

Chapitre 6

Application de l'équilibre en milieu aqueux

Équilibre acide base

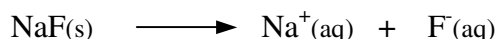
6.1 Solutions d'acides ou de bases contenant un ion commun

On a étudié la dissociation d'un acide en milieu aqueux. La dissociation dépend de la constante d'équilibre. Plus la constante est faible plus la dissociation est faible. Qu'arrive-t-il à l'équilibre d'un acide faible comme HF dans une solution contenant des ions F⁻ (**ion commun**). Pour observer le phénomène il s'agit de dissoudre du NaF dans une solution aqueuse de HF par exemple.

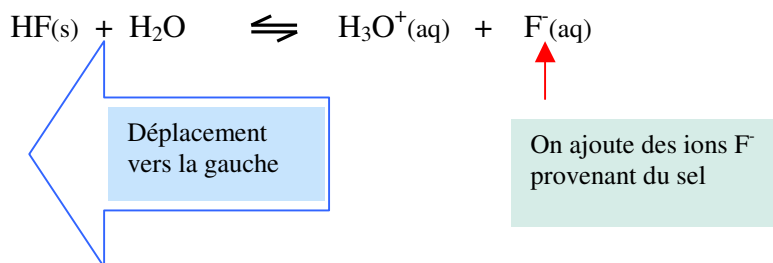
Soit l'équilibre existant dans une solution aqueuse de HF:



On ajoute du NaF, sel se dissociant complètement:



L'ajout de l'ion commun F⁻ déplace l'équilibre vers la gauche de telle sorte que la concentration des ions H₃O⁺ diminue.



On peut aussi dire qu'un acide se dissocie moins lorsqu'il est en présence d'un ion commun.

Exercice: Calculez la concentration des ions H_3O^+ et le pH d'une solution aqueuse de HF à 0,1 mol/L. ($K_a = 6,3 \times 10^{-4}$)

Réponse: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,63 \times 10^{-3}$ et $\text{pH} = 2,12$

Exercice: Calculez la concentration des ions H_3O^+ et le pH d'une solution contenant du NaF à 0,1 mol/L et du HF à 0,1 mol/L. Pour faire cet exercice il s'agit de commencer avec la réaction complète (NaF) et ensuite de traiter le HF.

Réponse: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \times 10^{-4}$ et $\text{pH} = 3,2$

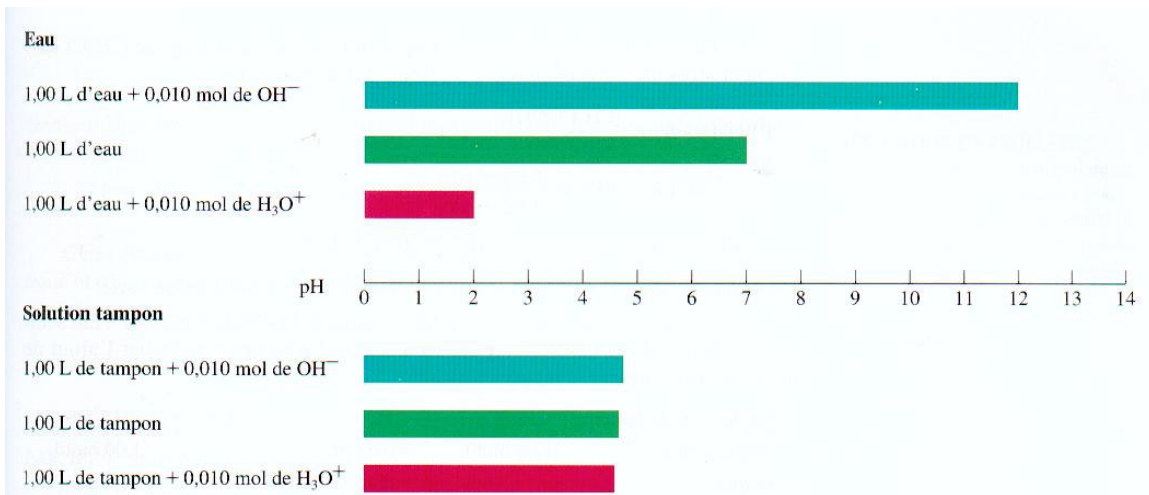
Voir aussi l'exemple 6.1 du volume à la page 259.

6.2 et 6.3 Solutions tampons



En recherche biomédicale, l'utilisation de solutions tampons est essentielle.

