

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

7.1 Définitions (pH et pOH)

acide = donneur de proton(s)
base = accepteur de proton(s)

Johannes Brønsted (Dk) et Thomas Lowry (UK)

Acide et base vont par paires « conjuguées »



Produit ionique de l'eau et pH

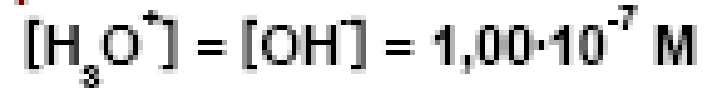


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad [\text{H}_2\text{O}] = 55,55 \text{ M} \approx \text{constante}$$

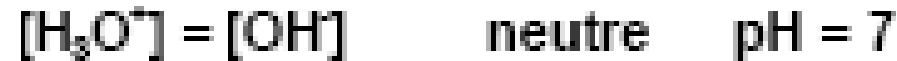
$$K_{\text{e}}(298) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

7.1 Définitions (pH et pOH)

Eau pure



Trois types de solutions



Définition du pH

$$\begin{aligned} p &= \text{opérateur « puissance »} = -\log_{10} \\ \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \end{aligned}$$

Note en toute rigueur, il faudrait utiliser l'activité a et non la concentration de H_3O^+ . Pour les solutions diluées, $a \approx []$.
Ce n'est pas forcément le cas des solutions physiologiques, comme le sang par exemple.

7.1 Définitions (pH et pOH)

Échelle de pH

Dans l'eau, l'échelle de pH va de **0 (très acide)** à **14 (très basique)**

pH < 7 : solution acide; pH > 7 solution basique; pH = 7, solution neutre

Le pOH (Søren Sørensen, Dk)

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log_{10}[\text{OH}^-] \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \text{ à } 298 \text{ K} \end{aligned}$$

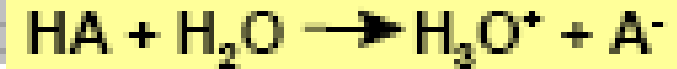
Démonstration:

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 298 K on prend $-\log_{10}$ à gauche et à droite

Exemple

$$\begin{aligned} \text{pH} = 5 : \quad [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-5} \text{ M} \\ \text{pOH} = 14 - 5 = 9, \quad [\text{OH}^-] &= 10^{-9} \text{ M} \end{aligned}$$

7.2.1 Acides forts : totalement dissociés



$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log_{10}[\text{HA}]$$

Exemples

HCl acide chlorhydrique

HNO₃ acide nitrique

H₂SO₄ acide sulfurique (1^{ère} acidité)

HNO₃ 0,001 M $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M} + 10^{-7} \text{ M} \approx 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log(10^{-3}) = 3$$

HCl 1 M $\text{pH} = 0$

Le pH d'une solution de HCl = 3,7

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.7} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Problème: quel est le pH d'une solution de $[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ M}$

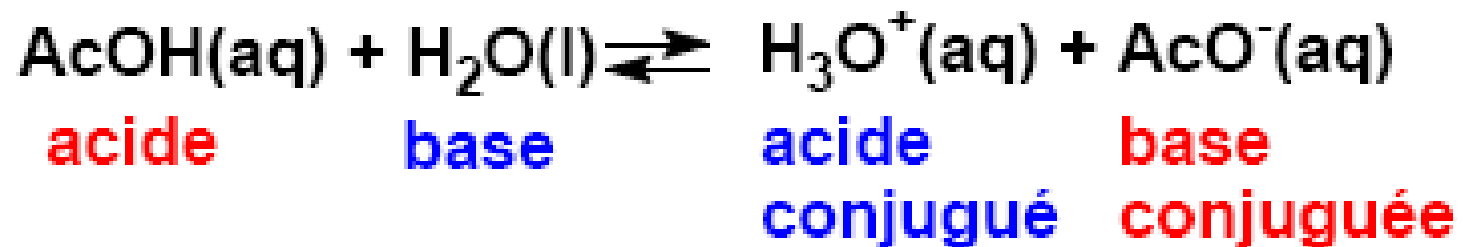
$$pK_a = -\log(5,71 \cdot 10^{-10}) = 9,24$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] = x, [\text{NH}_4^+] = 1 - x \approx 1 \text{ M}$$

$$x = (5,71 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 2,39 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,62$$

L'acide acétique



Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Quel est le pH d'une solution de AcOH 0,1 M ($pK_a = 4,76$, $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$) ?

On pose : $[H_3O^+] = [AcO^-] = x$ et $[AcOH] = 0,1 - x$

$$(0,1 - x) \cdot K_a = x^2$$

$$x^2 + K_a \cdot x - 0,1K_a = 0$$

$$x = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ M et } -1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,88$$

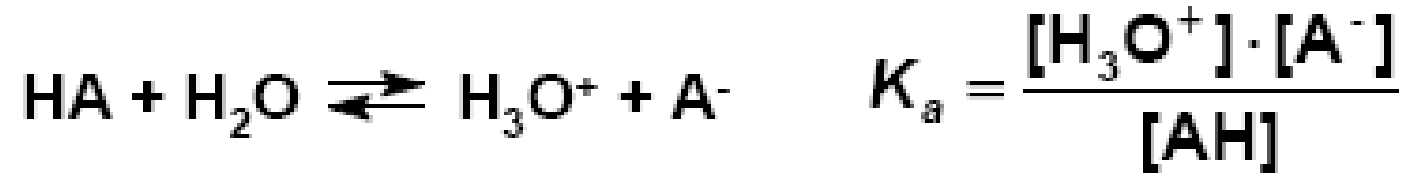
Problème

Quel est le pH d'un vinaigre contenant 5% en poids de AcOH

On admet une densité de 1; le pK_a de l'acide acétique vaut 4,76, donc $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Solution pH = 2,43

pH d'un acide faible : formule approximative générale



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \quad [\text{AH}] = [\text{AH}]_t - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{AH}]_t$$

