous)	$(4,010 \cdot 10^{-4})$	$9,599 \cdot 10^{-3}$	$(9,599 \cdot 10^{-3})$

Remarque : Les valeurs entre parenthèses ne sont pas demandées dans l'exercice. Elles sont données ici simplement à titre d'information.

On pose l'équation de la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{CCl}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CCl}_3\text{COOH}}}$$

On remplace par les valeurs :

$$2,3 \cdot 10^{-1} = \frac{x \cdot x}{0,010 - x} \Rightarrow x^2 + 2,3 \cdot 10^{-1}x - 2,3 \cdot 10^{-3} = 0$$

Deux solutions : $x_1 = 9,599 \cdot 10^{-3}$ et $x_2 = -0,2396$

La valeur négative n'ayant aucune signification chimique, on trouve :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 9,599 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ donc } \text{pH} = 2,02$$

Exercice 28

La valeur du produit ionique K_e à 0 °C est de $0,12 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$. Calculez le pH d'une solution neutre à 0 °C. Une solution dont on mesure un pH = 7,25 à 0 °C est-elle acide ou basique ?

Réponse :

On pose le produit ionique de l'eau :

$$K_e = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$$

Comme on est dans l'eau pure, $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{OH}^-}$. On peut écrire :

$$K_e = C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2$$

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_e} = \sqrt{0,12 \cdot 10^{-14}} = 3,4641 \cdot 10^{-8}$$

On obtient ainsi le pH pour une solution neutre :

$$\text{pH} = 7,46$$

Un pH = 7,25 étant plus petit que le pH neutre à 0 °C, la solution mesurée est acide.

Exercice 29

Une solution de NH_3 $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C a un $\text{pH} = 11,12$. Calculer le pK_b de NH_3 .

Réponse :

On pose l'équation de la constante de basicité :

$$K_b = \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}}$$

Il faut utiliser la méthode de calcul d'une solution de base faible dans l'eau :

	$C_{\text{NH}_3} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{OH}^-} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{NH}_4^+} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Avant la dissolution	0,1	0	0
A l'équilibre	$0,1 - x$	x	x
Résolution (cf. ci-dessous)	0,09868	$1,318 \cdot 10^{-3}$	$1,318 \cdot 10^{-3}$

Pour trouver la concentration C_{OH^-} , on passe par le calcul du pOH :

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

$$\text{pOH} = 14 - 11,12 = 2,88$$

$$C_{\text{OH}^-} = 1,318 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{NH}_4^+} = 1,318 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{NH}_3} = C_0 - x = 0,100 - 1,318 \cdot 10^{-3} = 0,09868 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On calcule le K_b puis le pK_b :

$$K_b = \frac{1,318 \cdot 10^{-3} \cdot 1,318 \cdot 10^{-3}}{0,09868} = 1,760 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

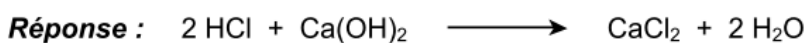
$$\text{pK}_b = 4,75$$

Remarque : Dans le Formulaire, grâce au K_a de NH_4^+ , on trouve $K_b = 1,660 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui correspond à un $\text{pK}_b = 4,78$. Ainsi, nos calculs sont en bon accord (0,6 % d'erreur) avec la valeur des tables.

X.5- La neutralisation

Exercice 30

On ajoute une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium. Ecrivez l'équation de la réaction.



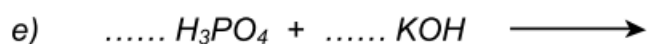
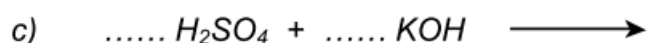
Exercice 31

Donnez l'équation de la neutralisation complète du dihydrogénophosphate de sodium par l'hydroxyde de sodium.

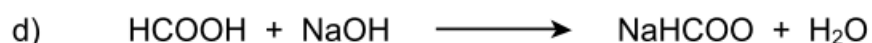


Exercice 32

Complétez et équilibrez les équations de neutralisation suivantes :



Réponses :



Exercice 33

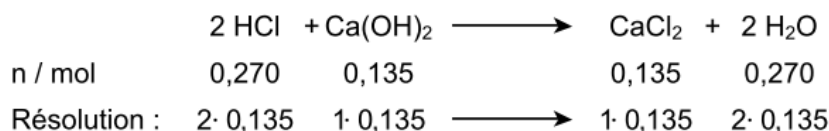
Quel volume d'acide chlorhydrique à $\text{pH} = 5$ doit-on utiliser pour neutraliser 10 g d'hydroxyde de calcium ?