La solution du dernier exercice, qui contient à la fois de l'acide HF et son sel le NaF, est une solution tampon. Une telle solution a la propriété de résister à des variations importantes de pH si on y ajoute une petite quantité d'acide fort ou de base forte. La figure qui suit illustre cette propriété.



L'eau pure subit des variations importantes de pH lorsqu'on lui ajoute une petite quantité d'ions H_3O^+ ou d'ions OH^- . Une solution tampon résiste assez bien aux variations de pH.

Une solution tampon doit contenir:

- Un acide faible et son sel fournissant sa base conjuguée.
- Une base faible et son sel fournissant son acide conjugué.

De plus pour avoir une bonne efficacité les concentrations d'acide et de sel doivent être à peu près égales et leurs concentrations élevées, de l'ordre du dixième de mol/L.

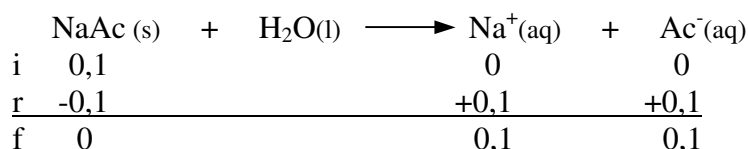
Nous allons étudier comment on calcule le pH d'une telle solution et ensuite son fonctionnement.

Calcul du pH d'une solution tampon

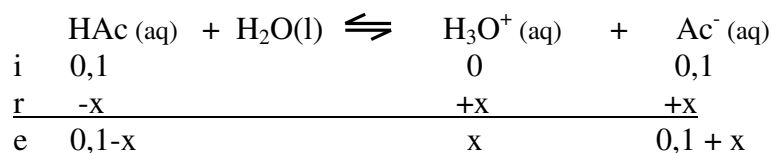
Ce calcul est identique à celui du dernier exercice.

Exemple: Calcul du pH d'une solution contenant du CH_3COONa (NaAc) 0,1 mol/L et du CH_3COOH (HAc) 0,1 mol/L.

On commence par le sel NaAc 0,1 mol/L.



On traite ensuite l'acide faible HAc:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{(x)(0,1)}{(0,1)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} = K_a$$

$$\text{pH} = \text{pKa}$$

On peut généraliser ces deux dernières relations lorsqu'on a des concentrations équimolaires (même nombre de moles) en acide et en base conjuguée.

Exercice: Calculer le pH d'une solution contenant 0,1 mol/L de NH_3 et 0,1 mol/L de NH_4Cl .

Réponse: $\text{pH} = 9,3$

Dans une solution tampon comprenant une **base faible** et son **sel** en quantité **équimolaire**, la $[\text{OH}^-]$ est égale au K_b de la base et le pOH est égal au pK_b de cette base.

$$\text{pOH} = \text{pK}_b$$

Fonctionnement d'une solution tampon

Si une solution tampon résiste aux variations de pH, c'est parce qu'elle contient à l'équilibre une concentration importante d'acide et une concentration importante de sa base conjuguée. L'acide pourra absorber une base que l'on ajoute et sa base conjuguée un acide que l'on ajoute.

Comme on le verra plus loin, la réaction d'un acide avec une base (réaction de neutralisation) est une réaction complète indépendamment de la force de ces deux substances.



Exemple: Soit une solution tampon contenant du CH_3COONa (NaAc) 0,1 mol/L et du CH_3COOH (HAc) 0,1 mol/L. On ajoute à 1,0 L de cette solution 0,001 mol de HCl. Calculez la variation de pH.

Avant l'addition de HCl:

La solution tampon renferme un mélange équimolaire d'acide faible et de son sel. Comme on l'a démontré précédemment, le pH est égal au pKa de l'acide.

$$\text{pH} = 4,74$$

Après l'addition:

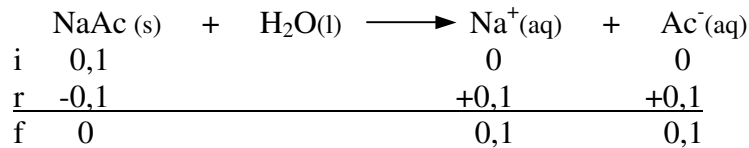
Les concentrations initiales sont: $[\text{HCl}] = 0,001 \text{ mol/L}$

$[\text{NaAc}] = 0,1 \text{ mol/L}$

$[\text{HAc}] = 0,1 \text{ mol/L}$

On doit traiter d'abord les réactions complètes. Comme il en existe plusieurs, il y a différentes façon de faire ce calcul. Je suggère la suivante:

