

**Chapitre 17 : Force des acides et des bases (suite).**

**V. Solutions neutre, acide et basique (suite) . 1. Valeurs du pH :**

• Solution **acide** :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 > [\text{HO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 > K_e$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > K_e^{1/2}$$

$$\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > \log(K_e^{1/2}) \quad \log x \rightarrow \text{fonction croissante}$$

$$\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > \frac{1}{2} \log(K_e) \quad \log x^n = n \times \log x$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} < -\frac{1}{2} \log(K_e)$$

$$\text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

$$\text{pH} < 7 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

• Solution **basique** :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} < [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

$$\text{pH} > 1/2.\text{p}K_e$$

$$\text{pH} > 7 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

**2. pH d'une solution d'acide fort de concentration apportée  $C_{\text{AH}}$ :-**

	$\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$			$\text{A}^-(\text{aq}) +$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
El (mol)	$n_a$	excès	0	0	0
En cours de trans (mol)	$n_a - x$	excès	x	x	x
EF (mol)	$n_a - x_m$	excès	$x_m$	$x_m$	$x_m$
	0		$n_a$	$n_a$	$n_a$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}} = n_a$$

$$\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}}{V} = \frac{n_a}{V}$$

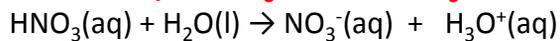
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C_{\text{AH}}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = -\log C_{\text{AH}}$$

$$\text{pH} = -\log C_{\text{AH}}$$

**Acides forts à connaître :**

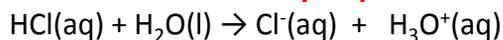
**Acide nitrique  $\text{HNO}_3$  : soluté  $\text{HNO}_3$**



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C_{\text{HNO}_3}$$

$$[\text{HNO}_3]_{\text{eq}} = 0$$

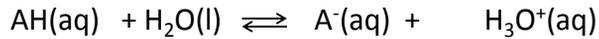
**Solution d'acide chlorhydrique: soluté HCl**



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C_{\text{HCl}}$$

$$[\text{HCl}]_{\text{eq}} = 0$$

3. pH d'une solution d'acide faible de concentration apportée  $C_{AH}$  :



EF(mol)	$n_a - x_f$	excès	$x_f$	$x_f$
---------	-------------	-------	-------	-------

Réaction limitée :  $x_f < x_m$

$$n(H_3O^+)_{eq} < n_a$$

$$\frac{n(H_3O^+)_{eq}}{V} < \frac{n_a}{V}$$

$$[H_3O^+]_{eq} < C_{AH}$$

$\log [H_3O^+]_{eq} < \log C_{AH}$  fonction  $f(x)=\log(x)$  : croissante

$-\log [H_3O^+]_{eq} > -\log C_{AH}$  fonction  $f(x)=-x$  : décroissante

$$\mathbf{pH > -\log C_{AH}}$$

**Solution d'acide éthanöique : acide faible**

4. pH d'une solution de base forte de concentration apportée  $C_{base}$  :-



El(mol)	$n_a$	excès	0	0
En cours de trans (mol)	$n_a - x$	excès	$x$	$x$
EF (mol)	$n_a - x_m$ 0	excès	$x_m$ $n_a$	$x_m$ $n_a$

$$n(HO^-)_{eq} = n_a$$

$$\frac{n(HO^-)_{eq}}{V} = \frac{n_a}{V}$$

$$[HO^-]_{eq} = C_{base}$$

$$[H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} \times C_{base}$$

$$K_e = [H_3O^+]_{eq} \times C_{base}$$

$$\log K_e = \log([H_3O^+]_{eq} \times C_{base})$$

$$\log K_e = \log[H_3O^+]_{eq} + \log C_{base}$$

$$-\log K_e = -\log[H_3O^+]_{eq} - \log C_{base}$$

$$pK_e = pH - \log C_{base}$$

$$\mathbf{pH = pK_e + \log C_{base} \quad pH = 14 + \log C_{base}}$$

**Base forte à connaître :**

**Solution d'hydroxyde de sodium (de soude) :**

**soluté NaOH**

$$[HO^-] = C_{NaOH}$$

5. pH d'une solution de base faible de concentration apportée  $C_{\text{base}}$ .



