

pH et équilibre acido-basique

Solène Querellou-Lefranc
MCU-PH Biophysique

Plan du cours

- A. Rappels
- B. Définition, mesure du pH
- C. Courbes de titration
- D. Effets tampon (tampons ouverts et fermés)
- E. Application au diagramme de Davenport
- F. Potentiel électrochimique

A. Rappels sur les solutions

Solution: tout mélange homogène en phase condensée, liquide ou solide

Solution = une seule phase

Solvants et solutés (corps dissous)

A. Rappels sur les solutions

Expression de la quantité de soluté Expression des autres constituants de la solution	Nb moles	Nb osmoles	Nb équivalents	Masse
Nb moles de tous les constituants (soluté compris)	Fraction molaire	/	/	/
Volume solution	Concentration molaire (mol/L)	Concentration osmolaire	Concentration équivalente	Concentration massique
Masse solvant	Concentration molale (mol/kg solvant)	Concentration osmolale	Concentration équivalente	Concentration massique (g/kg)

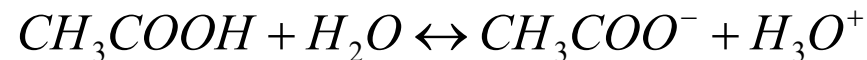
A. Rappels sur les solutions

Electrolytes: substances permettant le passage de courant électrique

- Electrolytes forts: dissociation totale dans l'eau



- Electrolytes faibles: dissociation partielle



$$\alpha = \frac{\text{Nombre de molécules dissociées}}{\text{Nombre total initial de molécules introduites dans le solvant}}$$

A. Rappels sur les solutions

Acide acétique



Etat initial	C			
Etat final	C(1- α)	Excès	C α	C α

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$K = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

K constante d'ionisation

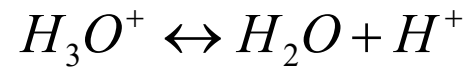
$\alpha = 0$: dissociation.nulle

$0 < \alpha < 1$: dissociation.partielle

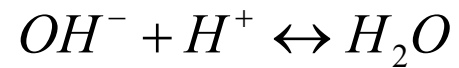
$\alpha = 1$: dissociation.totale

B. Notion de pH

B.1. Dissociation de l'eau



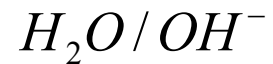
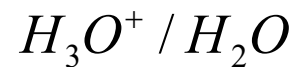
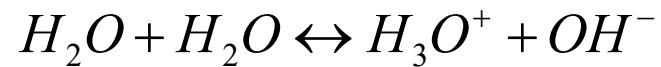
Couple H_3O^+/H_2O



Couple H_2O/OH^-

B.1. Produit ionique de l'eau

La présence dans l'eau d'ions H_3O^+ et OH^- résulte de son ionisation partielle (équivalent réaction acide – base)



B.1. Produit ionique de l'eau

La constante thermodynamique de l'équilibre précédent notée K_e est appelé *produit ionique de l'eau*

$$pK_e = -\log K_e$$

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

$$K_e = 10^{-pK_e}$$

Température (° C)	0	25	50	80
K_e	$0,12 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$25 \cdot 10^{-14}$
pKe	14,9	14	13,3	12,6

K_e constante sans dimension, croissant avec T°

B.1. Remarque

- Neutralité acide base d'une solution:
 - $(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}$ à $23^\circ C$

- Électroneutralité d'une solution:

$$\sum (A^-) + (OH^-) = \sum (C^+) + (H^+)$$

Tous les anions

Tous les cations

B.2 Définition du pH

- Expression du degré d'acidité ou basicité d'une solution
- → (H^+) (concentrations très faibles)
- → pH (notion introduite par Sørensen)
-

B.2 Définition du pH

L'**activité** des ions H^+ est exprimée en équivalent-gramme par litre:

$$pH = -\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

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

Tant que les **concentrations sont faibles** ($(H^+) < 10^{-2} \text{ M}$), on peut confondre **activité et concentration**:

Activité égale à concentration
multipliée par un coefficient d'activité

$$[a] = \gamma(a)$$

$$pH = -\log(H^+)$$

$$(H^+) = 10^{-pH}$$

B.2 Définition du pH

H ⁺	10 ⁻²	10 ⁻⁷	10 ⁻¹¹
pH	2	7	11

pH = 7 eau pure

pH < 7 milieu acide ($[H^+] > 10^{-7}$)

pH > 7 milieu basique ($[H^+] < 10^{-7}$)

Les limites habituelles du pH se situent en général de 0 à 14 mais il est possible d'aller au-delà si les activités deviennent plus grandes