$$K_a \cdot [\text{AH}]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$-\text{Log}K_a - \text{Log}[\text{AH}]_t = -2 \text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{p}K_a - \text{Log}[\text{AH}]_t = 2 \text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log[\text{HA}]_t)$$

valable si $\text{p}K_a > 3$ et $[\text{HA}]_t > 10^{-5} \text{ M}$

Note sur le % de dissociation

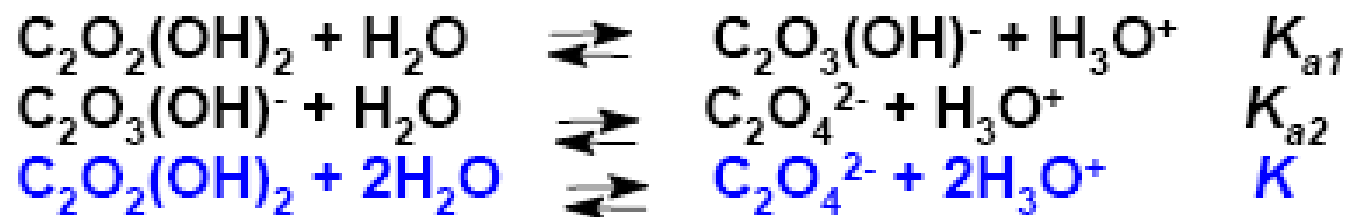
Pour un acide faible, le % de dissociation augmente avec la dilution

Exemple : l'acide acétique

$$\% = [\text{AcO}^-]/[\text{AcOH}]$$

$[\text{AcOH}]_t$	0,83 M	0,5%	pH = 2,43
	0,10 M	1,3%	pH = 2,88
	0,001 M	12,3%	pH = 3,91
	0,00001 M	71,0%	pH = 5,15
	$\rightarrow 0 \text{ M}$	$\rightarrow 100\%$	pH $\rightarrow 7$

Calcul du pH de l'acide oxalique 0,5 M



$$K = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2]} = K_{a1} \cdot K_{a2}$$

$$pK = 1,27 + 4,27 = 5,54$$

$$K = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2x, \quad [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] = 0,5 - x \approx 0,5$$

$$K = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,5} = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$$

$$8x^3 = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3 \quad x = 7,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,42 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH = -\log(1,42 \cdot 10^{-2}) = 1,85$$

7.2.3 L'acide sulfurique



acide
sulfurique

$\text{p}K_{a1} < 0$

hydrogénéno-
sulfate

base conj.



acide

$\text{p}K_{a2} = 1,92$

sulfate

base conj.

Quel est le pH d'une solution 0,1 M ?

1^{ère} dissociation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 0,1 \text{ M}$$

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

2^e dissociation :



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(0,1 + x) \cdot x}{0,1 - x} = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$x^2 + (K_{a2} + 0,1)x - 0,1 K_{a2} = 0$$

$$x = 9,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 + x = 0,1095 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 0,96$$

Si l'on avait appliqué la formule des acides forts:

$$\text{pH} = -\text{Log}_{10}(0.2) = 0,7$$

L'erreur aurait été appréciable!

7.2.4 Bases fortes

Les bases fortes sont totalement dissociées



$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log_{10}[\text{NaOH}]_t \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \end{aligned}$$

Bases fortes (dans l'eau)

Hydroxydes des métaux alcalins: NaOH (soude),
KOH (potasse)

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

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

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_i$$

$$K_a \cdot K_b = K_i$$
$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 \quad (298 \text{ K})$$

Attention: cette relation n'est valable que pour une paire d'acide/base conjugués

Cas de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

$$\text{p}K_b = 14 - 9,24 = 4,76$$

Comme pour les acides faibles : le taux de dissociation des bases faibles augmente avec la dilution

7.2.6 pH des solutions salines

a) Sel provenant d'un acide et d'une base forts



$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ ou $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ ne réagissant pas
du point de vue acide/base : **la solution est neutre**

b) Sel provenant d'un acide faible et d'une base forte

Acétate de sodium $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0,05 M



$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a = 14 - 4,76 = 9,24$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{AcOH}] = x \quad [\text{AcO}^-] = 0,05 - x \approx 0,05 \text{ M}$$

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

$$K_b = \frac{x^2}{0,05M} = 5,75 \cdot 10^{-10} \quad \text{La solution est basique}$$

$$x = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{pOH} = 5,27 \quad \text{et} \quad \text{pH} = 14 - 5,27 = 8,73$$

c) Sel provenant d'un acide fort et d'une base faible

Chlorure d'ammonium 0,1 M



$$\text{p}K_a = 9,24$$

$$K_a = 5,71 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] = x$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,1 - x \approx 0,1$$

$$K_a = \frac{x^2}{0,1} = 5,71 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$x = 7,55 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{pH} = 5,1$$

La solution est acide

d) Sel provenant d'acide et de base faibles

Le pH de la solution dépendra des valeurs relatives du pK_a de l'acide et du pK_b de la base

$K_b > K_a$	$(pK_a > pK_b)$	solution basique
$K_a > K_b$	$(pK_b > pK_a)$	solution acide