Réponse :

D'abord, il faut calculer combien de moles sont contenues dans 10 g de Ca(OH)_2 :

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m}{A} = \frac{10}{74} = 0,135 \text{ mol de Ca(OH)}_2$$

Par la stœchiométrie, on calcule le nombre de moles nécessaires de HCl pour neutraliser les 0,135 mol de Ca(OH)_2 .



0,270 mol d'acide chlorhydrique sont donc nécessaires pour neutraliser 10 g de Ca(OH)_2 .

Le pH nous donne l'information de la valeur de la concentration de l'acide :

$$\text{pH} = 5 \Rightarrow \text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \text{C}_{\text{HCl}}$$

Finalement, connaissant la concentration et le nombre de moles de l'acide, on calcule le volume de la solution :

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{C} = \frac{0,270}{10^{-5}} = 27000 \text{ litres } (= 27 \text{ m}^3)$$

En résumé : 27000 litres de solution de $\text{HCl } 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ seront nécessaires pour neutraliser 10 g d'hydroxyde de calcium.

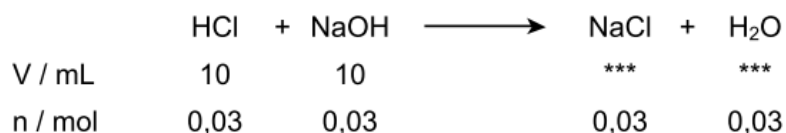
Exercice 34 :

On mélange 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 10 mL d'hydroxyde de sodium $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- a) Quelle est la nature de la solution obtenue ?*
- b) Quel est son pH ?*
- c) Quelle masse de cristaux obtient-on si l'on évapore lentement cette solution ?*

Réponses :

La stœchiométrie nous permet de voir que le nombre de moles de l'acide et de la base doivent être identiques. Or, avec les mêmes volumes des solutions de concentration identique, c'est le cas :



- a) On obtient de l'eau salée.
- b) Comme Na^+ est sans influence sur le pH et que Cl^- est une base indifférente, $\text{pH} = 7$.
- c) $m = n \cdot M_r = 0,03 \cdot 58,45 = 1,754 \text{ g}$ de NaCl .

Exercice 35

Quel est le pH de la solution résultant du mélange de 20 mL de HCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 9 mL de NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

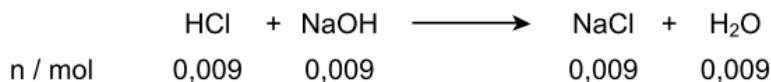
Réponse :

On calcule le nombre de moles de l'acide et respectivement de la base :

$$n_{\text{HCl}} = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,02 = 0,01 \text{ mol de HCl}$$

$$n_{\text{NaOH}} = C \cdot V = 1 \cdot 0,009 = 0,009 \text{ mol de NaOH}$$

Par stœchiométrie, nous calculons le nombre de moles consommées d'acide :



L'acide étant en excès, il va en rester :

$$n_{\text{HCl}} = 0,01 - 0,009 = 0,001 \text{ mol de HCl qui n'ont pas été neutralisés.}$$

Le volume de la solution est passé à 29 mL (20 mL de HCl + 9 mL de NaOH). Nous calculons la nouvelle concentration en ions H_3O^+ et le pH de solution :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{n}{V} = \frac{0,001}{0,029} = 0,0345 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log(0,0345) = 1,46$$

Complétez et équilibrez les équations suivantes en indiquant également si les réactions sont complètes ou avec équilibre. Dans le cas de neutralisation, envisagez la neutralisation complète de l'acide et de la base.

- a) $\dots\dots \text{NH}_4^+ + \dots\dots \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$
- b) $\dots\dots \text{NaHSO}_3 + \dots\dots \text{NaOH} \rightleftharpoons$
- c) $\dots\dots \text{Sr}(\text{HCO}_3)_2 + \dots\dots \text{HBr} \rightleftharpoons$
- d) $\dots\dots \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots\dots \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$
- e) $\dots\dots \text{Ba}(\text{OH})_2 + \dots\dots \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons$

Réponses :



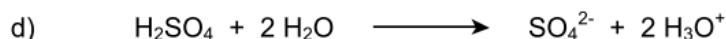
Avec équilibre, car NH_4^+ est un acide faible.



Réaction complète car NaOH est une base forte.



Réaction complète car HBr est un acide fort.



Réaction complète car H_2SO_4 est un diacide fort pour les deux protonations successives en solution diluée.



Réaction complète car $\text{Ba}(\text{OH})_2$ est une base forte.

X.6- Les solution Tampons

Exercice 36

On mélange 50 mL d'une solution de CH_3COOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de NaCH_3COO $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculez le pH de cette solution tampon.