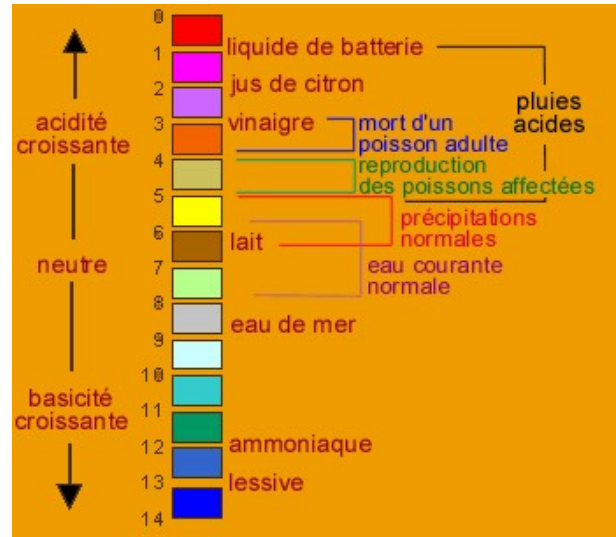
B.3 Définition pOH

$$pOH = -\log[OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$pK_e = -\log K_e$$

$$pH + pOH = pK_e = 14$$



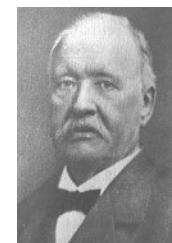
NB: à température ordinaire (NB: à 100° C, neutralité 6,12)

L'échelle de pH (et de pOH) s'étend de -1 à 15.
Les mesures sont difficiles aux extrémités de l'échelle.

B.4. Définitions: Acide- Base

- Substances dont la présence modifie le pH du milieu auquel ils sont ajoutés
- Ajouter un acide $\rightarrow \uparrow (\text{H}^+) \rightarrow \downarrow \text{pH}$
- Ajouter une base $\rightarrow \downarrow (\text{H}^+) \rightarrow \uparrow \text{pH}$

B.4. Définitions



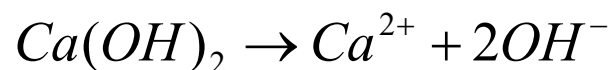
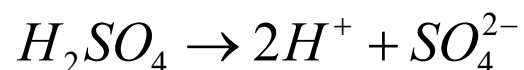
Svante August Arrhenius physicien et chimiste suédois (1859-1927)

Prix nobel 1903

Théorie d'Arrhénius

→ un **acide** est une substance qui libère des ions H^+ en solution aqueuse

→ une **base** est une substance qui libère des ions OH^- en solution aqueuse



B.4. Définitions



- Johannes Nicolaus Bronsted (1849-1947) chimiste danois
- Acides et bases selon **Brønsted et Lowry** (1923)
- Un acide est une espèce chimique (soit ionique ou moléculaire) susceptible de **céder** un ou plusieurs protons **H⁺**
- → monoacide: 1 seul proton
 HCl, HNO_3, CH_3COOH
- → polyacide: plusieurs protons
 $H_2SO_4, [H_2O, CO_2]$

B.4. Définitions



- Une base est une espèce chimique, ionique ou moléculaire, susceptible de **capter** un ou plusieurs protons H^+
- → monobase: 1 seul proton $NaOH, KOH$
- → polybase: plusieurs protons $Ca(OH)_2$

B.4. Définitions



Acides et bases selon Brønsted et Lowry (1923)

moléculaire $AH \leftrightarrow A^- + H^+$

Acide

cationique $BH^+ \leftrightarrow B + H^+$

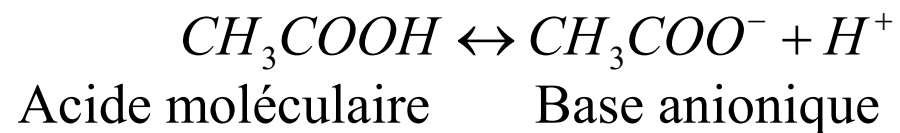
Couple acide base conjugué
AH/A⁻ et BH⁺/B

B.4. Définitions



Acides et bases selon Brønsted et Lowry (1923)

•



Acide cationique Base moléculaire

B.4. Définitions



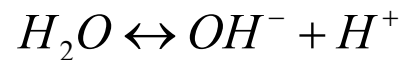
Acide Base



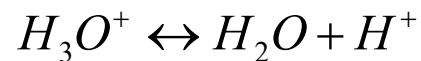
Couple Ammonium/Ammoniaque



Couple acide chlorhydrique/ ion Chlore



Couple Eau/ ion hydroxyle



Couple ion Hydronium/Eau



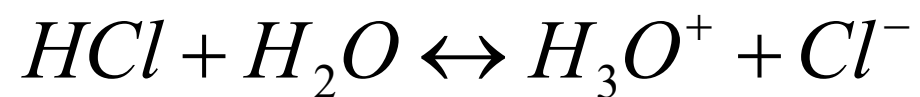
Acide- Base conjugués

Couple Acide lactique/Lactate

B.4. Définitions

Une réaction acide-base fait intervenir 2 couples acide-base.

