

## Réactions acido-basiques

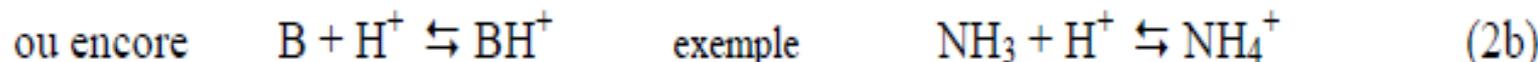
### 1- Définitions :

Parmi les différentes théories des acides et des bases, la théorie proposée par **Bronsted** en 1923 est encore actuellement la plus utilisée. C'est cette théorie qui sera développer tout au long de cette étude.

**Un acide** est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible de libérer (céder) un proton  $H^+$ . Un acide contient donc nécessairement l'élément hydrogène, mais tout composé hydrogéné n'est pas pour autant un acide :



**Une base** est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible d'accepter (fixer) un proton  $H^+$ . Une base possède nécessairement un doublet d'électrons non-liant sur lequel l'ion  $H^+$  vient se lier. :



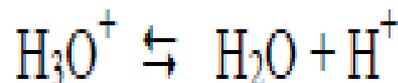
Il est à noter que les composés tels que NaOH, KOH, ... , dans l'eau se dissocient en donnant des ions OH<sup>-</sup> qui sont des bases puisqu'ils peuvent fixer un proton : OH<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> ⇌ H<sub>2</sub>O

Dans la réaction (1) l'espèce A<sup>-</sup> et le proton formés peuvent se recombinaer pour donner AH ; donc A<sup>-</sup> est une base. L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un **couple acide/base**. L'acide et la base d'un même couple sont dit *conjugués*.



Certains composés possèdent à la fois un H libérable sous la forme H<sup>+</sup> et un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. Ils sont *amphotères* ou *ampholytes*. Donc, selon le partenaire auquel il est opposé, un composé amphotère se comporte comme un acide ou comme une base.

Exemple : H<sub>2</sub>O est l'acide du couple H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>  
et la base du couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O

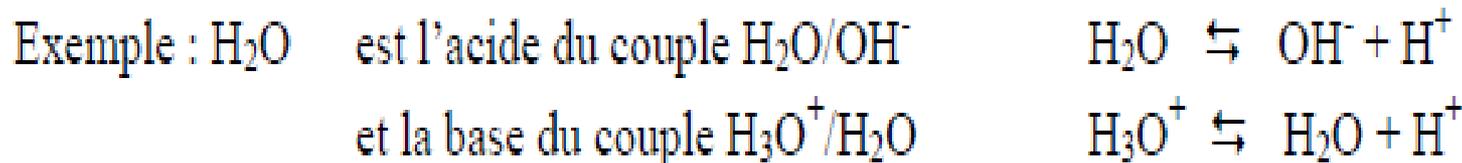


Il est à noter que les composés tels que NaOH, KOH, ... , dans l'eau se dissocient en donnant des ions  $\text{OH}^-$  qui sont des bases puisqu'ils peuvent fixer un proton :  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

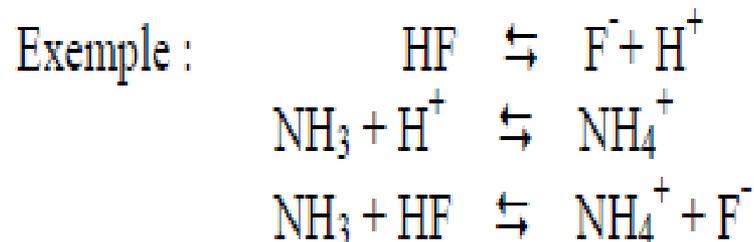
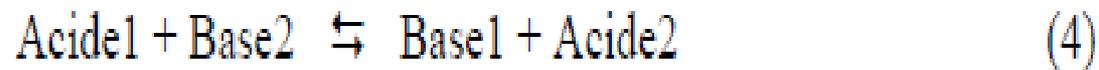
Dans la réaction (1) l'espèce  $\text{A}^-$  et le proton formés peuvent se recombinaer pour donner  $\text{AH}$  ; donc  $\text{A}^-$  est une base. L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un **couple acide/base**. L'acide et la base d'un même couple sont dit *conjugués*.