Commençons par le sel:



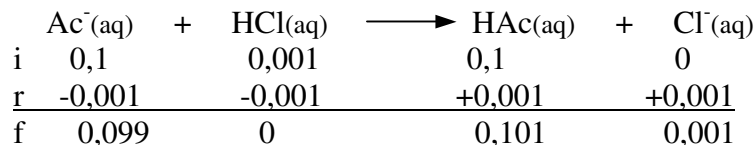
Après chaque réaction il est utile de faire un bilan:

$[\text{HCl}] = 0,001 \text{ mol/L}$ acide fort

$[\text{Ac}^-] = 0,1 \text{ mol/L}$ base (l'ion Na^+ n'intervient pas dans les équilibres)

$[\text{HAc}] = 0,1 \text{ mol/L}$ acide faible

On traite ensuite la réaction de neutralisation entre l'acide fort et la base conjuguée.



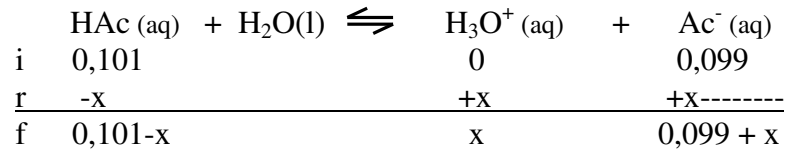
Bilan:

$[\text{Cl}^-] = 0,001 \text{ mol/L}$ ne participe pas à l'équilibre, base conjuguée négligeable

$[\text{Ac}^-] = 0,099 \text{ mol/L}$ base

$[\text{HAc}] = 0,101 \text{ mol/L}$ acide faible

Finalement on traite la dissociation de l'acide faible HAc en tenant compte de la concentration des ions Ac⁻ déjà présents.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{(x)(0,099)}{(0,101)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,84 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,74$$

Variation de pH = 0 (négligeable)

Exercice: Soit une solution tampon contenant du CH₃COONa (NaAc) 0,1 mol/L et du CH₃COOH (HAc) 0,1 mol/L. On ajoute à 1,0 L de cette solution 0,001 mol de NaOH. Calculez la variation de pH.

Préparation d'un tampon de pH donné

A) À partir d'un acide faible et de son sel ou d'une base faible avec son sel.

En utilisant des tables de constante d'acide et de base on peut facilement préparer des solutions tampons. Par exemple si on veut un tampon de $\text{pH} = 4,74$ on utilise l'acide acétique et un de ses sels.

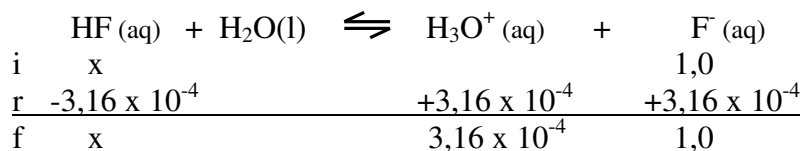
Pour une solution tampon de $\text{pH} = 3,2$ on utiliserait HF et son sel de sodium (NaF). Selon la valeur apparaissant dans la table le pK_a de HF est égale à 3,2. Si on veut une solution tampon de $\text{pH} = 3,5$ on pourrait utiliser du HF et du NaF mais ajuster les concentrations.

Exemple: Préparation d'une solution tampon de $\text{pH} = 3,5$ avec du HF et du NaF.

Pour faire une telle préparation **on fixe une concentration** à une des deux substances.

$[\text{NaF}]_{\text{initiale}} = 1,0 \text{ mol/L}$

On veut un pH de 3,5 donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5} = 3,16 \times 10^{-4}$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{(3,16 \times 10^{-4})(1,0)}{(x)} = 6,3 \times 10^{-4}$$

$$x = [\text{HF}] = 0,5 \text{ mol/L}$$

Exercice: Vous devez préparer une solution tampon de $\text{pH} = 9,25$. En vous référant aux tables des K_a et K_b quels substances utiliseriez vous? (le milieu est basique)

Exercice: Vous devez préparer 500 mL d'une solution tampon de $\text{pH} = 10,4$. Vous avez à votre disposition du CH_3NH_2 et du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Quelle masse de chacune de ces substances sera requise? (Supposez une concentration initiale de CH_3NH_2 égale à $0,1 \text{ mol/L}$)

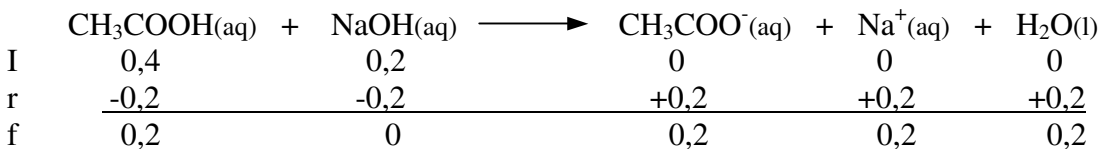
Réponse: 1,55 g de CH_3NH_2 et 6,75 g de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$.