EF(mol)	$n_a - x_f$	excès	$x_f$	$x_f$
---------	-------------	-------	-------	-------

Réaction limitée :  $x_f < x_m$

**Solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  : base faible.**

$$\frac{n(\text{HO}^-)_{\text{eq}} < n_a}{V} < \frac{n_a}{V}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{eq}} < C_{\text{base}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times C_{\text{base}}$$

$$K_e < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times C_{\text{base}}$$

$$\log K_e < \log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times C_{\text{base}})$$

$$\log K_e < \log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \log C_{\text{base}}$$

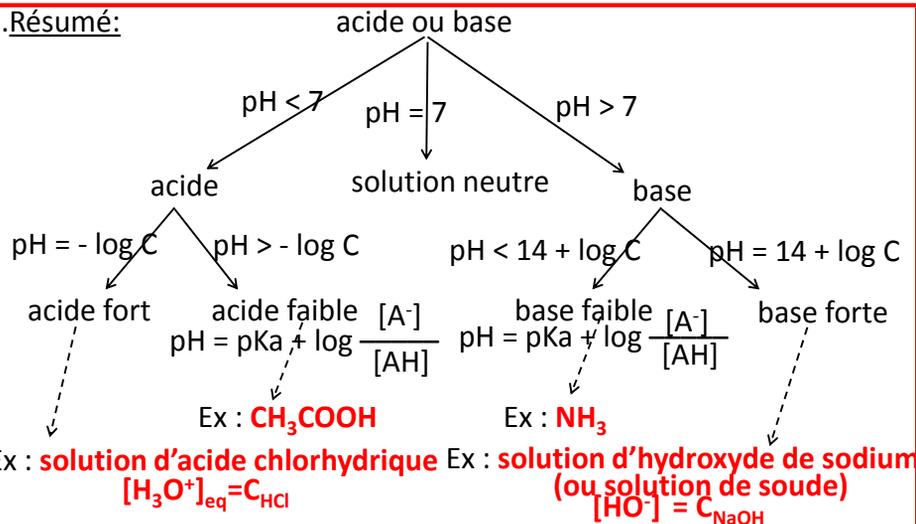
$$-\log K_e > -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} - \log C_{\text{base}}$$

$$pK_e > \text{pH} - \log C_{\text{base}}$$

$$\text{pH} < pK_e + \log C_{\text{base}}$$

$$\text{pH} < 14 + \log C_{\text{base}}$$

6. Résumé:



**Rq 1 :** Mélange de plusieurs acides faibles et/ou bases faibles en solution :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad \text{AH et } A^- : \text{un des couples acide base présents.}$$

**Rq 2 :** Quelque soit le cas étudié, la relation  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$  est toujours vraie.

**II. Diagramme de prédominance:** Une solution contenant un acide faible ou une base faible contient les espèces  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $AH$  et  $A^-$ .

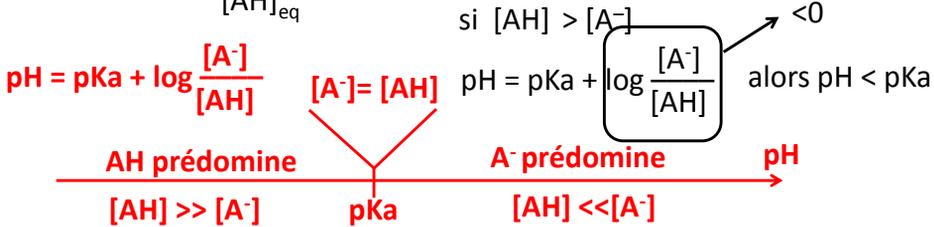
$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$  **ajout d'ions  $H_3O^+$ : pH diminue** ( $pH = -\log[H_3O^+]$ )

$\log K_a = \log \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$  **ajout d'ions  $HO^-$ :  $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-]$**   
 ajout d'ions  $HO^-$  donc  $[HO^-] \nearrow$  donc  $[H_3O^+] \searrow$  **pH augmente**

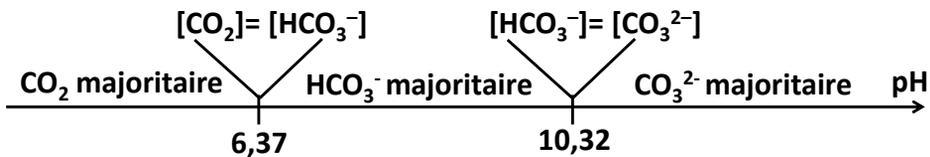
$\log K_a = \log [H_3O^+]_{eq} + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$  **Ajout  $HO^-$ : ions  $HO^-$  qui réagissent avec l'acide  $AH \rightarrow H_2O + A^-$   $[A^-] \nearrow$   $[AH] \searrow$**