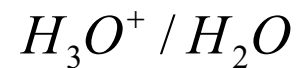
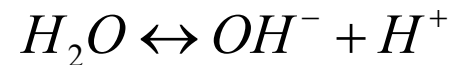
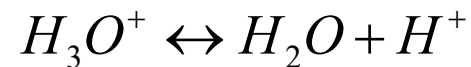
par exemple:



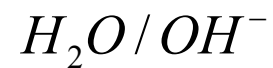
B.4. Ampholyte ou corps amphotère

Corps qui possèdent à la fois des fonctions acide ou basique selon le couple formé

H₂O	Ampholyte
-----------------------	------------------



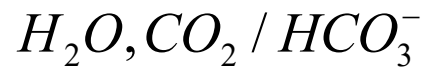
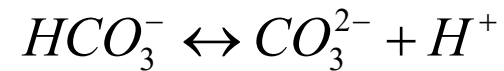
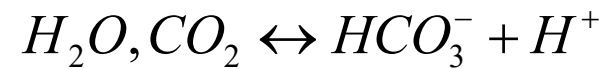
Acide/base



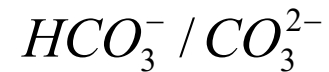
Acide/base

B.4. Ampholyte ou corps amphotère

HCO_3^- Ampholyte



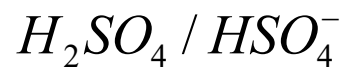
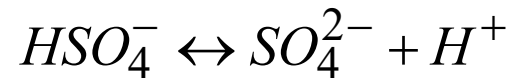
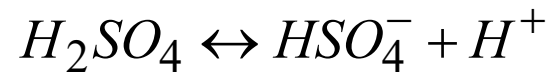
Acide/base



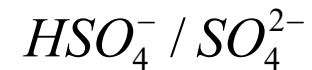
Acide/base

B.4. Ampholyte ou corps amphotère

HSO_4^- Ampholyte



Acide/base



Acide/base

B.5.1. Définitions: acides et bases forts

- Acide ou base fort: dissociation dans l'eau complète (sans constante de dissociation K)
- Acide ou base faible: dissociation incomplète (avec constante de dissociation, et équilibre entre les 2 formes)

B.5.2. pKa d'un couple acide base

- **Acide faible**: dissociation incomplète
 - Nécessiter de définir force de la solution **Ka** (constante d'acidité ou d'ionisation)



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

Ka ne dépend que de la T°

$$pKa = -\log Ka$$

$$Ka = 10^{-pKa}$$

$$pKa + pKb = 14$$

B.5.2. pH et pKa

Pour tout couple acide-base A/B, la réaction d'ionisation s'écrit:



La constante d'acidité K_a s'écrit:

$$K_a = \frac{[B_a] * [H_3O^+]}{[A_c]}$$

On obtient:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[A_c]}{[B_a]}$$

B.5.2. pH et pKa

En prenant les logarithmes:

$$\log[H_3O^+] = \log Ka \frac{[A_c]}{[B_a]}$$

soit

$$\log[H_3O^+] = \log Ka + \log \frac{[A_c]}{[B_a]}$$

* (-1)

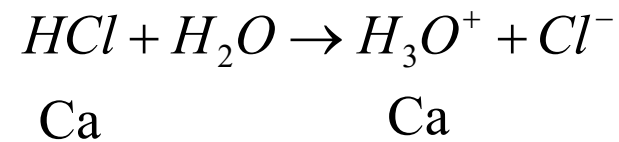
$$pH = pKa + \log \frac{[B_a]}{[A_c]}$$

Acide	Base conjuguée	force	pKa	Ka
CCl ₃ COOH	CCl ₃ COO ⁻	+++	0.7	0.2
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	++	6.35	10 ⁻⁷
NH ₄ ⁺	NH ₃	(+)	9.20	10 ⁻⁹

B.5.3. pH solution acide fort

- Acides totalement dissociés $\alpha = 1$

- Ex:

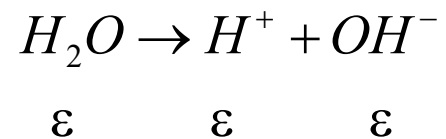
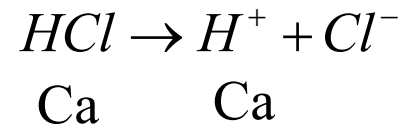