Exemples: sels d'ammonium

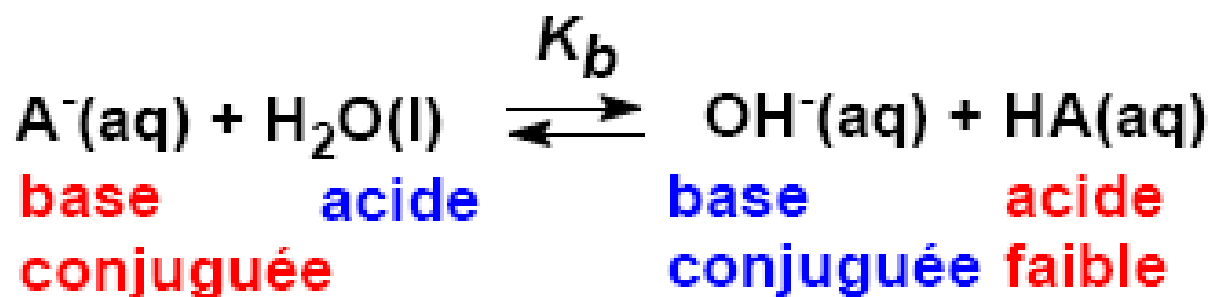
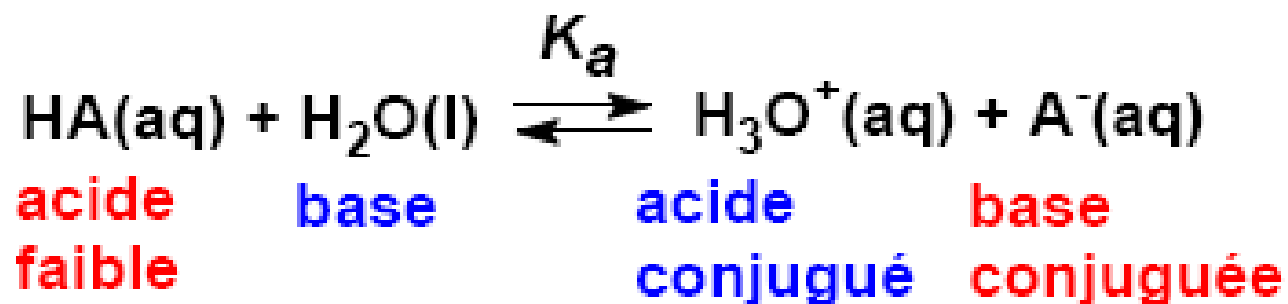
Ammonium : NH_4^+ , $pK_a = 9,24$

formiate	$pK_b = 10,25$	acide
acétate	$pK_b = 9,24$	neutre
carbonate	$pK_b = 3,67$	basique

7.3 L'effet tampon

Une solution tampon est un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée, capable de stabiliser le pH

L'équation de l'effet tampon



$$pK_a + pK_b = 14 \text{ à } 298 \text{ K}$$

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Hypothèse : (l'indice $_0$ représente les concentrations initiales)

$K_a < 10^{-3}$ et $K_b < 10^{-3}$ donc : $[HA] \approx [HA]_0$ et $[A^-] \approx [A^-]_0$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]_0}{[HA]_0} = [H_3O^+] \cdot \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

$$\log K_a = \log [H_3O^+] + \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}$$

Valable si K_a et K_b sont petits ($< 10^{-3}$) et si $0,1 < [A^-]_0/[HA]_0 < 10$

Équation de L.J. Hendersen et K.A. Hasselbalch, développée pour des prélèvements de sérum ou de plasma artériel (tampon CO_2 -bicarbonate).

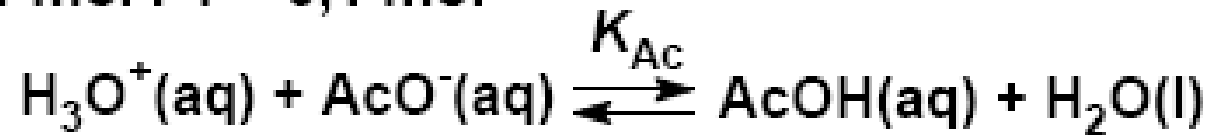
Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Exemple: tampon acétate

Solution 1 M en CH_3COOH et 0,3 M en NaCH_3COO (acétate de sodium) $\text{pH} = 4,76 + \log(0,3) = 4,76 - 0,52 = 4,24$

- Ajout de 100 ml HCl 1 M à 1 l de solution tampon :
 $0,1 \text{ l} \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,1 \text{ mol}$



$$\text{p}K_b = 9,24$$



$$\text{p}K = -14$$



$$\text{p}K_{\text{Ac}} = 9,24 - 14 = -4,76$$

$$K_{\text{Ac}} = 5,75 \cdot 10^4 \text{ (réaction « complète »)}$$

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Reste: $[\text{AcO}^-] = (0,3 - 0,1)/1,1 = 0,18 \text{ M}$

$[\text{AcOH}] = (1 + 0,1)/1,1 = 1,0 \text{ M}$

pH = $4,76 + \log(0,18) = 4,02$

- Ajout de 100 ml NaOH 1 M à 1 litre de solution tampon



Reste: $[\text{AcOH}] = (1 - 0,1)/1,1 = 0,82 \text{ M}$

$[\text{AcO}^-] = (0,3 + 0,1)/1,1 = 0,36 \text{ M}$

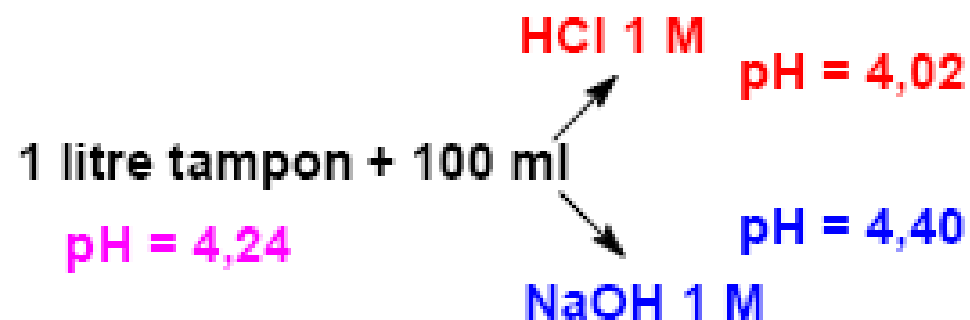
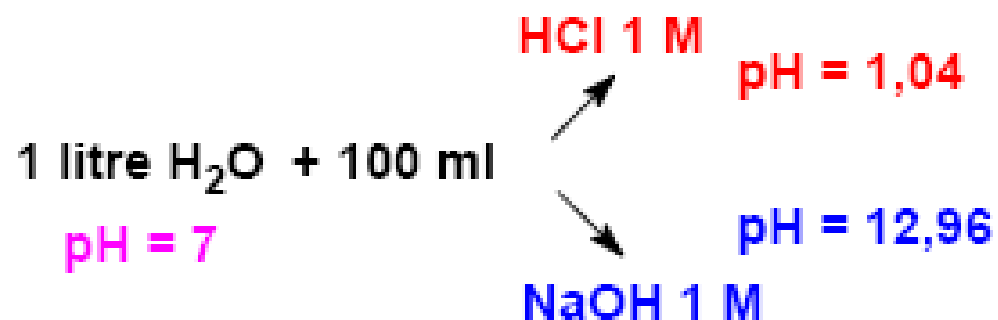
pH = $4,76 + \log(0,36/0,82) = 4,40$