Réponse :

On calcule le nombre de moles de l'acide et respectivement de la base :

$$n_{\text{HCl}} = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,02 = 0,01 \text{ mol de HCl}$$

Exercice 37

On mélange 50 mL d'une solution de CH_3COOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de NaCH_3COO $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculez le pH de cette solution tampon.

Réponse :

Dans un premier temps, on calcule les nouvelles concentrations de l'acide acétique et de l'acétate de sodium après dilution (volume final de 100 mL) :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C \cdot V = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$C'_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n}{V} = \frac{0,05}{0,1} = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{NaCH}_3\text{COO}} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,05 = 0,005 \text{ mol}$$

$$C'_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{n}{V} = \frac{0,005}{0,1} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ensuite, nous calculons le pH avec l'équation des solutions tampons, en utilisant la valeur du pK_a de l'acide acétique trouvée dans le Formulaire ($\text{pK}_a = 4,75$) :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} = 4,75 + \log \frac{0,05}{0,5} = 3,75$$

Exercice 38

On mélange 50 mL d'une solution de CH_3COOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de NaCH_3COO $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculez le pH de cette solution tampon.

Réponse :

Même démarche que l'exercice précédent :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,05 = 0,005 \text{ mol}$$

$$C'_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n}{V} = \frac{0,005}{0,1} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{NaCH}_3\text{COO}} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C \cdot V = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$C'_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{n}{V} = \frac{0,05}{0,1} = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ensuite, nous calculons le pH avec l'équation des solutions tampons, en utilisant la valeur du pK_a de l'acide acétique trouvée dans le Formulaire ($pK_a = 4,75$) :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = 4,75 + \log \frac{0,5}{0,05} = 5,75$$

Exercice 39 :

On mélange 25 mL d'une solution de NH_4Cl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de NH_3 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculez le pH de cette solution tampon.

Réponse :

Ici, le couple acide / base conjuguée est : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

En tenant compte de la dilution, on calcule les concentrations du chlorure d'ammonium et de l'ammoniac (volume final de 75 mL) :

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = n_{\text{NH}_4^+} = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,025 = 0,0125 \text{ mol}$$

$$C'_{\text{NH}_4^+} = \frac{n}{V} = \frac{0,0125}{0,075} = 0,1667 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{NH}_3} = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,05 = 0,025 \text{ mol}$$

$$C'_{\text{NH}_3} = \frac{n}{V} = \frac{0,025}{0,075} = 0,3333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ensuite, nous calculons le pH avec l'équation des solutions tampons, en utilisant la valeur du pK_a du ion ammonium trouvée dans le Formulaire ($pK_a = 9,22$) :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}} = 9,22 + \log \frac{0,3333}{0,1667} = 9,52 \text{ mol}$$

Exercice 40 :

Soit une solution tampon d'acide carbonique $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec de l'hydrogénocarbonate de sodium. Calculez la concentration nécessaire de NaHCO_3 pour avoir une solution tampon à $\text{pH} = 6,5$.

Réponse :

Le couple acide / base conjuguée est : $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ ($pK_a = 6,35$). Le Na^+ est un ion spectateur et n'intervient pas.

Le problème est pris à l'envers ! On utilise l'équation des solutions tampons :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

$$6,5 = 6,35 + \log \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{0,2}$$

On extrait la concentration en hydrogénocarbonates :

$$0,15 = \log \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{0,2}$$

$$10^{0,15} = \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{0,2}$$

$$C_{\text{HCO}_3^-} = 0,2 \cdot 10^{0,15} = 0,2825 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Il faut donc une concentration de $0,2825 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 .

Exercice 41 :

Expliquez en détail comment vous préparez une solution tampon à $\text{pH} = 3$ (choix des réactifs, volumes mélangés, ...).

Réponse :

Il faut d'abord choisir l'acide. Pour avoir un $\text{pH} = 3$, il faut trouver un pK_a très proche ou idéalement égal à 3. Le Formulaire propose les candidats suivants :

Acide chloracétique ClCH_2COOH , $\text{pK}_a = 2,86$.

Acide fluorhydrique HF , $\text{pK}_a = 3,17$.

Acide nitreux HNO_2 , $\text{pK}_a = 3,34$.

Des considérations de toxicité nous feront renoncer à HF , trop dangereux pour cette manipulation.

Choisissons le HNO_2 . Le reste du calcul est fait sur le principe de l'exercice précédent :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{NO}_2^-}}{C_{\text{HNO}_2}}$$

$$3,0 = 3,34 + \log \frac{C_{\text{NO}_2^-}}{C_{\text{HNO}_2}}$$

Nous nous trouvons avec une infinité de solutions !... Un second choix est obligatoire, la concentration de l'acide ou de la base conjuguée.