Ca: concentration de l'acide

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

Ne tient pas compte dans ce cas de la dissociation de l'eau

B.5.3. pH solution acide fort



Effet de la dissociation de l'eau

$$[H_3O^+] * [OH^-] = Ke$$

$$[Ca + \varepsilon] * [\varepsilon] = Ke$$

$$\varepsilon = \frac{-Ca + \sqrt{Ca^2 + 4Ke}}{2}$$

B.5.3. pH solution acide fort

$$pH = -\log(Ca + \varepsilon)$$

- En pratique, pour des valeurs de Ca telles que $Ca^2 \gg 4 K_e$ (ex: $Ca > 10^{-5}$), ε négligeable

$$\rightarrow pH = -\log Ca$$

Par contre quand Ca très faible (ex: $Ca < 10^{-7}$), ε non négligeable

pour $Ca = 10^{-7}$

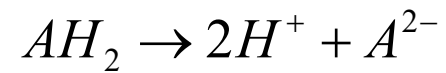
$$\varepsilon = 0,55 \cdot 10^{-7}$$

$$(H^+) = 1,55 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 6,81$$

B.5.3. pH acide fort

- Cas d'un diacide

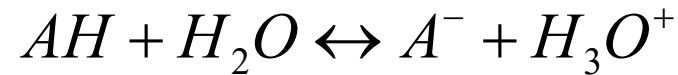


$$[H^+] = 2Ca$$

$$pH = -\log 2Ca$$

B.5.4. pH acide faible

- Acides partiellement dissociés $\alpha < 1$



État initial	Ca	excès	0	0
Etat final	Ca- α Ca	excès	α Ca	α Ca
	acide	base		

- Acidité due à AH et à la dissociation de l'eau

$$(H^+) = \alpha Ca + \varepsilon$$

α coefficient de dissociation de l'acide

ε contribution due à la dissociation de l'eau

On suppose que $\varepsilon \ll \alpha Ca$ et que $\alpha Ca \ll Ca$

B.5.4. pH acide faible

$$(H^+) = \alpha Ca + \varepsilon$$

$$(H^+) = \alpha Ca$$

$$K_a = \frac{[B_a]^* [H^+]}{[A_c]}$$

$$K_\alpha = \frac{\alpha Ca * \alpha Ca}{Ca - \alpha Ca} = \frac{\alpha^2 Ca}{1 - \alpha}$$

$$\boxed{\frac{\alpha^2 Ca}{1 - \alpha} = K_\alpha(T)}$$

K_α constante de dissociation de l'acide

Loi de dilution d'Ostwald

$$Ca \rightarrow 0$$

donc

$$\text{et } \alpha \rightarrow 1$$

Lorsque la dilution devient infinie (C tend vers 0), le taux de dissociation α tend vers 1 et l'électrolyte faible tend à devenir fort.

B.5.4. pH acide faible

- Si on est dans le cas où $\alpha \ll 1$, cad $\alpha Ca \ll Ca$, la loi prend la forme :

$$\alpha^2 Ca = K_a$$

donc

$$(H^+) = \alpha Ca = \sqrt{K_a Ca}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log Ca)$$

Double inégalité à vérifier!
 $\varepsilon \ll \alpha Ca \ll Ca$

B.5.4. pH acide faible

La constante K_a mesure la force d'un acide:
plus K_a est grand, plus pK_a est petit, plus l'acide est fort

- Le pK_a et pK_b sont caractéristiques de la force des acides et bases faibles
- Acidité réelle: dépend du nombre d'ions H^+ par litre de solution
- Acidité potentielle: nombre H^+ non dissociés susceptibles d'être libérés si une base est ajoutée
- Acidité totale: somme des 2 précédentes

B.5.5. pH base forte

- Pour une monobase forte

$$pOH = -\log C_b$$

$$pH + pOH = 14$$

donc

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log C_b) = 14 + \log C_b$$

$$pH = 14 + \log C_b$$

avec

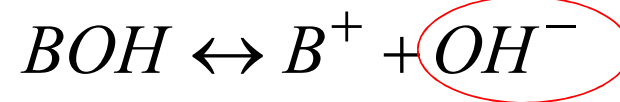
$$\alpha = 1$$

- Pour une dibase, l'équation s'écrit:

$$pH = 14 + \log 2C_b$$

B.5.6. pH base faible

Selon la définition classique d'Arrhénius:



État initial	C_b	0	0
Etat final	$C_b - \alpha C_b$	αC_b	αC_b

$$K_b = \frac{\alpha C_b * \alpha C_b}{C_b - \alpha C_b} = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha}$$

B.5.6. pH base faible

Démonstration:

Si dissociation faible, $\alpha \ll 1$, alors: $K_b = \alpha^2 C_b$

$$(OH^-) = \alpha C_b = \sqrt{K_b C_b}$$

$$pOH = -\log(OH^-) \quad pOH = -\log(\alpha C_b)$$

$$pOH = -\log\sqrt{K_b C_b} \quad pOH = -\log(K_b C_b)^{\frac{1}{2}}$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log C_b$$

B.5.6. pH base faible

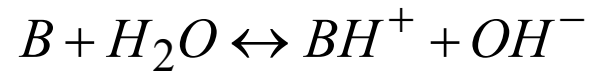
Selon la définition classique d'Arrhénius:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