Certains composés possèdent à la fois un H libérable sous la forme  $\text{H}^+$  et un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. Ils sont *amphotères* ou *ampholytes*. Donc, selon le partenaire auquel il est opposé, un composé amphotère se comporte comme un acide ou comme une base.



Dans les conditions de réactions chimique, le proton  $H^+$  n'existe pas à l'état libre. Les réactions (1) et (2) ne peuvent avoir lieu séparément . Donc, **une réaction acido-basique** résulte de la combinaison de deux couples qui *échangent un proton*.



## 2) Force des acides et des bases

### 2-1) Constante d'acidité

La définition de Bronsted laisse supposer qu'un **acide fort cède facilement un proton  $H^+$**  et qu'une **base forte** a une très *grande affinité pour les protons*. L'application de la loi d'action de masse aux équilibres acido-basiques apporte une définition quantitative de la force des acides et des bases.

La constante d'équilibre de la réaction (4) a alors pour expression :

$$K = \frac{[Base1][Acide2]}{[Acide1][Base1]} \quad (5)$$

La valeur de  $K$  mesure la force de l'acide 1 en présence de la base 2. Pour comparer différents acides il est indispensable de mesurer leurs tendances à céder un proton à *une même base*. La base référence sera évidemment  $H_2O$ . La constante  $K_a$  déterminée, dans ces conditions, est la *constante d'acidité* du couple  $AH/A^-$ . Elle caractérisera la force de l'acide  $AH$ , à céder des protons, par rapport au couple  $H_3O^+/H_2O$ .



Les constantes  $K_a$  varient, selon les acides, de  $10^{10}$  à  $10^{-20}$  environ. Par commodité, dans les calculs, on remplace  $K_a$  par  $pK_a$ .

*Un acide est d'autant plus fort que son  $K_a$  est grand et que son  $pK_a$  est plus petit.*

**Remarque** : les acides forts sont totalement dissociés en solution, donc ne possèdent pas de  $K_a$ .

De manière analogue on pourrait définir la force des bases à partir de l'équilibre qui s'établit dans les solutions aqueuses. La constante d'équilibre correspondante serait une constante de basicité  $K_b$ . Par exemple pour le couple  $AH/A^-$  :



Mais on peut constater que, pour un acide et une base conjugués,  $K_a$  et  $K_b$  sont liées :

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

Ce produit est appelé *produit ionique de l'eau*  $K_e$ , sa valeur ne dépend que de la température.

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (8)$$

☞ Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse, quelle que soit l'origine des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  et quelles que soient les autres espèces présentes en solution.

En toute circonstance, on a :  $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$  et  $pK_a + pK_b = 14$ . Il n'est donc pas nécessaire, pour les bases d'établir une échelle de basicité. Il suffit de connaître les  $K_a$  des acides conjugués. C'est pourquoi, on parlera dorénavant du  $K_a$  du couple.

*Plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est faible*

Constantes d'acidité et pK<sub>a</sub> des couples acide/base usuels, en solution aqueuse, à 25°C

Acide	Base conjuguée	K <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub>	
HI	I <sup>-</sup>			<i>Acides très forts et Bases extrêmement faibles</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
HBr	Br <sup>-</sup>			
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
HCl	Cl <sup>-</sup>			
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	1,00E+00	0	
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,31E-02	1,2	<i>Acides faibles et Bases faibles</i>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,00E-02	2	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,94E-03	2,1	
HF	F <sup>-</sup>	6,31E-04	3,2	
HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6,31E-04	3,2	
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	1,58E-04	3,8	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	2,00E-05	4,7	
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,00E-05	4,7	
Al <sup>3+</sup>	Al(OH) <sup>2+</sup>	1,26E-05	4,9	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	6,31E-06	5,2	
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	1,00E-07	7	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,31E-08	7,2	
HClO	ClO <sup>-</sup>	3,16E-08	7,5	
HBrO	BrO <sup>-</sup>	2,51E-09	8,6	
HCN	CN <sup>-</sup>	6,31E-10	9,2	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	6,31E-10	9,2	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	1,26E-10	9,9	
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	2,51E-11	10,6	
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3,98E-13	12,4	
HS	S <sup>2-</sup>	1,26E-13	12,9	
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	1,00E-14	14	<i>Acides extrêmement faibles et Bases très fortes</i>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>			
Na <sup>+</sup>	NaOH			

## Notion de pH – indice de Sørensen -

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}) \quad (9)$$

la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est exprimée en  $\text{mol.l}^{-1}$ .