Choisissons par commodité mathématique, $C_{\text{HNO}_2} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On trouve alors la concentration de la base conjuguée :

$$3,0 = 3,34 + \log \frac{C_{\text{NO}_2^-}}{1}$$

$$-0,34 = \log C_{\text{NO}_2^-}$$

$$C_{\text{NO}_2^-} = 0,4571 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Exercice 42 :

Soit deux solutions tampons différentes :

- a) H_2S $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / HS^- $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- b) H_2S $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ / HS^- $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Laquelle de ces deux solutions est la plus résistante aux variations du pH ? Justifiez la réponse.

Réponse :

Il s'agit de la solution b).

Une faible concentration (dans le premier cas, une concentration globale de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est plus sensible à la variation de pH qu'une solution plus concentrée (dans le deuxième cas, une concentration globale de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

X.7- Les dosages acido-basiques

Exercice 43 :

On dose 20 mL de HCl par NaOH $0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le point d'équivalence est à 15 mL de base ajoutée. Quelle est la concentration de l'acide ?

Réponse :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$$

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} = \frac{0,04 \cdot 0,015}{0,020} = 0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Exercice 44 :

On a utilisé 21,4 mL de NaOH pour obtenir une réaction complète avec 25 mL d'acide sulfurique $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculez la concentration molaire du NaOH.

Réponse :

Puisque l'acide sulfurique libère 2 H^+ , on utilise la formule suivante : $C_A \cdot V_A = \frac{1}{2} C_B \cdot V_B$

$$C_B = \frac{2 \cdot C_A \cdot V_A}{V_B} = \frac{2 \cdot 0,5 \cdot 0,025}{0,0214} = 1,168 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Exercice 45 :

Il a fallu 17,4 mL d'hydroxyde de baryum $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour neutraliser 236 mg d'un monoacide. Déterminez la masse molaire de ce monoacide.

Réponse :

Nous calculons le nombre de moles de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ contenues dans 17,4 mL de la solution $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \cdot V = 0,05 \cdot 0,0174 = 8,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Comme $\text{Ba}(\text{OH})_2$ donne 2 OH^- , le nombre de moles du monoacide (appelons-le HA) est deux fois plus grand :

$$n_{\text{HA}} = 2 \cdot n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 2 \cdot 8,70 \cdot 10^{-4} = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Connaissant la masse et le nombre de moles, on calcule la masse molaire de l'acide :

$$M_{\text{r (HA)}} = \frac{m}{n} = \frac{0,236}{1,74 \cdot 10^{-3}} = 135,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 46 :

Exercice 46 :

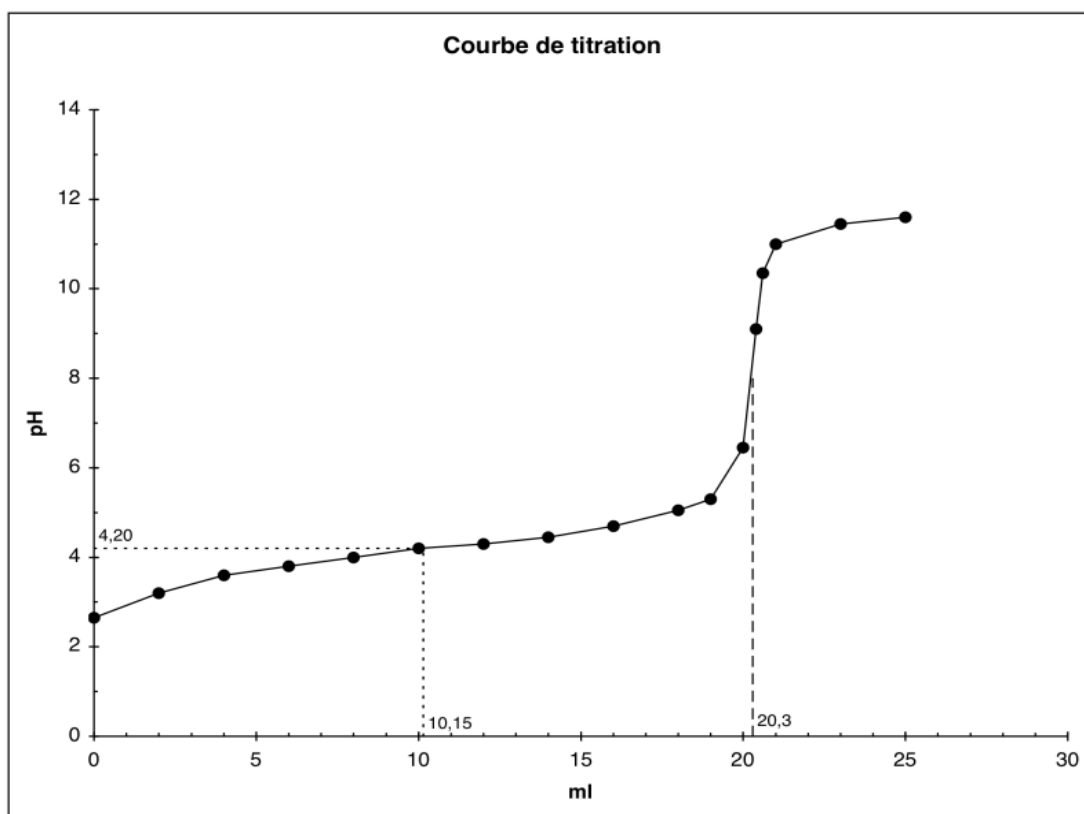
On dose par pH-métrie 20 mL d'une solution d'un acide HA de concentration initiale inconnue, par une solution d'hydroxyde de sodium $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient les résultats suivants :

