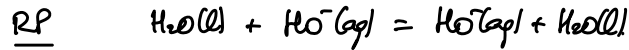
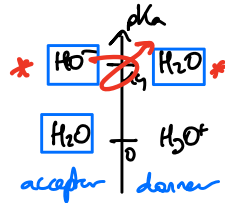


Révisions : Réactions acide-base

1. CALCULS INCONTORNABLES.

① Calcul de pH d'une solution de potasse à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Espèces introduites : K^+ (spectateur)
 KOH et H_2O .



ne modifie pas les concentrations.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{h}{c^0}\right)$$

$$K_e = \frac{h \cdot c^0}{(c^0)^2} \Rightarrow \text{pH} = -\log\left(\frac{K_e c^0}{c^0}\right)$$

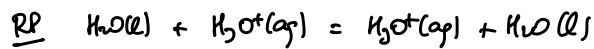
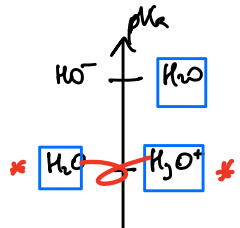
$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{w}{c^0}\right) = 11.$$

Validation à ce pH, autoprotolys négligeable.
pH effectivement basique.

② Calcul de pH d'une solution d'acide fort

Exp. intro Cl_3CCOOH et H_2O .

Δ acide fort $\Rightarrow \text{Cl}_3\text{CCO}^-$ et H_3O^+



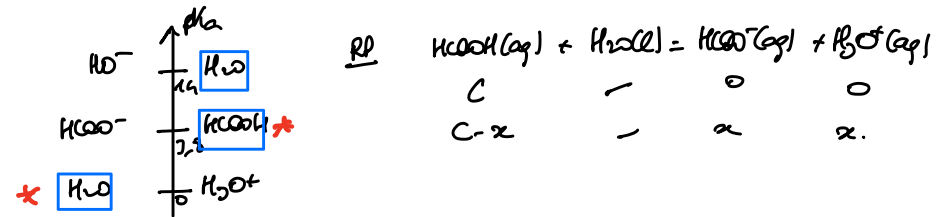
ne modifie pas les concentrations.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{h}{c^0}\right) = -\log\left(\frac{c}{c^0}\right) \Rightarrow \text{pH} = \text{p}c = 2,0$$

Validation - pH cohérent pour 1 solution acide.
- autoprotolys négligeable à ce pH.

③ Solution d'acide faible

Espèces introduites - H_2O et HCOOH .



$$K^0 = 10^{(\text{p}K_a(\text{b}) - \text{p}K_a(\text{a}))} = 10^{0 - 3,8} = 10^{-3,8} \ll 1 \quad (K^0 = K_a \text{ ici})$$

Réaction défavorable \Rightarrow premier dissocié à la constante à l'équilibre chimique.

À l'équilibre chimique, $K^0 = 0$

$$K_a = \frac{x^2}{(c-x)c^0}$$

$K^0 \ll 1 \Rightarrow$ hyp transformation peu avancée $x \ll c$

$$K_a = \frac{x^2}{c c^0} = \frac{h^2}{c c^0} \Rightarrow \left(\frac{h}{c^0}\right) = \sqrt{\frac{K_a c}{c^0}}$$

donc $\text{pH} = -\log\left(\frac{h}{c^0}\right) = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}c)$ avec $\text{p}c = -\log\left(\frac{c}{c^0}\right)$
 $\text{pH} = 2,4$

Validation

- pH acide cohérent avec la constante de molar.
- hypothèse simplificatrice valable :

<p><u>argument math</u></p> $x \ll C$ $10^{-2,4} \ll 10^{-1}$ $4 \cdot 10^{-3}$	<p><u>argument chim</u></p> Dissocié par avance $\Rightarrow [HCOO^-] \ll [HCOOH]$ $\Rightarrow pH < pKa - 1 = 2,8.$
---	--

- auto-protonolyse négligeable à ce pH.

Calcul sans approximation math.

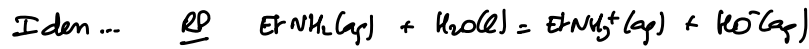
$$\frac{x^2}{(C-x)C^0} = \frac{Kc}{Ka} \Rightarrow \dots \Rightarrow x = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} = c$$

$$\Rightarrow h = \frac{Kc}{\omega} (c)^2 = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{pH = 10,5}$$

Validation : pH basique.
 auto-protonolyse négligeable.