- Ajout de 100 ml HCl 1 M à 1 litre d'eau neutre, le pH passe de 7 à 1,04 !!
- Ajout de 100 ml NaOH 1 M à 1 litre d'eau neutre, le pH passe de 7 à 12,96 !!

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Résumé



Activité enzymatique : pH contrôlé (carbonates/phosphates /protéines), **sang** : pH = 7,4

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

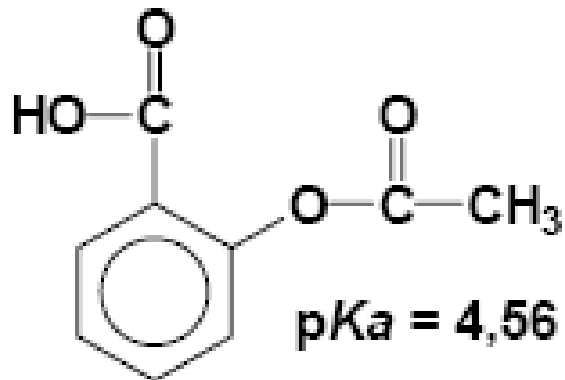
Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

pH < 7,3 : l'élimination du CO₂ des cellules devient impossible, **acidose**

pH > 7,7 : pas de transfert de CO₂ du sang aux poumons
alcalose

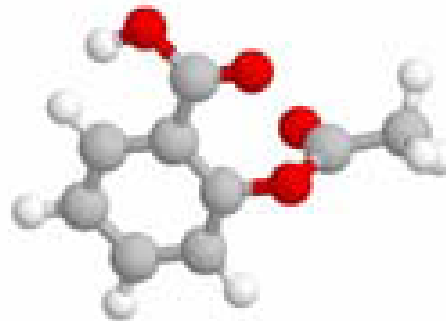
pH < 7,0 ou pH > 7,8 : **mort des cellules**

Aspirine



acide acétylsalicylique

Le médicament contient souvent un tampon pour protéger l'estomac de l'acidité produite



7.4 Titrages

7.4.1 Définitions

Un titrage permet de déterminer la quantité d'acide (de base) d'une solution en la faisant réagir avec une base forte (un acide fort) pour donner de l'eau et le sel correspondant. Il permet aussi de déterminer les pK_a (pK_b).

Acide + base \rightleftharpoons eau + sel



Le **point d'équivalence (PE)** correspond à la neutralisation complète de l'acide (de la base).

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

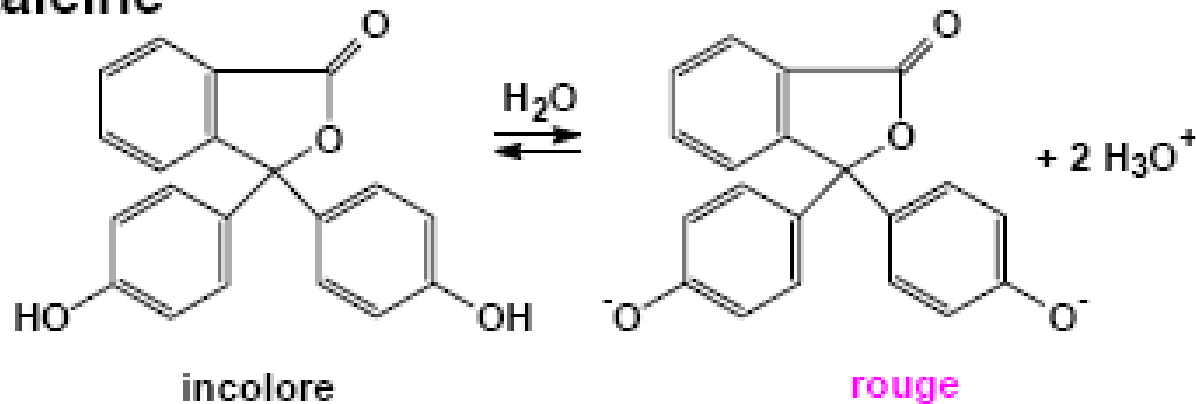
Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Le PE peut être mis en évidence par un indicateur coloré :
indicateur = acide faible dont la base conjuguée présente
une couleur différente



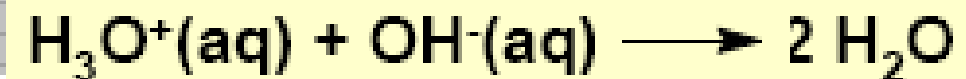
L'indicateur est caractérisé par un **intervalle de virage**
= domaine de pH dans lequel le changement de couleur
se produit.