$V_{\text{NaOH}} / \text{mL}$	0	2	4	6	8	10	12	14	16
pH	2,65	3,2	3,6	3,8	4	4,2	4,3	4,45	4,7
$V_{\text{NaOH}} / \text{mL}$	18	19	20	20,4	20,6	21	23	25	
pH	5,05	5,3	6,45	9,1	10,35	11	11,45	11,6	

- Tracez la courbe de variation du pH en fonction du volume de base.
- Déterminez le point d'équivalence et la concentration initiale de l'acide.
- Quel est le pK_a de cet acide ?

Réponses :

- Le dessin se fait sur papier millimétré ou avec un logiciel de traitement de données :



- Le point d'équivalence est déterminé graphiquement : $V_{\text{eq}} = 20,3 \text{ mL}$.

On calcule ensuite la concentration de l'acide avec la formule $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$:

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} = \frac{0,1 \cdot 0,0203}{0,020} = 0,1015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- À la demi-titration, on a $\text{pH} = \text{pK}_a$. La lecture graphique donne $\text{pK}_a = 4,2$.

Exercice 47 :

Pour neutraliser 1,12 g d'oxyde de calcium impur, on a utilisé 21 mL de HCl 0,80 mol·L⁻¹.
Quelle est la pureté de cet oxyde ?

Réponse :

Nous calculons le nombre de moles de HCl contenues dans 21 mL de la solution 0,80 mol·L⁻¹ :

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot V = 0,80 \cdot 0,021 = 0,0168 \text{ mol}$$

L'oxyde de calcium nécessite 2 HCl pour être neutralisé :



$$n_{\text{CaO}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{2} = \frac{0,0168}{2} = 0,0084 \text{ mol}$$

On calcule le nombre de grammes de CaO :

$$m = n \cdot M_{\text{r}(\text{CaO})} = 0,0084 \cdot 56 = 0,4704 \text{ g}$$

Ainsi, dans l'échantillon de 1,12 g, on n'a en fait que 0,4704 g de CaO. La pureté se calcule en pourcent :

$$\text{pureté} = \frac{\text{masse produit}}{\text{masse totale}} \cdot 100 = \frac{0,4704}{1,12} \cdot 100 = 42 \%$$

Exercice 48 :

On dissout un comprimé de 630 mg d'aspirine BAYER dans 10 mL d'alcool. On titre la solution par 28,0 mL de NaOH 0,1 mol·L⁻¹.

a) Calculez le nombre de mole d'acide acétylsalicylique contenu dans le comprimé.

b) Calculez la masse d'acide acétylsalicylique présent dans le comprimé.

Réponses :

a) Nous calculons le nombre de moles de NaOH contenues dans 28,0 mL de la solution de concentration 0,1 mol·L⁻¹ :

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V = 0,1 \cdot 0,0280 = 0,00280 \text{ mol}$$

L'acide acétylsalicylique est un monoacide, donc $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HA}} = 0,00280 \text{ mol}$.

b) Connaissant le nombre de moles, il faut encore connaître la masse molaire de l'acide acétylsalicylique (aspirine) pour pouvoir calculer sa masse :

Formule de l'aspirine : C₆H₄(COOH)OCOCH₃ (ou C₉H₈O₄)

$$M_{\text{r}(\text{aspirine})} = 9 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 4 \cdot 16 = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = n \cdot M_{\text{r}(\text{aspirine})} = 0,00280 \cdot 180 = 0,504 \text{ g} = 504 \text{ mg}$$

Conclusion : dans un comprimé de 630 mg, il y a 504 mg d'aspirine.