④ Solution de base faible



$$K^0 = \frac{Kc}{Ka} = 10^{-3,8} \ll 1.$$

RGW $\frac{Kc}{Ka} = \frac{x^2}{(C-x)C^0} \xrightarrow{HYP} \frac{Kc}{Ka} = \frac{x^2}{C \cdot C^0} = \frac{\omega^2}{C^0}$

$$pOH = \frac{1}{2}(pKc - pKa + pC)$$

$$pH = pKc - pOH = \frac{1}{2}(pKc + pKa - pC)$$

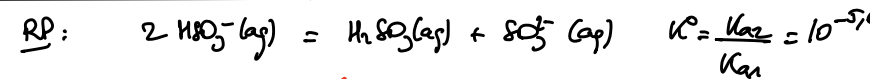
$$\underline{pH = 10,6} \quad (x = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1})$$

Validation

- pH acide cohérent avec la constante de molar.
- hypothèse simplificatrice valable :

<p><u>argument math</u></p> $x \ll C ?$ $4 \cdot 10^{-4} \ll 10^{-3}$ A non valable.	<p><u>argument chim</u></p> Dissocié par avance ? $\Rightarrow [EtNH_2] \gg [EtNH_3^+]$ $\Rightarrow pH \geq pKa + 1 = 11,2$ non valable
---	--

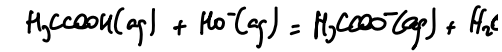
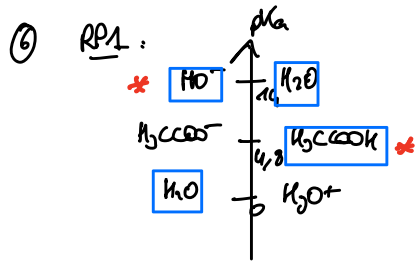
⑤ pH d'une solution d'ampholyte.



RGW $K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_2SO_3]h}{[HSO_3^-]} \times \frac{[SO_3^{2-}]h}{[HSO_3^-]} \quad / : \text{d'eq. lab. aut RP.}$

$$h^2 = K_{a1}K_{a2} \Rightarrow \underline{pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) = 4,8.}$$

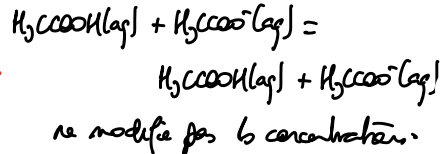
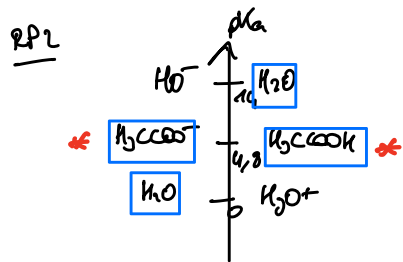
Validation auto-protonolyse négligeable
 Ampholyte majoritaire devant ses partenaires conjugués. ($[HSO_3^-] \gg [SO_3^{2-}] \text{ et } [H_2SO_3]$)
 $pH < pKa_2 - 1$ et $pH > pKa_1 + 1$



RP favorable \Rightarrow traverse comme totale. ($K^0 > 1$)

tableau avt

solub $\left\{ \begin{array}{l} n_{H_2CO_3} = 95 \text{ mmol} \\ n_{HCO_3^-} = 1,0 \text{ mmol} \end{array} \right.$



$$pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,9 + \log \left(\frac{1}{95} \right) = 5,1$$

⑦ A nouveau, un acide faible:

par analogie avec ce qui a été traité plus haut: *approx non valable*

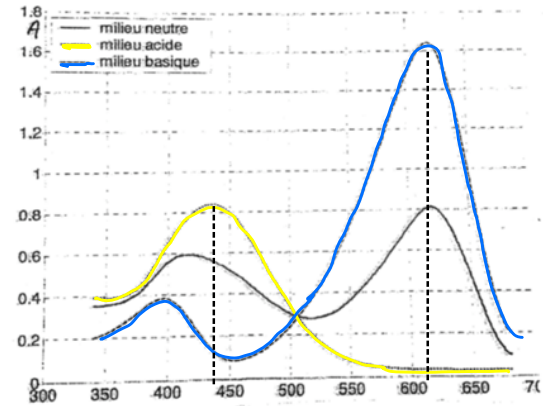
concentration pH acide < pH acide fort

c	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4} ⊕	10^{-5} ⊕	10^{-6} ⊕
pH	2,9	3,4	3,9	4,5	5,2	6,0
z	1%	4%	12%	33%	70%	94%
pH si acide fort	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0

pH = pc

Un acide faible très dilué tend à être totalement dissocié: il s'approche alors d'un comportement d'acide fort. A ces concentrations usuelles en revanche il n'est très peu dissocié en général.