B) Par neutralisation

Une solution tampon peut se préparer en mélangeant une solution d'acide faible avec une solution de base forte. Le but de ce mélange est de former en quantité suffisante son sel contenant la base conjuguée de l'acide faible.

Exemple: On mélange 100 mL d'une solution de CH_3COOH $0,8 \text{ mol/l}$ à 100 mL d'une solution de NaOH $0,4 \text{ mol/L}$. Comme on l'a déjà mentionné, cette réaction est complète.

Suite à la dilution: Les concentrations initiales deviennent $0,4 \text{ mol/L}$ pour CH_3COOH et $0,2 \text{ mol/L}$ pour NaOH .

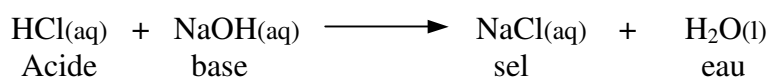


Il reste donc, suite à cette neutralisation, des concentrations égales d'acide faible et de son sel. La solution a un pH de 4,74.

6.4 Titrages et courbes de titrage

Réactions de neutralisation

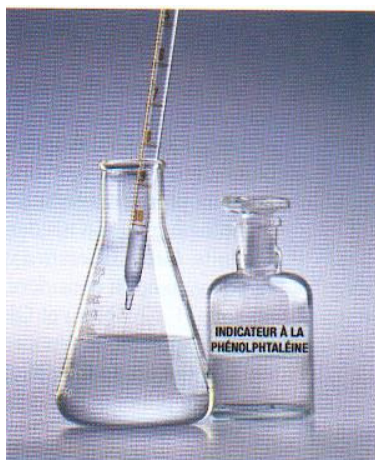
Lorsqu'on fait réagir un acide avec une base, réaction appelée neutralisation, les caractéristiques de l'acide et de la base s'annulent, ou se neutralisent. Ces deux substances sont converties en solution aqueuse d'un composé ionique, appelé sel.



Ces réactions de neutralisation sont des réactions complètes même dans le cas des acides ou des bases faibles.

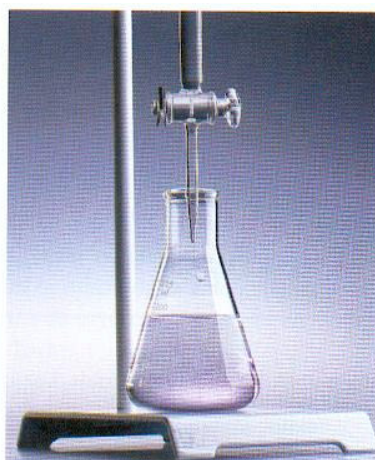
Titrages d'acides forts par des bases fortes ou l'inverse

Titration de HCl par du NaOH.



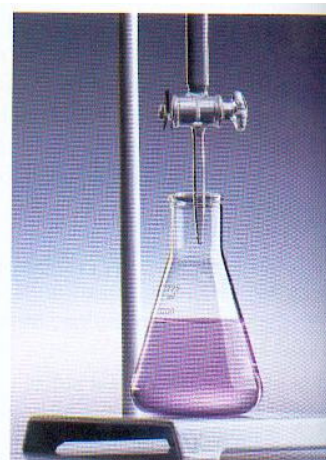
(a)

À l'aide d'une pipette on mesure une quantité de HCl à neutraliser. On ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution de phénolphthaleïne.



(b)

On laisse s'écouler dans un erlenmeyer le NaOH. HCl est en excès et le NaOH est le réactif limitant. La solution demeure incolore.



(c)

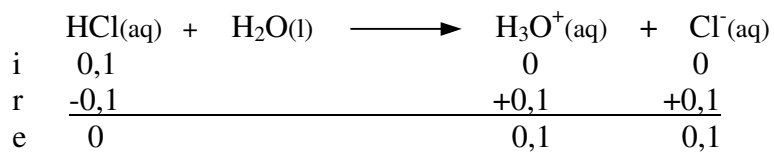
Lorsque l'acide est tout juste neutralisé, le point équivalent est atteint. Une goutte de base supplémentaire rend le milieu basique et fait virer la solution rose pâle.