Exercice 49 :

Combien de mL de NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ faut-il ajouter à 15 mL d'acide sulfurique $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le neutraliser complètement ?

Réponse :

$$C_A \cdot V_A = \frac{1}{2} C_B \cdot V_B$$
$$V_B = \frac{2 \cdot C_A \cdot V_A}{C_B} = \frac{2 \cdot 0,5 \cdot 0,015}{1} = 0,015 \text{ L} = 15 \text{ mL}$$

Exercice 50 :

Au laboratoire de chimie, un élève a utilisé 17,6 mL de NaOH $0,992 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour neutraliser complètement 1,22 g d'un triacide inconnu. Quelle est la masse molaire de l'acide analysé ?

Réponse :

Nous calculons le nombre de moles de NaOH contenues dans 17,6 mL de la solution $0,992 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V = 0,992 \cdot 0,0176 = 0,01746 \text{ mol}$$

Comme le triacide (appelons-le H_3A) libère 3 H^+ , le nombre de moles de H_3A est trois fois plus petit :

$$n_{\text{H}_3\text{A}} = \frac{1}{3} \cdot n_{\text{NaOH}} = \frac{1}{3} \cdot 0,01746 = 5,820 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Connaissant la masse et le nombre de moles, on calcule la masse molaire de l'acide :

$$M_{\text{r}(\text{H}_3\text{A})} = \frac{m}{n} = \frac{1,22}{5,820 \cdot 10^{-3}} = 209,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 1 : Calculer le pH des solutions suivantes :

(a) Acide chlorhydrique HCl de concentration 10^{-2} M ($pK_a = -3,7$).

Corrigé : HCl est un acide fort ($pK_a < 0$) $C_a = 0,01$ M :

- La solution est suffisamment concentrée : $[H_3O^+]_{HCl} \gg [H_3O^+]_{aq}$
- $pH = -\log C_a$ est applicable
- $pH = -\log (0,01) = 2$

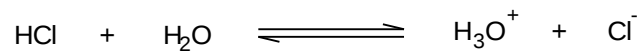
(b) 10 mL de HCl 10^{-5} M + 990 ml d'eau ($pK_a = -3,7$).

Corrigé :

$C_a = 10^{-5} \times 10 / (990 + 10) = 10^{-7}$ M $C_a = 10^{-7}$ M : La solution étant très diluée, il faut tenir compte des protons apportés par l'eau.

En effet : $[H_3O^+]_{sol} = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{eau}$

La dissociation de l'acide est totale:



Donc : $[H_3O^+]_{HCl} = [Cl^-] = C_a$ (Équation 1)

Produit ionique de l'eau: $[H_3O^+].[OH^-] = K_e = 10^{-14}$ (Équation 2)

Electroneutralité: $[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] = [OH^-] + C_a$ (Équation 3)

En combinant (2) et (3): $[H_3O^+] = (K_e/[H_3O^+] + C_a)$

$$[H_3O^+] - C_a.[H_3O^+] - K_e = 0$$

$$[H_3O^+] = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ M et } pH = 6,8$$

(c) Soude NaOH de concentration 10^{-2} M ($pK_a > 14$).

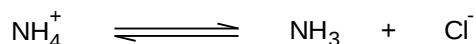
Soude NaOH de concentration 10^{-2} M ($pK_a > 14$) NaOH base forte $C_b = 10^{-2}$ M,

La solution est suffisamment concentrée pour appliquer la formule d'une base forte.

En négligeant les OH^- apportés par l'eau :

$$pH = 14 + \log C_b = 14 + \log (0,01) = 12$$

(d) NH_4Cl 0,2 M $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,25$.



$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \log C_a) = 1/2 (9,25 - \log 0,2) = 4,97$$

e) HCOONa de concentration 0,1 M ($\text{pK}_a = 3,8$).

Le formiate de sodium se dissocie totalement en Na^+ et HCOO^- (base faible).

Seul HCOO^- fixe le pH

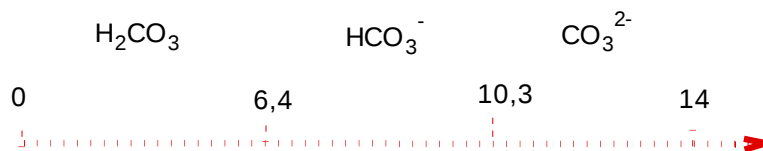
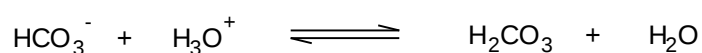
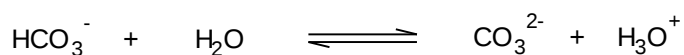


$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_a + \log C_b) = 7 + 1/2 (3,8 + \log 0,1) = 8,4$$

(f)) NaHCO_3 0,2 M (H_2CO_3 : $\text{pK}_{a2} = 6,4$, $\text{pK}_{a1} = 10,3$).