2. INDICATEUR COLORE



Hyp $pK_a \gg 1$ or $pK_a \ll 13$

\rightarrow à $pH = 1$, seul l'acide est présent $[HInd] = C_0$

\rightarrow à $pH = 13$, seule la base est présente. $[Ind^-] = C_0$

à $pH = 7$, les 2 espèces coexistent.

loi de Beer - Lambert:

à une longueur d'onde quelconque,

$$A(\lambda) = (E_{Ind}(\lambda) [Ind^-] + E_{HInd}(\lambda) [HInd]) l$$

$$\left. \begin{aligned} A_{\text{pH}=1}(\lambda) &= \epsilon_{\text{HInd}}(\lambda) \ell C_0 \\ A_{\text{pH}=13}(\lambda) &= \epsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda) \ell C_0 \end{aligned} \right\} \text{pr 1 fct d'onde quelconq.}$$

mais à $\lambda = \lambda_i$, les 2 courbes se croisent

donc $A_{\text{pH}=1}(\lambda_i) = A_{\text{pH}=13}(\lambda_i)$

donc $\epsilon_{\text{HInd}}(\lambda_i) = \epsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda_i)$ *cette égalité n'est vraie qu'au point isobestique.*

$$\begin{aligned} A_{\text{pH}=7}(\lambda_i) &= (\epsilon_{\text{HInd}}(\lambda_i) [\text{HInd}] + \epsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda_i) [\text{Ind}^-]) \ell \\ &= \epsilon_{\text{HInd}}(\lambda_i) \ell ([\text{HInd}] + [\text{Ind}^-]) \\ &= \epsilon_{\text{HInd}}(\lambda_i) \ell C_0 \end{aligned}$$

$A_{\text{pH}=7}(\lambda_i) = A_{\text{pH}=1}(\lambda_i) = A_{\text{pH}=13}(\lambda_i)$ *quel que soit le pH, toutes les courbes se croisent au pt isobestique.*

② Dans une solution d'un acide et de sa base conjuguée,

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}} \right)$$

Exer: exprimer le rapport de concentrations grâce aux absorbances.

Plaçons-nous par une longueur d'onde et pH quelconqs.

$$A(\lambda) = (\epsilon_{\text{HInd}}(\lambda) [\text{HInd}] + \epsilon_{\text{Ind}^-}(\lambda) [\text{Ind}^-]) \ell$$

On remarque que l'espèce acide n'absorbe pas du tout à 620nm, maximum d'absorbance de l'espèce basique.

$$\begin{aligned} A(620\text{nm}) &= \epsilon_{\text{Ind}^-}(620\text{nm}) [\text{Ind}^-] \ell \\ &= \epsilon_{\text{Ind}^-}(620\text{nm}) (C_0 - [\text{HInd}]) \ell. \end{aligned}$$

$$A(620\text{nm}) = \frac{\epsilon_{\text{Ind}^-}(620\text{nm}) \ell C_0 - \epsilon_{\text{Ind}^-}(620\text{nm}) \ell [\text{HInd}]}{A_{\text{pH}=13}(620\text{nm})}$$

$$\Rightarrow [\text{HInd}] = \frac{A_{\text{pH}=13}(620\text{nm}) - A(620\text{nm})}{\epsilon_{\text{Ind}^-}(620\text{nm}) \ell}$$

$$\text{or } \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{A_{\text{pH}=13}(620\text{nm}) - A(620\text{nm})}{A(620\text{nm})}$$

$$\text{donc } \text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{A(620\text{nm})}{A_{\text{pH}=13}(620\text{nm}) - A(620\text{nm})} \right)$$

Traité de $\text{pH} = f \left(\log \left(\frac{A}{A_{\text{max}} - A} \right) \right)$ *|| sans prendre les pts de pH $\geq 8,7$ qui annuleraient le dénominateur ou pH $\leq 5,8$ qui annuleraient le numérateur de la fraction.*