On étend l'emploi du symbole de Sørensen à la désignation d'autres grandeurs :  $\text{p}x = -\log x$ .

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ , comme  $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$ , il suit que  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

La dissociation ionique de l'eau s'écrit :



Cette réaction est très limitée. Des mesures de conductivité électrique ont montré qu'à  $25^\circ\text{C}$ , la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  égale à celle des ions  $\text{OH}^-$  n'est que  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Une telle solution est dite *neutre* si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$  son  $\text{pH} = 7$ .

Une solution est acide si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ , c'est à dire son  $\text{pH} < 7$ .

Une solution est basique si  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ , c'est à dire son  $\text{pH} > 7$ .

La démarche à suivre consiste à faire l'inventaire :

- des espèces présentes dans la solution, et reconnaître leur caractère acido-basique
- des équilibres auxquels ces espèces participent,
- des relations existantes entre leurs concentrations. Il s'agit de :
  - o la loi d'action de masse appliquée à chacun des équilibre,
  - o l'expression de la neutralité électrique de la solution,
  - o l'expression de la conservation de la matière lorsque intervient une dissociation.

## La 1<sup>ère</sup> approximation

En milieu acide, elle consiste à *négliger la quantité d'ions  $H_3O^+$  provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de la dissociation de l'acide*. Ce qui revient en définitive à négliger le terme  $[OH^-]$ .

De même, en milieu basique, *on peut négliger la concentration des ions  $OH^-$  provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de l'hydrolyse de la base*. Ce qui revient en définitive à négliger le terme  $[H_3O^+]$ .

### **Quand peut on faire cette approximation ?**

La 1<sup>ère</sup> approximation est largement justifiée dans la plus part des cas. Cependant si l'acide (ou la base) est extrêmement dilué les ions  $H_3O^+$  (ou  $OH^-$ ) provenant de la dissociation de l'eau ne peuvent plus être négligés devant ceux provenant de l'acide (ou la base).

## La 2<sup>ème</sup> approximation dépend de la force de l'acide étudié :

\* Si l'acide AH est fort sa réaction de dissociation est totale, il ne reste pratiquement plus de molécules AH et sa concentration  $[AH]$  peut être négligée devant  $[A^-]$ .

\* Si l'acide AH est faible et peu dissocié on peut négliger la forme dissociée  $[A^-]$  devant la forme non dissociée  $[AH]$ .

### **Quand peut on faire la 2<sup>ème</sup> approximation ?**

On admet en général, que  $[A^-]$  est négligeable devant  $[AH]$  si elle est au moins dix fois plus petite qu'elle.

◇ Pour un acide faible cette condition se traduit par  $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01$ .

◇ Pour une base faible la condition de validité de devient  $\frac{K_b}{C_0} \leq 0,01$ .

## Calcul du pH des solutions acides :

**Acide fort**  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$  (dissociation totale :  $[A^-] \gg [AH]$ )

L'expression de la conservation de la matière devient  $C_0 = [A^-]$

La relation de neutralité électrique  $[H_3O^+] = [A^-]$  (1<sup>ère</sup> approx. ).

En définitive  $[H_3O^+] = C_0$ . d'où  $pH = -\log C_0$

## Acides faible et peu dissocié : ( $[A^-] \ll [AH]$ )

Dans une solution d'un acide faible AH

- Deux équilibre coexistent :  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$  et  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- Les espèces présentes sont : AH,  $A^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  et  $H_2O$ .
- Il existe entre leurs concentrations les relations :

\* loi d'action de masse :  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$  et  $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

\* neutralité électrique :  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

\* conservation de la matière :  $C_0 = [AH] + [A^-]$

Si l'acide faible est peu dissocié ( $[A^-] \ll [AH]$  2<sup>ème</sup> approx.) la relation de la conservation de matière devient  $C_0 = [AH]_0$  et comme  $[H_3O^+] = [A^-]$  (1<sup>ère</sup> approx.), la constante d'acidité donne :  $K_a = [H_3O^+]^2 / C_0$ , on en déduit  $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0}$ .