Phénolphtaléine



pH de virage : 8,2 à 10

7.4.2 Titrage d' un monoacide



Exemples pratiques

Acide fort

50 ml de HCl 0,100 M (5 mmol) sont titrés par NaOH 0,100 M

Calcul du pH après les ajouts suivants :

20 ml $20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,00 \text{ mmol OH}^-$
 $5,00 - 2,00 = 3,00 \text{ mmol H}_3\text{O}^+$
volume = $50 + 20 = 70 \text{ ml}$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,00/70 = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
pH = $-\log_{10}(4,3 \cdot 10^{-2}) = 1,37$

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

50 ml $50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 5,00 \text{ mmol OH}^-$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$, **pH = 7,00**

70 ml $70 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 7,00 \text{ mmol OH}^-$

$7,00 - 5,00 = 2,00 \text{ mmol OH}^-$

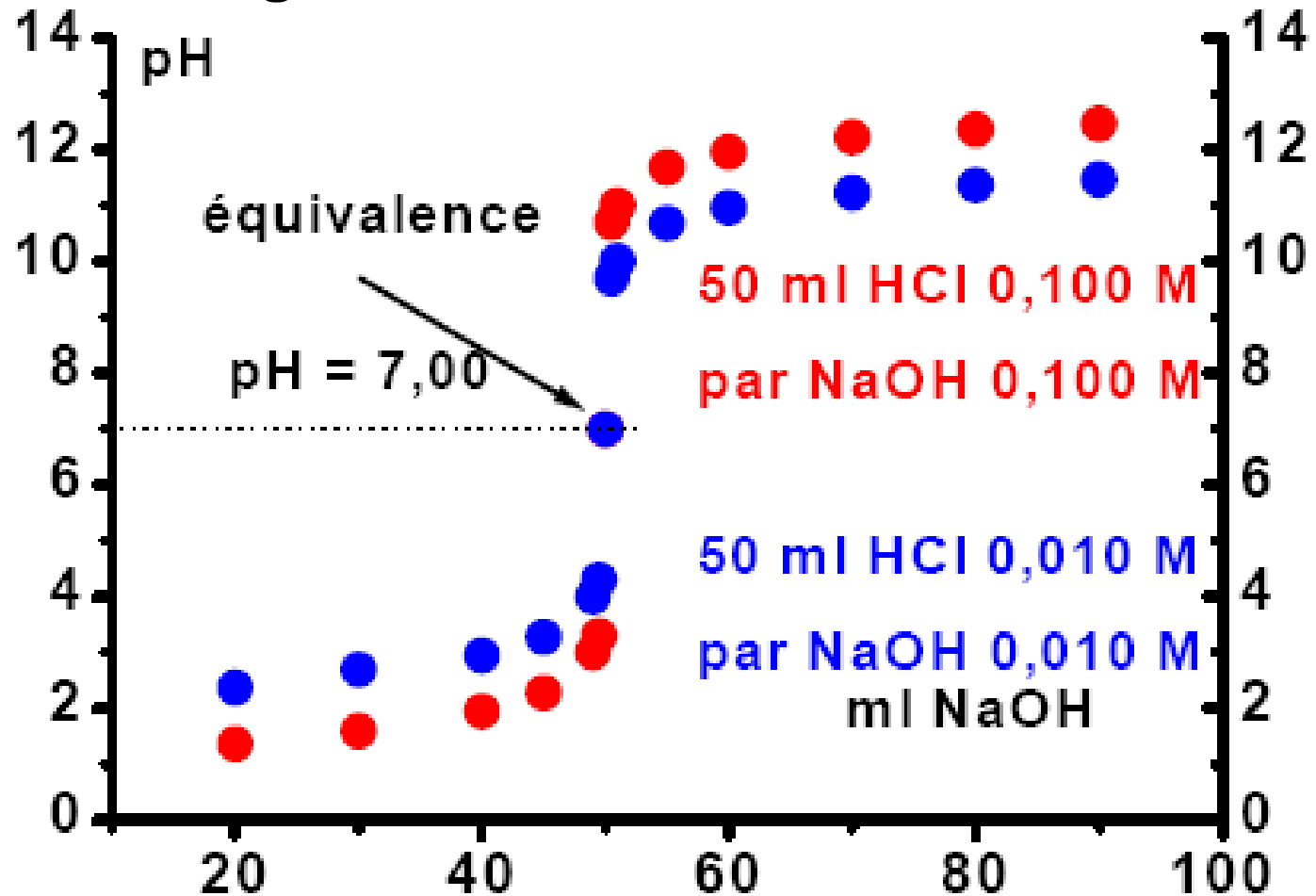
$[\text{OH}^-] = 2,00/120 = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$\text{pOH} = -\log_{10}(1,67 \cdot 10^{-2}) = 1,78$

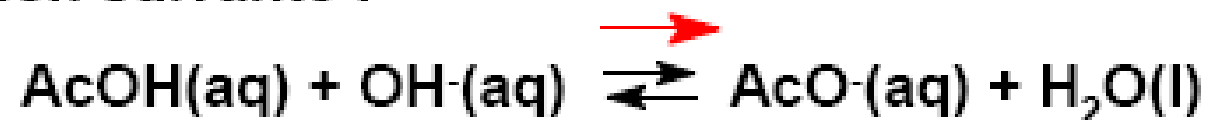
pH = 14 - 1,78 = 12,22

La courbe de titrage (pH en fonction du volume de titrant ajouté) : **forme en S et effet de la dilution !**

7.4.2 Titrage d'un mono-acide



Pour démontrer le déplacement d'équilibre, utilisons l'équation suivante :



$$K = \frac{[\text{AcO}^{\cdot}]}{[\text{AcOH}] \cdot [\text{OH}^{\cdot}]} = \frac{1}{K_b}$$

Donc: $\text{p}K = -\text{p}K_b = -(14 - \text{p}K_a) = -9,24$

$$K = 1,74 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}$$

L'équilibre est « complètement » déplacé à droite

Calcul du pH en fonction des ajouts de NaOH

- pH de départ : $2,88 = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - (-1))$.