Équation vérifiée si $\varepsilon \ll \alpha C_b \ll C_b$

B.5.6. pH base faible

- Selon la définition classique de **Bronstedt**



État initial	Cb	excès	0	0
Etat final	Cb- α Cb	excès	α Cb	α Cb
	base		acide	

$$K_b = \frac{\alpha C_b * \alpha C_b}{C_b - \alpha C_b} = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha}$$

B.5.6. pH base faible

Base faible B de concentration C_b ,
de constante de basicité K_b et de coefficient de dissociation α

$$K_b = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{[OH^-]} = -\log \frac{K_e}{\alpha C_b}$$

$$pH = pK_e + \log \alpha C_b$$

B.5.6. pH base faible

Démonstration:

Si dissociation faible, $\alpha \ll 1$, alors:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

$$2pOH = pK_b - \log C_b$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

ou

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

Si $\alpha \ll 1$

B.5.6. pH base faible

Selon la définition classique de Bronstedt:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

Équation vérifiée si $\varepsilon \ll \alpha C_b \ll C_b$

Résumé des formules

Produit ionique de l'eau

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

$$pK_e = -\log K_e$$

$$K_e = 10^{-pK_e}$$

Acide fort

$$pH = -\log C_a$$

Base forte

$$pH = 14 + \log C_b$$

Acide faible

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$$

Base faible

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- La réaction entre un acide et une base forme un sel et de l'eau
- Parfois les ions formés interagissent avec les ions H^+ ou OH^- et créent réaction d'hydrolyse
- Les sels (AB) sont des électrolytes forts
(dissociation complète)

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- **Sel acide fort et base forte**

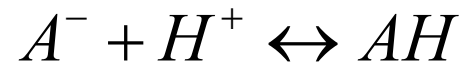
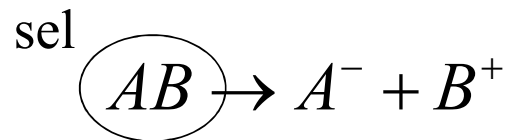
NaCl, KCl

- Les ions A^- et B^+ ne réagissent ni avec H^+ ni OH^- et n'en modifient pas la concentration.
- Une solution de ce sel a un pH égal à 7.

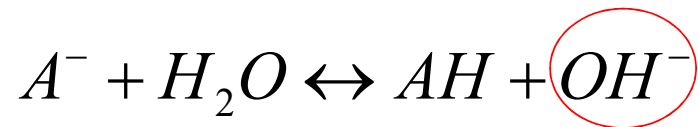
$$(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}$$

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- Sel acide faible et base forte



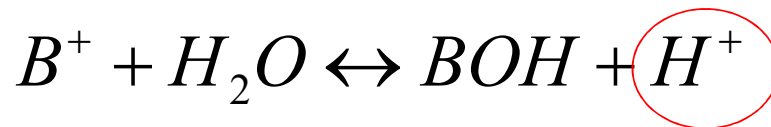
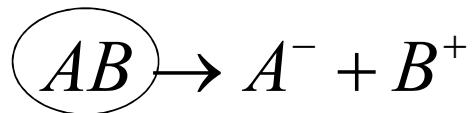
$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log(n_{sel}))$$



Réaction dite d'hydrolyse
Solution à pH supérieur à 7

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- Sel d'acide fort et de base faible



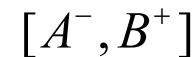
$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log(n_{sel}))$$
$$pH = 7 - \frac{1}{2}(pKb + \log(n_{sel}))$$

Réaction dite d'hydrolyse

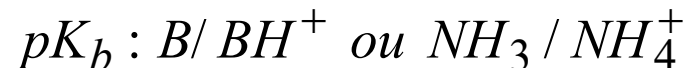
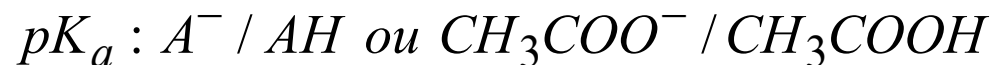
Solution à pH inférieur à 7

B.5.7. pH de solutions pures de sel

- Sel d'acide et base faibles

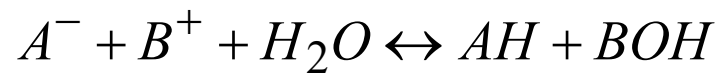
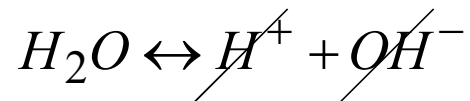
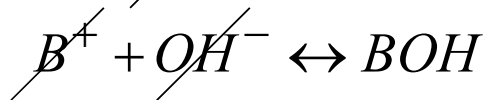
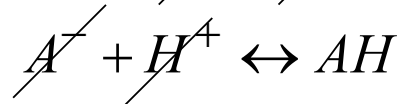
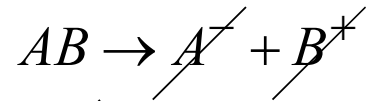