$-\log K_a = -\log [H_3O^+]_{eq} - \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$  **Ajout  $H_3O^+$ : ions  $H_3O^+$  qui réagissent avec la base  $A^- \rightarrow H_2O + AH$   $[AH] \nearrow$   $[A^-] \searrow$**

$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$



Rq : Cas d'un ampholyte (ex avec  $HCO_3^-$ ):  $CO_2, H_2O / HCO_3^-$   $pK_{a1} = 6,37$   
 $HCO_3^- / CO_3^{2-}$   $pK_{a2} = 10,32$



**III. Les solutions tampons:**

1. Définition:

Solution dont la composition est telle que le **pH varie peu par ajout de petites quantités d'acide ou de base ou par dilution.**

2. Constitution:

Une solution tampon contient un couple acide  $AH$ /base  $A^-$  de concentrations voisines ; **souvent égales** et dans ce cas  **$pH = pK_a$**  :

$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$  si  $[AH] = [A^-]$  alors  $pH = pK_a$

ex: Le sang est tamponné grâce au couple  $CO_2, H_2O / HCO_3^-$

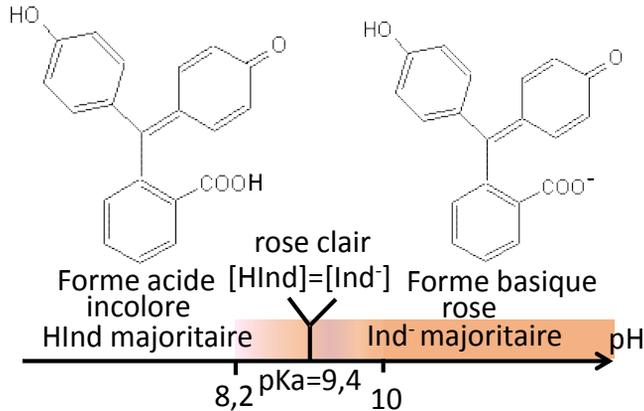
ex : On utilise des solutions tampons pour étalonner les pHmètres.

#### IV. Les indicateurs colorés acido-basiques:

##### 1. Définition :

Couple acide/base dont les formes acide et basique sont de couleurs différentes.

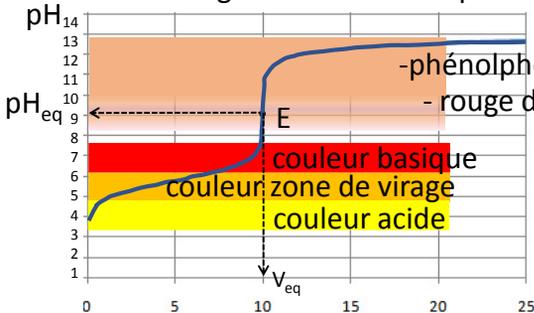
Exemple : la phénolphthaléine ( $pK_a=9,4$ )



[8,2-10] : Zone de virage de l'indicateur coloré : la couleur n'est pas constante dans cette zone.

##### 2. Titrage colorimétrique : Détermination de $V_{eq}$ :

On verse quelques gouttes d'indicateur coloré avant d'effectuer le titrage. La solution change de couleur à l'équivalence.



zone de virage

- phénolphthaléine : incolore [8,2-10] rose  
- rouge de méthyle : jaune [4,8-6,2] rouge

- Phénolphthaléine : à l'équivalence la solution passe de incolore à rose.

- Rouge de méthyle: la solution passe progressivement de la couleur jaune à orange puis rouge →  $V_{eq}$  impossible à déterminer.

- Conclusion : **Choix de l'indicateur coloré acidobasique:**

$$(pH_{eq} = 9 \in [8,2 - 10])$$

**$pH_{eq} \in$  zone de virage l'indicateur coloré acidobasique**

Rq : L'indicateur coloré est constitué d'un acide et d'une base donc il réagit avec la solution titrante, il fausse un peu  $V_{eq}$ : il ne faut utiliser que quelques gouttes (courbe  $dpH/dV$  plus précis).