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Calcul du pH après les ajouts suivants :

25 ml

2,5 mmol OH⁻

$n(\text{AcO}^-) \approx n(\text{OH}^-) \text{ ajoutées} = 2,5$

$[\text{AcO}^-] \approx 2,5/75 = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$n(\text{AcOH}) \approx 5,0 - 2,5 = 2,5$

$[\text{AcOH}] \approx 2,5/75 = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

identiques!

Note 1 On néglige la dissociation de AcOH et la réaction de AcO⁻ avec l'eau

Note 2

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

pH = pKa = 4,76
demi équivalence

50 ml

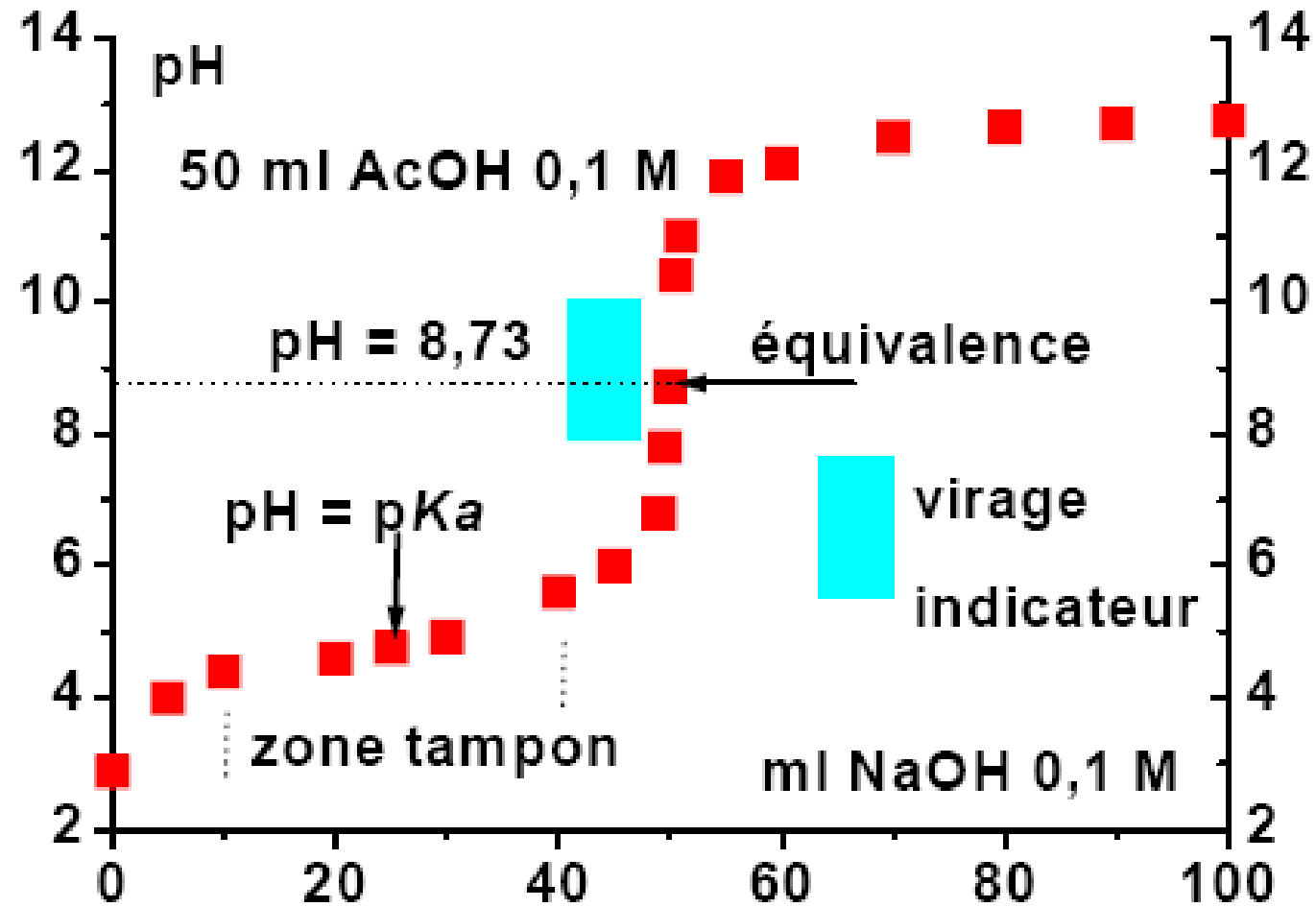
$[\text{AcO}^-] = 5,0/100 = 0,05 \text{ M}$

→

pH = 8,73

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



Son pH au 1er point d'équivalence ?

Hydrogénocarbonate = ampholyte (base et acide), donc :
pH = pH d'une solution de NaHCO_3