- Seule cas où la dissociation dans l'eau est partielle
- pH de ce sel dépend du rapport des forces de l'acide et la base cad du rapport de leurs constantes de dissociation



B.5.7. pH de solutions pures de sel

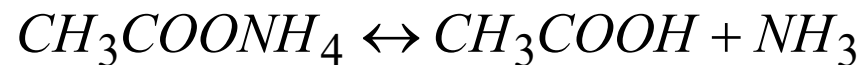
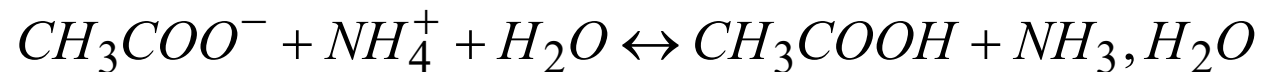
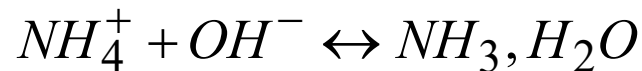
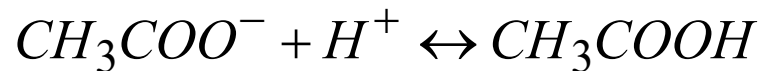
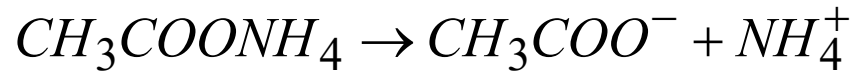
Formule générale:



B.5.7. pH de solutions pures de sel

Formule appliquée: $pK_a : A^- / AH$ ou CH_3COO^- / CH_3COOH

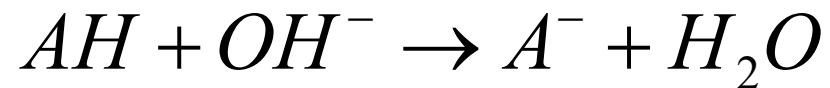
$pK_b : B / BH^+$ ou NH_3 / NH_4^+



$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$$

C.1. Courbes de Titration: généralités

- Titrer un acide ou une base, c'est déterminer sa concentration.
- On fait réagir l'acide AH de concentration C_a inconnue avec une base forte (ex: OH^-) de concentration C_b connue



C.1. Courbes de Titration: généralités

- NB: la réaction entre un acide et une base est appelée réaction de neutralisation
- Différence entre neutralisation et pH neutre (terme de neutralisation discutable car quand les nombres de molécules de base et d'acide sont équivalents, le pH n'est pas toujours neutre).
- pH neutre si la force de l'acide et la base est équivalente (constante de dissociation équivalente).