L'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 est totalement dissocié dans l'eau en Na^+ et HCO_3^- . L'échelle de prédominance des espèces montre que l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) est un ampholyte car il se comporte à la fois comme un acide ($\text{pK}_{a1} = 10,3$) et comme une base ($\text{pK}_{a2} = 6,4$).

NaHCO_3 0,2 M (H_2CO_3 : $\text{pK}_{a2} = 6,4$, $\text{pK}_{a1} = 10,3$).



La formule de calcul du pH est donc celle d'un ampholyte :

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 1/2 (10,3 + 6,4) = 8,35$$

(2) Trois solutions ont le même pH :

- La première est une solution d'acide chlorhydrique à $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L.
- La seconde est une solution d'acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) de $\text{pK}_a = 4,8$.
- La troisième est une solution d'acide formique (HCO_2H) à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

On demande de calculer :

- (a) La concentration de l'acide acétique.
- (b) Le pK_a du couple $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$.

Corrigé :

(a) Les trois solutions ont le même pH. La solution d'acide fort fournit la valeur du pH commun aux trois solutions : $\text{pH} = -\log C_a = -\log(2 \cdot 10^{-3}) = 2,7$ ($C_a = 2 \cdot 10^{-3} > 10^{-6,5}$)
 CH_3COOH est un acide faible de $\text{pK}_a = 4,8$

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

$$\text{pK}_a - 2\text{pH} = \log C = -0,6$$

$$C = 0,25$$

(b) De même dans le cas de l'acide formique, qui est un acide faible :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C) = 0,27$$

$$\text{pK}_a = 2\text{pH} + \log C = 5,4 + \log 2,5 \cdot 10^{-2} = 3,8$$

Exercice 2 :

(1) Quels sont les pH des solutions obtenues par mélange de volumes égaux des solutions 0,2 M suivantes :

(a) $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$ $\text{pK}_a(\text{HClO}_4) = -9,9$; $\text{pK}_a(\text{HCl}) = -3,7$.

(b) $\text{HCOOH} + \text{KCl}$ $\text{pK}_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$.

(c) $\text{KOH} + \text{NH}_3$ $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

(d) $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Corrigé :

(a) Après mélange, la concentration finale de chacun des composés est égale à 0,1M. Ces deux acides forts (HClO_4 et HCl avec $\text{pK}_a < 0$) sont totalement solvatés dans l'eau. Il s'agit d'un mélange de deux acides forts. Le pH de la solution est calculé à l'aide de la formule : $\text{pH} = -\log(\text{CHClO}_4 + \text{CHCl}) = -\log(0,1 + 0,1) = 0,7$.

(b) L'acide formique HCOOH se comporte comme acide faible ($pK_a - pC_a = 2,8 > 2$) et KCl est un sel neutre. Par conséquent, seul HCOOH acide faiblement dissocié fixe le pH :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a) = \frac{1}{2} (3,8 - \log 0,1) = 2,4$$

(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 $C_b = 0,1M$:
 $pH = 14 + \log C_b = 13$

(d) La solution contient un mélange équimolaire d'acide faible (NH₄⁺) et de sa base conjuguée (NH₃). C'est un mélange tampon :
 $pH = pK_a + \log (NH_3)/(NH_4^+)$

(2) Quels sont les pH des mélanges suivants :

(a) Mélange de 20 mL HCl 0,5 mol/l avec 60 mL CH₃COOH 0,05 mol/L

(b) Mélange de 20 mL de HCl 0,5 mol/l avec 9 ml de NaOH 1 mol/L

Corrigé :

(a) On calcule le pH en négligeant l'acide faible. Cette approximation, n'est justifiée que si l'apport d'ions hydronium par l'acide faible est négligeable par rapport à celui fourni par l'acide fort. (c.à.d. si l'acide fort est assez concentré et si l'acide faible possède une constante d'acidité et une concentration assez faibles).

$$[H_3O^+]_{mélange} = \frac{[H_3O^+]_{HCl} + [V]_{HCl}}{[V]_{HCl} + [V]_{CH_3CO_2H}} = \frac{0,5 \cdot 0,02}{0,02 + 0,06} = 0,125 \text{ mol/l}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]_{mélange} = -\log 0,125 = 0,9$$

Vérification approximative :

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3CO_2H]}$$

$$[H_3O^+]_{CH_3CO_2H} = \sqrt{K_a [CH_3CO_2H]} = 7,71 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ négligeable}$$

$$\text{b) } n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 0,5 \times 0,02 = 0,01 \text{ mol de HCl}$$