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$$

Dans le cas d'un acide faible, si  $\frac{K_a}{C_0} > 0,01$  ; le pH de la solution doit être calculé sans effectuer la 2<sup>ème</sup> approximation. On obtient alors l'équation du 2<sup>ème</sup> ordre :  $[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a C_0 = 0$ .

$$\text{La solution acceptable est : } [H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_0}}{2}$$

## Mélange de deux acides

### a) Mélange de deux acides forts $A_1H$ et $A_2H$

En solution aqueuse les acides forts sont totalement dissociés :



Soit un mélange de deux acides  $A_1H$  ( $C_1$ ) et  $A_2H$  ( $C_2$ ).

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \text{ (1ère approx.)}$$

$$[H_3O^+] = C_1 + C_2 \text{ d'où } pH = -\log(C_1 + C_2)$$

En solution aqueuse les acides forts sont totalement dissociés :



Soit un mélange de deux acides  $A_1H$  ( $C_1$ ) et  $A_2H$  ( $C_2$ ).

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \text{ (1ère approx.)}$$

$$[H_3O^+] = C_1 + C_2 \text{ d'où } pH = -\log(C_1 + C_2)$$

b) **Mélange d'un acide fort  $A_1H$  et d'un acide faible  $A_2H$**



La présence des ions  $H_3O^+$  provenant de la dissociation totale de l'acide fort fait rétrograder l'équilibre de dissociation de l'acide faible ce qui rend encore plus négligeable la quantité de  $H_3O^+$  provenant de l'acide faible ( $A_2H \gg \gg A_2^-$ ). Le pH du mélange est alors imposé par l'acide fort d'où :  $[H_3O^+] = C_1$  et  $pH = -\log C_1$

c) **Mélange de deux acides faibles**



$$K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]}$$

L'expression de la neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = \frac{K_{a1}[A_1H]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}[A_2H]}{[H_3O^+]}$$

Les acides faibles sont considérés comme peu dissociés :  $A_1H \gg A_1^-$  et  $A_2H \gg A_2^-$   
d'où les relations de conservation de matière  $C_1 = [A_1H]$  et  $C_2 = [A_2H]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C_2}{[H_3O^+]} \quad (1^{\text{ère}} \text{ approx.})$$

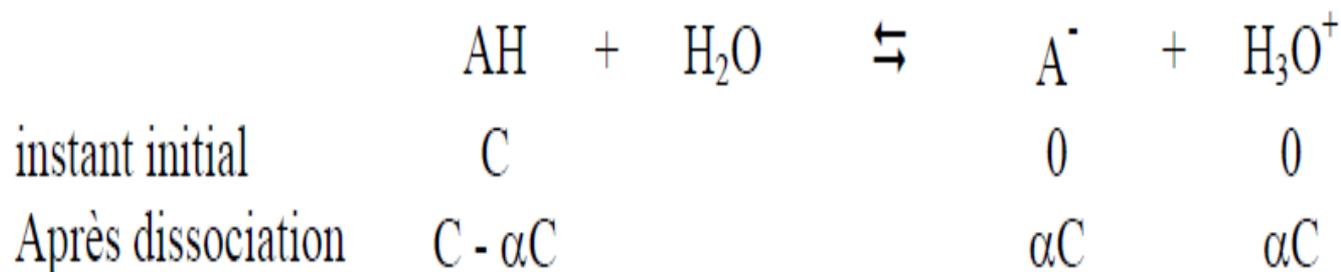
On obtient :  $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2}$

Donc  $\text{pH} = -1/2 \log(K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$

## Coefficient de dissociation $\alpha$

Le coefficient de dissociation d'un acide :  $\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide dissociées}}{\text{nombre initial de moles d'acide}}$

La dissociation d'un acide faible AH peut donc s'écrire :



$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} \quad \text{d'où } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{(1-\alpha)}$$

## pH des solutions basiques :

**1) Base forte** :  $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$  (dissociation totale :  $[BH^+] \gg [B]$ )

L'expression de la conservation de la matière devient  $C_0 = [BH^+]$

La relation de neutralité électrique  $[BH^+] = [OH^-]$  (1<sup>ère</sup> approx. ).