C.1. Courbes de Titration: généralités

À l'équivalence

$$n_a = n_b$$

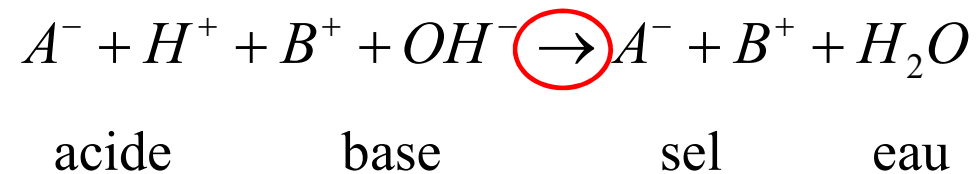
soit

$$C_a * V_a = C_b * V_b$$

$$C_a = C_b * \frac{V_b}{V_a}$$

C.1. Courbes de Titration: généralités

Électrolyte fort



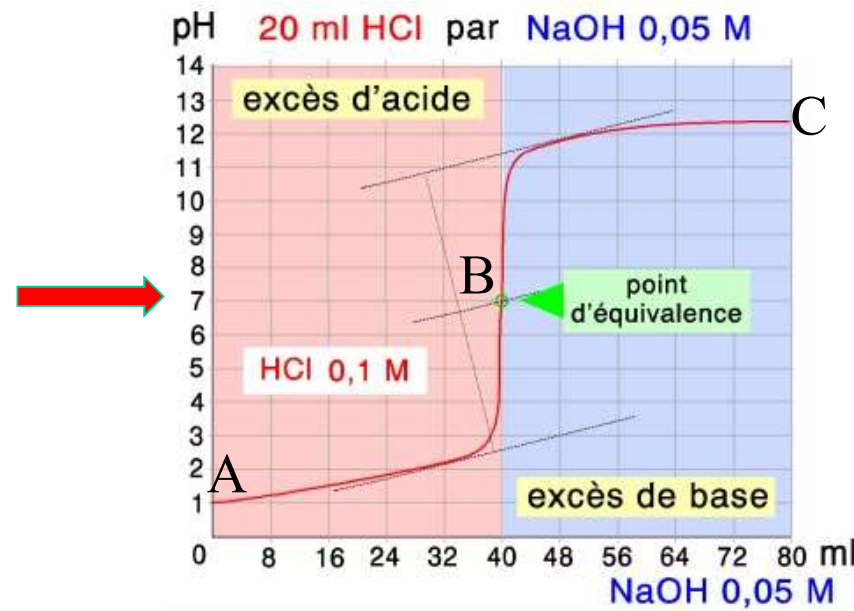
Électrolyte faible

C.1. Courbes de Titration: généralités

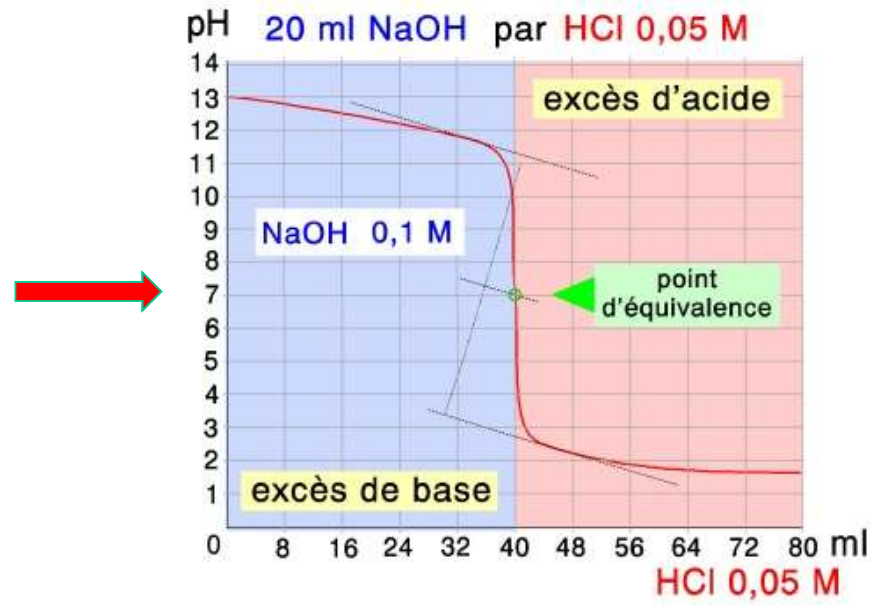
- Conditions nécessaires pour utiliser cette réaction lors d'un dosage:
 - Réaction totale et rapide
 - Passage au point d'équivalence facilement observable
 - Le saut de pH doit être observable au pH-mètre
 - Changement de couleurs observable avec les indicateurs colorés

C.2. Titration d'un acide fort par une base forte

- A: point initial
- B: point à l'équivalence
- C: point final



C.3. Titration d'une base forte par un acide fort



C.4. Titration d'un acide faible par une base forte



$$\text{Paramètre } x = \frac{\text{Nombre de moles de NaOH ajoutées}}{\text{Nombre } m \text{ de moles de AH présentes au début}}$$

A tout instant de la neutralisation:

$$\left\{ \begin{array}{l} x \quad = \text{fraction d'acide neutralisé} \\ mx \quad = \text{nombre de moles NaOH ajoutées} \\ \quad = \text{nombre de moles de AH déjà neutralisées} \\ \quad = \text{nombre de moles de sel NaA déjà formées} \\ m-mx \quad = \text{nombre de moles de AH non encore neutralisées} \end{array} \right.$$

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

Evolution du pH au cours de la neutralisation:

Au stade initial $t = 0$, $x = 0$

$$pH = \frac{1}{2} (pKa - \log(m))$$

$$pH = \frac{1}{2} (4 - \log(10^{-2})) = 3$$

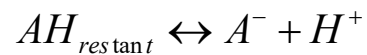
A neutralisation complète ($x = 1$)

$pH > 7$

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

En cours de neutralisation

Coexistence de AH restant et NaA formé

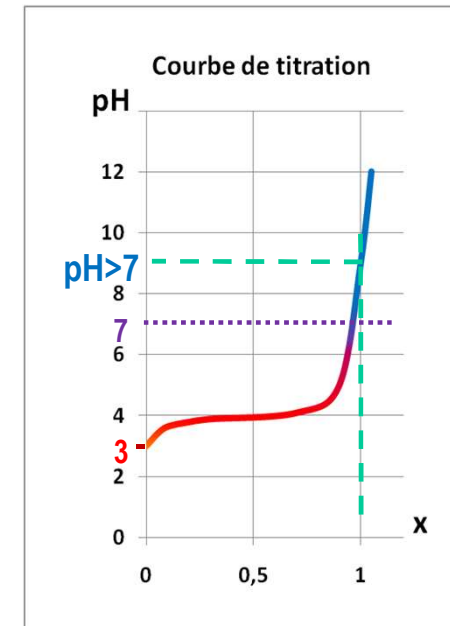


$$K_\alpha = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)}$$

$$(H^+) = \frac{K_\alpha * (AH)}{(A^-)}$$

$$pH = -\log(K_\alpha) - \log\left(\frac{(AH)}{(A^-)}\right) = pK_\alpha - \log\left(\frac{(AH)}{(A^-)}\right)$$

$$pH = pK_\alpha + \log\left(\frac{(A^-)}{(AH)}\right)$$



C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

$$K_a = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

- Les ions A^- proviennent du sel formé entièrement dissocié et de l'acide AH très peu dissocié (acide faible)
- Contribution de l'acide négligeable et

$$\rightarrow (A^-) = (\text{sel formé}) = xm$$

NB: Approximation non valable en extrême début de titration car quantité de sel formé faible