Calcul du pH lors du titrage

Soit le titrage de 25 mL d'une solution de HCl 0,1 mol/L avec du NaOH 0,1 mol/L.

Il s'agit de calculer le pH: avant l'addition de NaOH
 après l'addition de 12,5 ml de NaOH
 après l'addition de 25 ml de NaOH
 après l'addition de 30 ml de NaOH

Avant l'addition de NaOH



$$\text{pH} = 1$$

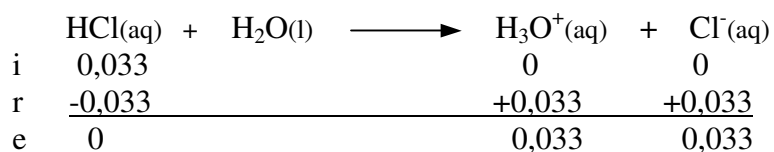
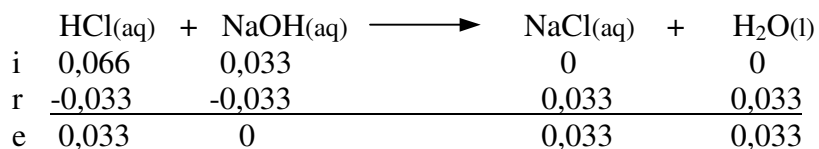
Après l'addition de 12,5 ml de NaOH

Calcul des nouvelles concentrations suite à la dilution:

$$\text{Volume total} = 25 \text{ mL} + 12,5 \text{ mL} = 37,5 \text{ mL}$$

$$\text{Pour HCl : } \frac{25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{37,5 \text{ mL}} = 0,066 \text{ mol/L}$$

$$\text{Pour NaOH : } \frac{12,5 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{37,5 \text{ mL}} = 0,033 \text{ mol/L}$$



$$\text{pH} = -\log 0,033 = 1,48$$

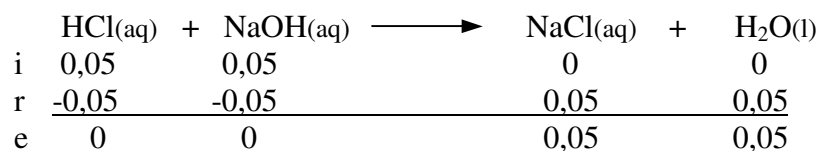
Après l'addition de 25 ml de NaOH

Calcul des nouvelles concentrations suite à la dilution:

$$\text{Volume total} = 25 \text{ mL} + 25 \text{ mL} = 50 \text{ mL}$$

$$\text{Pour HCl : } \frac{25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{50 \text{ mL}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$\text{Pour NaOH : } \frac{25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{50 \text{ mL}} = 0,05 \text{ mol/L}$$



Il reste, en solution, un sel d'acide fort et de base forte. Un tel sel ne change pas le pH de l'eau pure.

$$\text{pH} = 7$$

Ce point particulier est appelé point équivalent. Il est atteint lorsque le nombre de mole d'acide est égal au nombre de mole de base.

C'est à ce point que l'on peut utiliser la formule (pour les monoacides):

$$\text{CaVa} = \text{CbVb}$$

Ca et Cb sont les concentrations de l'acide et de la base
Va et Vb les volumes d'acide et de base

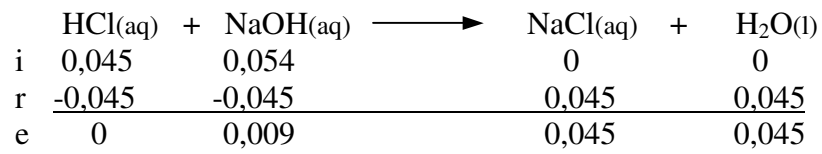
Après l'addition de 30 ml de NaOH

Calcul des nouvelles concentrations suite à la dilution:

$$\text{Volume total} = 25 \text{ mL} + 30 \text{ mL} = 55 \text{ mL}$$

$$\text{Pour HCl : } \frac{25 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{55 \text{ mL}} = 0,045 \text{ mol/L}$$

Pour NaOH : $\frac{30 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L}}{55 \text{ mL}} = 0,054 \text{ mol/L}$



Il reste 0,009 mol/L de NaOH, une base forte

$$\text{pOH} = -\log 0,009 = 2,05$$

$$\text{pH} = 11,95$$

Courbe de titrage acide fort-base forte