En définitive  $[OH^-] = C_0$  et  $pOH = -\log C_0$

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

$$pH = 14 + \log C_0$$

**2) Base faible et peu dissociée** ( $[BH^+] \ll [B]$ )

- Deux équilibres coexistent :  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$  et  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- Les espèces présentes sont :  $B$ ,  $BH^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_3O^+$  et  $H_2O$ .
- Il existe entre leurs concentrations les relations :

\* loi d'action de masse :  $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$  et  $K_e = [H_3O^+].[OH^-]$

\* neutralité électrique de la solution :  $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

\* conservation de la matière :  $C_0 = [BH^+] + [B]$

Si la réaction de la base B dans l'eau est très faible ( $[BH^+] \ll [B]$  2<sup>ème</sup> approx.) la relation de conservation de matière devient  $C_0 = [B]$  et comme  $[OH^-] = [BH^+]$  (1<sup>ère</sup> approx.), la constante de basicité donne :  $K_b = [OH^-]^2/C_0$  d'où  $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_0}$  ainsi  $pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_0)$ .

d'où la relation

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_0)$$

### 3) Mélange de deux bases

Le raisonnement adopté pour le calcul de pH des mélanges des acides sera le même dans le cas des mélanges des bases.

a) base forte + base forte :  $\text{pH} = 14 + \log(C_1 + C_2)$

b) base forte + base faible :  $\text{pH} = 14 + \log(C_1)$

c) base faible + base faible :  $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log(C_1 / K_{a1} + C_2 / K_{a2})$

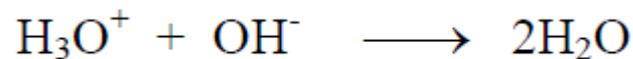
# Dosages acido-basiques – Courbes de neutralisation

Ces dosages sont extrêmement courants en chimie. Deux techniques sont utilisées :

- Le dosage pH métrique
- Le dosage volumétrique avec indicateur coloré  
Un indicateur coloré est un acide (ou base) faible dont les formes conjuguées acide/base sont de couleurs différentes.

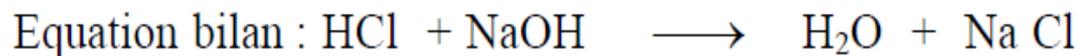
## 1) Dosage d'un acide fort par une base forte

Les deux systèmes réagissent l'un sur l'autre suivant la réaction :



*Un équivalent de n'importe quel acide fort neutralise un équivalent de n'importe quelle base forte* avec un dégagement de chaleur.

**Exemple :** Neutralisation de HCl par NaOH :



Au point d'équivalence on a :  $N_a V_a = N_b V_e$  ( $V_b = V_e$ )

Pour HCl  $N_a = C_a$  ; de même pour NaOH  $N_b = C_b$ .

d'où  $C_a V_a = C_b V_e$

( $V_b = V_e$ )

**Calcul du pH au cours de dosage :**

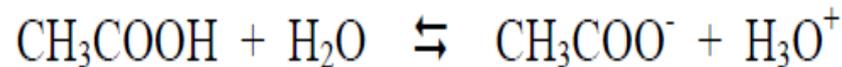
Pour tenir compte de la dilution :  $C'_a = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$  et  $C'_b = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$

$C'_a = [\text{HCl}]_0$  et  $C'_b = [\text{NaOH}]_0$

$V_b = V_{\text{NaOH}}$ ajoutée	Espèces présentes	pH	Nature du mélange
$V_b = 0$	$\text{Cl}^-$ , $\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{pH} = -\log C_a$	acide fort
$0 < V_b < V_e$	$\text{Cl}^-$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{Na}^+$	$\text{pH} = -\log(C'_a - C'_b)$	acide fort
$V_b = V_e$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$	7	neutre
$V_e < V_b$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{OH}^-$	$\text{pH} = 14 + \log(C'_b - C'_a)$	base forte en excès