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

- Les molécules AH représentent la quantité d'acide restant

$$(AH) = (\text{acide restant}) = m(1 - x)$$

- NB: Approximation non valable en extrême fin de titration car quantité d'acide restant est faible et à ce moment sa dissociation tend à devenir importante (loi de dilution)

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

$$pH = pKa + \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

$$pH = pKa + \log \left(\frac{mx}{m(1-x)} \right)$$

$$pH = pKa + \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

$$pH = pKa + \log \frac{(\text{sel. formé})}{(\text{acide.res tant})} = pKa + \log \frac{x}{1-x}$$

Formule d'Henderson

(neutralisation d'un acide faible par une base forte)

Selon Bronstedt

x: base conjuguée

1-x: acide conjugué

Équation uniquement valable

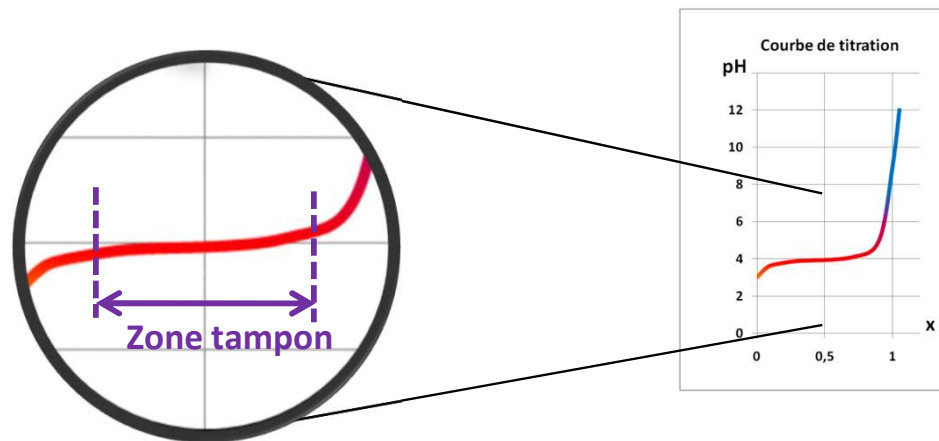
pour le milieu de la courbe de titration

C.4. Titration d'un acide faible par une base forte

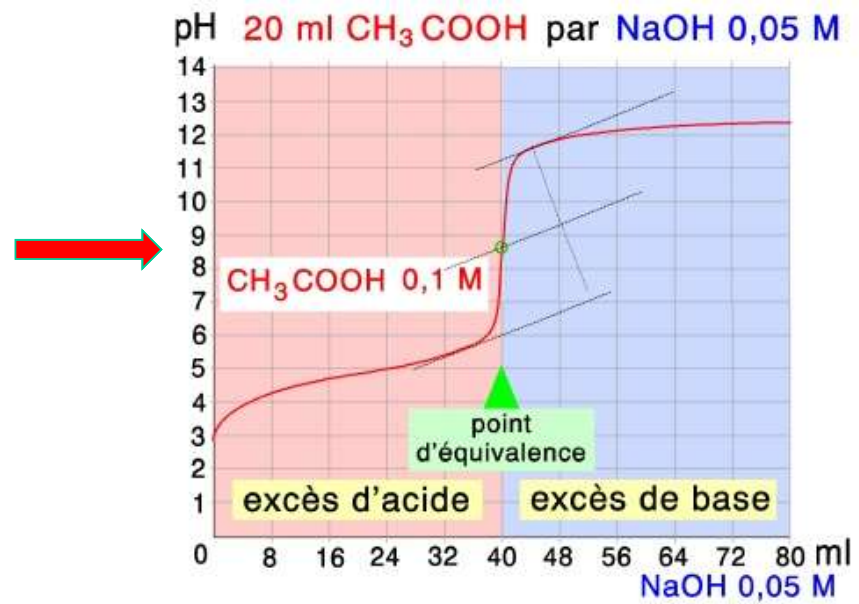
2 remarques!

-A la demi-neutralisation ($x = 0.5$): $\text{pH} = \text{pKa}$
(méthode de mesure facile et précise du pKa)

-Partie moyenne de la courbe très stable ($0.2 < x < 0.8$)
Variation très faible du pH



C.4. Titration d'un acide faible par une base forte



C.5. Titration d'une base faible par un acide fort