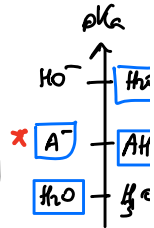
Régression linéaire $\text{pKa} = 7,3$

Remarques: - le modèle paraît ici imparfaitement adapté aux points expérimentaux lorsque l'on prend tous les points de pH = 6,3 à 8,2 (résidus non aléatoires, écarts points exp - modèle importants)

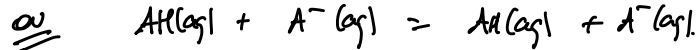
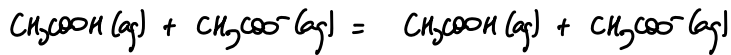
- En revanche, lorsque l'on retire les points trop proches des valeurs qui font diverger le logarithme (pH = 6,3 et pH = 8,2), le modèle est bien mieux adapté.

On obtient alors $\text{pKa} = 7,2$

3. POUVOIR TAMPON.

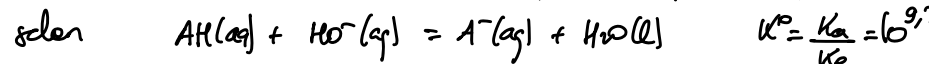


① Dans ce milieu, la RP est



Un ajout modéré d'ions hydrogène entraîne la

consommation de l'espèce acide au profit de l'espèce basique



$K^p = \frac{K_a}{K_e} = 10^9$
trouée comme totale.

Les aspects limités \Rightarrow réaction limitant $x = dC$.

$$\begin{aligned} dC_{\text{AH}} &= -dC \\ dC_{\text{A}} &= +dC \end{aligned}$$

② $\text{pH}_{\text{init}} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{A}}}{C_{\text{AH}}}$

$\text{pH}_{\text{final}} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{A}} + dC}{C_{\text{AH}} - dC}$

$$d\text{pH} = \log \left(\frac{C_{\text{A}} + dC}{C_{\text{AH}} - dC} \cdot \frac{C_{\text{AH}}}{C_{\text{A}}} \right) = \log \left(\frac{C_{\text{A}} + dC}{C_{\text{A}}} \right) - \log \left(\frac{C_{\text{AH}} - dC}{C_{\text{AH}}} \right)$$

$$\ln 10 \cdot d\text{pH} = \ln \left(1 + \frac{dC}{C_{\text{A}}} \right) - \ln \left(1 - \frac{dC}{C_{\text{AH}}} \right)$$

variations modérées
 $dC \ll C_{\text{AH}}$ et C_{A}
DL ordre 1

$$\ln 10 \cdot d\text{pH} = 1 + \frac{dC}{C_{\text{A}}} - \left(1 - \frac{dC}{C_{\text{AH}}} \right)$$

$$\ln 10 \cdot d\text{pH} = dC \left(\frac{1}{C_{\text{A}}} + \frac{1}{C_{\text{AH}}} \right)$$

$$Z = \left| \frac{dC}{d\text{pH}} \right| = \ln(10) \frac{C_{\text{A}} \cdot C_{\text{AH}}}{C_{\text{A}} + C_{\text{AH}}}$$

③ Si C_0 est la concentration totale en AH et A⁻ avec x la proportion de AH, alors.

$$\begin{cases} C_{\text{AH}} = x C_0 \\ C_{\text{A}} = (1-x) C_0 \end{cases} \Rightarrow Z = \ln(10) \frac{x \cdot (1-x)}{x + (1-x)} C_0$$

$$\Rightarrow Z = \ln(10) x(1-x) C_0$$

Dérivée $\frac{dZ}{dx} = \ln(10) (1-2x) C_0$

- $\rightarrow \oplus$ si $x < 1/2$
- \rightarrow s'annule en $x = 1/2$
- $\rightarrow \ominus$ si $x > 1/2$

$\Rightarrow Z$ est maximal pour $x = 0,5$.

① Cherchons ce qui signifie que le pouvoir tampon est maximal (= meilleure invariance du pH suite à la perturbation par ajout modéré de base forte) lorsque le tampon est constitué d'un mélange équimolaire d'acide et de sa base conjuguée.

② Z est d'autant plus grand que C_0 est élevé \Rightarrow travail en milieu concentré

④ Si $x = 0,5$ alors $\text{pH} = \text{pKa}$

\Rightarrow on part d'un solution d'acide concentré et on y introduit une base forte (de manière à pouvoir régler la variation de volume) jusqu'à ce que $\text{pH} = \text{pKa}$.