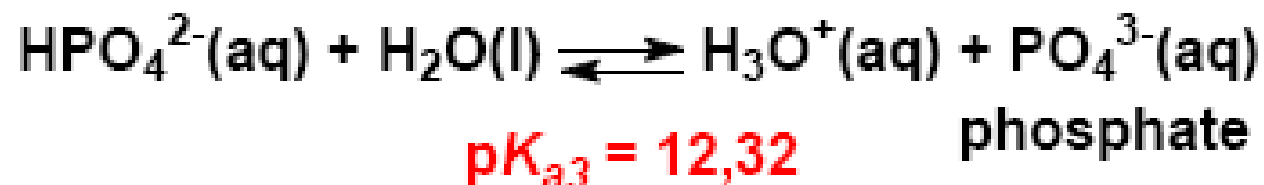
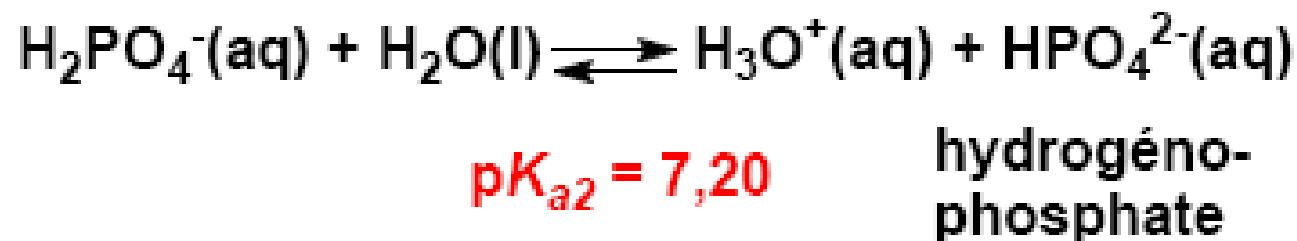
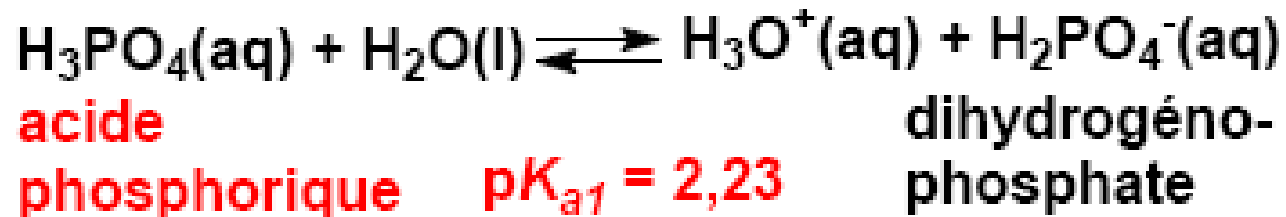
$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

si $[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_{\text{totale}}$



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6,35 + 10,33) = 8,34$$

Acide phosphorique



Comment calculer la concentration des espèces dans H_3PO_4 0,1 M ?

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Il faut tenir compte :

- des trois équilibres de dissociation

- de l'auto protonation de l'eau



- de la conservation de la masse

$$0,1 \text{ M} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

- de l'électroneutralité

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

6 équations et 6 inconnues : le problème peut être résolu

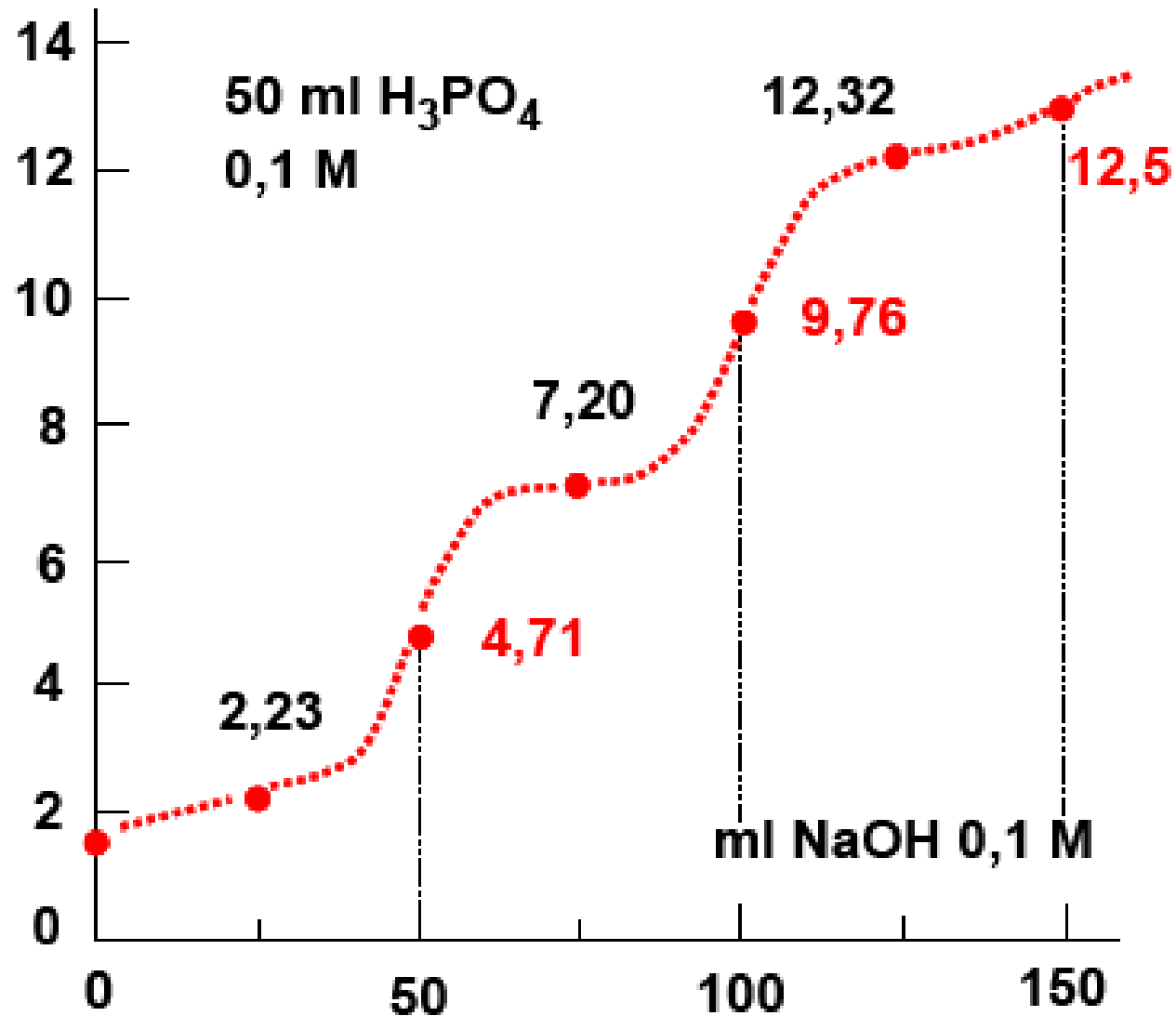
Il est cependant possible de simplifier la résolution en constatant que les $\text{p}K_a$ ont des valeurs bien séparées

$$\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} < \text{p}K_{a3} < \text{p}K_i$$