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 1 \times 0,009 = 0,009 \text{ mol de NaOH}$$

L'acide HCl étant en excès : $(n_{\text{HCl}})_{\text{excès}} = 0,01 - 0,009 = 0,001 \text{ mol de HCl}$ qui n'ont pas été neutralisés. Volume total de la solution = 29 mL La nouvelle concentration en ions H_3O^+ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n}{V} = \frac{0.001}{0.029} = 0.0345 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.46$$

Sommaire

Introduction générale.....	1
Tamponnement chimique	2
Régulation du pH pulmonaire	4
Régulation du pH rénale.....	4
II. Rappel des propriétés intrinsèques des solvants	6
I.1- Définition : Les solvants :	6
II.2- Polarité :	6
II.3- Polarisabilité :	7
II.4- Liaisons de Van der Waals	7
II.4.1- Interaction de Keesom : Interaction entre deux dipôles permanents	7
II.4.2- Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Interaction de Debye) ..	8
II.4.3- Interaction entre deux dipôles instantanés (Interaction de London) (forces de "dispersion").....	9
II.5 - La liaison Hydrogène.....	13
I.6- Les interactions ion-dipôle.....	14
III. Équilibre en solution	19
III.1- Définition : Réfléchissons autour de la réaction I.1 qui se déroule à 100 °C.....	19
III.2- La constante d'équilibre en fonction des pressions partielles :	21
III.3- Combinaison des constantes d'équilibre	22
III.4- Effet de la température sur la constante d'équilibre :	22
III.5- principe de Le Chatelier	23
IV- Les théories des acides et les bases.....	26
IV.1- la théorie d'Arrhenius:	26
IV.1.1- Les acides au sens Arrhenius:.....	26
IV.1.2- Les bases d'Arrhenius:.....	27
IV.2- la théorie de Bronsted-Lowry:	28
IV.2.1- Les acides de Bronsted-Lowry:	28
IV.2.1- les bases de Bronsted-Lowry:.....	28
IV.3- Théorie de Lewis.....	28
V- Les solutions aqueuses acides et basiques	34
V.1- Notion de Couple acide-base conjuguée.	34

V.2- Dissociation des acides et des bases :	35
V.2.1- Dissociation des Acides forts :	35
V.2.2 - Dissociation des Acides faibles :	36
V.2.3- Dissociation des Bases fortes :	36
V.2.4 - Dissociation des Bases faibles :	36
V.3- Force relative des couples acido-bases.....	36
V.3.1- L'équilibre de dissociation de l'eau.....	37
V.3.2- Constante de dissociation K_a et potentiel de dissociation pK_a des acides	38
V.3.3 - Classification des acides et des bases	38
V.3.4- Diagrammes de prédominance.....	39
V.3.5- Définition du pH d'une solution aqueuse.	40
Échelle de pH :	41
V.3.5.6 Dissociation des acides faibles	47
V.3.5.7. Coefficient de dissociation des acides faibles	48
V.3.5.9 pH des solutions de bases faibles.....	49
V.3.5.10 pH des solutions d'acides faibles	50
V.4 Acides polyprotiques et bases polyvalentes.....	50
V.5 Résumé du calcul du pH	51
VI- Les solutions salines	53
VI.1- Mise en solution d'un sel d'acide fort et de base forte	53
VI.2- Mise en solution d'un sel d'acide fort et de base faible.....	53
VI.3- Mise en solution d'un sel d'acide faible et de base forte	54
VI.4- Mise en solution d'un sel d'acide faible et de base faible.....	55
VII- pH Polyacide et leurs sels.....	56
VII.1- Généralités	56
VII.2- PH d'une solution d'ampholyte	57
VII.3- pH d'une solution d'un sel de diacide	58
VII.4- pH d'une solution aqueuse d'acide aminé	59
VIII- Les solutions tampons.....	62
VIII.1- Généralités.....	62
VIII.1- L'équation Henderson-Hasselbach.....	64
VIII- Titrage acidimétrique.....	66
VIII.1- Introduction.....	66

VIII.2- Titration par suivi pH-métrique d'un acide ou d'une base.....	68
VIII.2.1- Le titrage acide fort-base fort	68
VIII.2- Le titrage acide faible-base forte.....	70
VIII.3- Titration d'une base forte par un acide fort	71
VIII.4- Titration d'une base faible par un acide fort	72
VIII.5- Titration d'un acide poly-protonique.....	74
VIII.6- Titration de l'acide carbonique par une base forte	75
VIII.7- Diagramme de distribution d'un acide polyprotique	76