## 2) Dosage d'un acide faible (CH<sub>3</sub>COOH) par une base forte (NaOH)

En solution CH<sub>3</sub>COOH est peu dissocié selon l'équilibre



Cette solution contient beaucoup plus de molécules CH<sub>3</sub>COOH que d'ions CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Mais au cours de la neutralisation, la consommation des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> déplace l'équilibre dans le sens de la dissociation. En définitive, la totalité de l'acide participe à la réaction.

L'équation bilan de la réaction de dosage



Au point d'équivalence on a :  $N_a V_a = N_b V_e$  ( $V_b = V_e$ )

Pour CH<sub>3</sub>COOH  $N_a = C_a$

de même pour NaOH  $N_b = C_b$ .

d'où  $C_a V_a = C_b V_e$

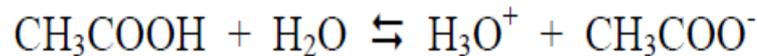
## Calcul du pH au cours de dosage :

$$C'_a = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad C'_b = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$C'_a = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \quad \text{et} \quad C'_b = [\text{NaOH}]_0$$

$V_{\text{NaOH}}$ ajoutée	Espèces présentes	Nature du mélange	pH
$V_b = 0$	$\text{AH}, \text{A}^-, \text{H}_3\text{O}^+$	acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C_a)$
$0 < V_b < V_e$	$\text{AH}, \text{A}^-, \text{Na}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$	tampon	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C'_b}{C'_a}$
$V_b = \frac{1}{2}V_e$	$\text{AH}, \text{A}^-, \text{Na}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$	tampon	$\text{pH} = \text{pK}_a$
$V_b = V_e$	$\text{A}^-, \text{Na}^+, \text{OH}^-$	base faible	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log C'_a)$
$V_e < V_b$	$\text{A}^-, \text{Na}^+, \text{OH}^-$	base forte en excès	$\text{pH} = 14 + \log(C'_b - C'_a)$

La réaction réversible de dissociation de l'acide s'écrit :



On se trouve encore en présence d'un seul couple en solution  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , la constante d'acidité  $K_a$  de l'acide acétique.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ permet d'écrire : } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

d'où 
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Pour réaliser une solution tampon de pH donné, on a intérêt à choisir un couple acide base de  $\text{pK}_a$  aussi voisin que possible du pH recherché. Ainsi le mélange acide acétique – acétate de sodium convient très bien pour préparer un tampon de  $\text{pH} = 5$  ( $\text{pK}_a = 4,8$ ). Alors que pour obtenir un mélange tampon de  $\text{pH} = 9$ , il sera bon d'utiliser le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ( $\text{pK}_a = 9,2$ ).

## ⊙ Propriétés des solutions tampons

\* Le pH de tels mélanges est indépendant de la dilution.

\* Le pH d'une solution tampon varie peu si on y ajoute des quantités modérées d'acide fort ou de base forte.

**Exemple** : Calculer la variation de pH dans les deux cas suivants :

- on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'eau,
- on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'une solution contenant un mélange d'acide acétique (1 mol/l) et d'acétate de sodium (1 mol/l).

a) Eau pure : pH initial 7, après addition de HCl la solution contient 0,1 mole de  $H_3O^+$  son pH vaut 1. Le pH a donc varié de 6 unités.

b) Solution d'acide acétique 1M et d'acétate de sodium 1M

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{base}}{C_{acide}} = 4,75 + \log \frac{1}{1} = 4,75$$

Après addition d'HCl, l'équilibre de dissociation de l'acide acétique. Il s'est formé pratiquement 0,1 mole de  $CH_3COOH$  et il a disparu 0,1 mole de  $CH_3COO^-$

$$pH = 4,75 + \log \frac{0,9}{1,1} = 4,66 \quad \text{Le pH a donc varié de 0,09 unité, ce qui est négligeable.}$$