2,23 7,20, 12,32 14,00

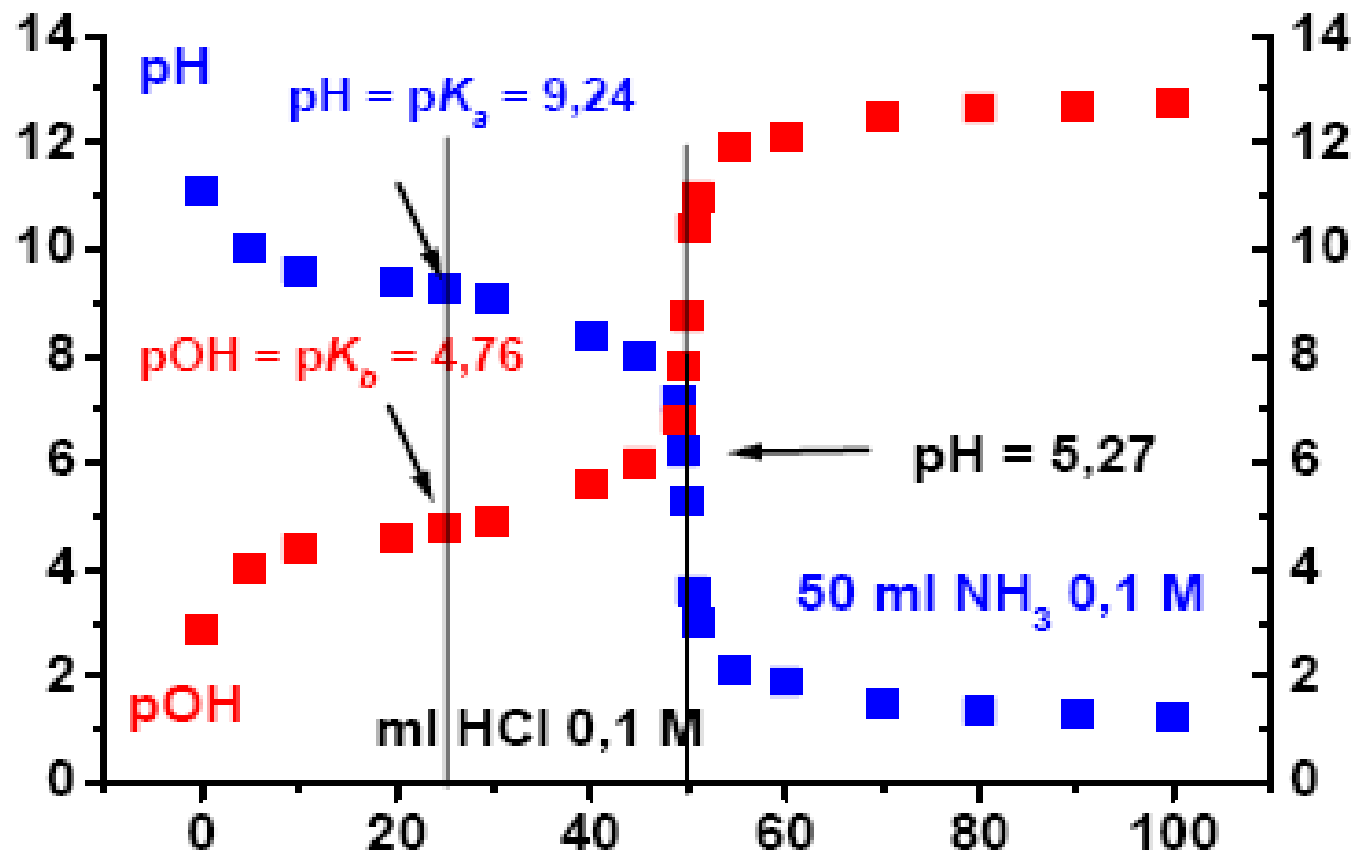
Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)



7.4.3 Titrage d'une monobase par un acide fort

Image miroir du titrage d'un acide par une base forte



7.4 Récapitulation

ACIDES - BASES

Produit ionique de l'eau

$$K_i(298) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

Opérateur puissance

$$p = \text{opérateur puissance} = -\log_{10}$$

pH et pOH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pOH} &= -\log_{10}[\text{OH}^-] \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \text{ à } 298 \text{ K} \end{aligned}$$

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

pK_a et pK_b

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad pK_b = -\log_{10} K_b$$
$$pK_a + pK_b = 14 \text{ à } 298 \text{ K}$$

pH d'une solution d'acide faible

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \log[HA]_0)$$

Équation valable pour un sel de **base faible/acide fort**

Remplacer $[HA]_0$ par $[sel]_0$

pOH d'une solution de base faible

$$pOH \approx \frac{1}{2}(pK_b - \log[B]_0)$$

Équation valable pour un sel de **base forte/acide faible**

Remplacer $[B]_0$ par $[sel]_0$

Chap.7. Les réactions de transferts de protons

Aspects quantitatifs (chimie des solutions)

Tampons

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{HA}]_0}$$

si $\text{p}K_a$ et $\text{p}K_b > 3$ et
si $0,1 < [\text{A}^-]_0/[\text{HA}]_0 < 10$

Titration d'un monoacide faible

demi équivalence :
 $\text{pH} = \text{p}K_a$

point d'équivalence :
 $\text{pH} = \text{pH}$ solution du sel

Titration d'un diacide faible

demi équivalence :
 $\text{pH} = \text{p}K_a$

équivalence :
 $\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$
(pH d'un ampholyte)

Titration de bases faibles

Mêmes formules que pour les acides en remplaçant
pH par pOH et $\text{p}K_a$ par $\text{p}K_b$