

The image shows three Erlenmeyer flasks arranged horizontally against a dark grey background. Each flask contains a clear liquid. In the leftmost flask, a blue liquid is being poured from a pipette into the neck, with several droplets visible. The middle flask shows the blue dye beginning to diffuse from the neck into the main body of the liquid. The rightmost flask shows the dye more fully dispersed, with a large, cloud-like mass of blue color in the center of the liquid. The text 'Chimie des Solutions' is overlaid in white, serif font across the middle of the flasks.

Chimie des Solutions

ÉQUILIBRES EN SOLUTION AQUEUSE

Théorie d'Arrhénius :

- Un acide est une espèce qui se dissocie dans l'eau en libérant des ions H^+ :

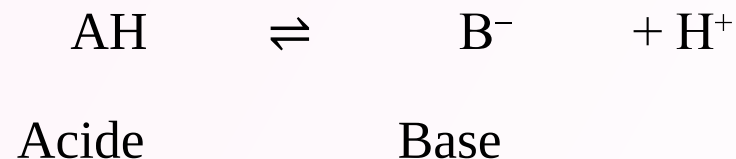


- Une base est une espèce qui se dissocie dans l'eau en libérant des ions OH^- :



Théorie de Brönsted :

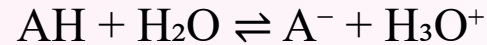
- Un acide = donneur de protons (H^+).
- Une base = accepteur de protons (H^+).



⚠ Remarque : en solution aqueuse, le proton H^+ n'existe jamais seul, il est toujours associé à une base.

Couples acide-base

À tout acide correspond une base conjuguée, et à toute base correspond un acide conjugué.
On définit ainsi les couples acides-bases :



- AH/A⁻ est un couple acide-base.
- A⁻ est la base conjuguée de l'acide AH.

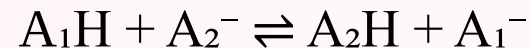
Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique est un échange de protons entre deux couples acide-base.

- Exemple avec les couples A₁H/A₁⁻ et A₂H/A₂⁻ :



- Réaction globale :



On constate que :

- l'acide 1 réagit avec la base 2 pour donner l'acide 2 et la base 1, et réciproquement (réaction réversible).

Formule générale :
Acide1 + Base2 $\rightleftharpoons$ Acide2 + Base1

Conclusion :

Toute réaction acido-basique correspond à l'échange d'un proton H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

- **Quelques propriétés des acides et des bases :**

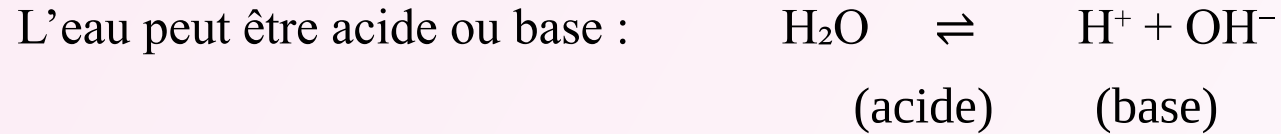
- a) Les acides :**

- Saveur acidulée (vinaigre, citron).
- Changent la couleur du papier tournesol.
- Réagissent avec les métaux pour donner un sel + dégagement de H_2 .

- b) Les bases**

- Saveur amère
- Donne une impression de « glissant » (savon)

Le cas de l'eau



- On dit que l'eau est une molécule **ampholyte** (ou amphotère, c'est la même chose).
- En associant les deux réactions, on obtient une réaction d'**auto-prolyse** :

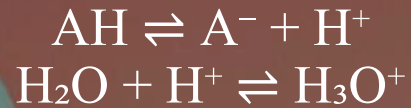


Dont :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ °C} = 298 \text{ K et } 1 \text{ atm.}$$

K_e est le produit ionique de l'eau.

Équilibre en solution



On définit alors la **constante d'acidité** : $K_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$

Pour les solutions diluées, on confond activité et concentration (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou M) : $a_i = C_i$.

Alors pour l'équilibre suivant : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$

On définit une **constante de basicité** : $K_b = [\text{AH}][\text{OH}^-] / [\text{A}^-]$

et donc le produit : $K_a \times K_b = K_e = 10^{-14}$

⚠ La définition d'une constante de basicité K_b est donc inutile. On utilise donc uniquement les constantes d'acidité K_a .

Force des acides et des bases

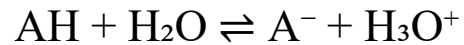
Un couple acide-base est caractérisé par la valeur de pK_a .

On définit pK_a par :

$$pK_a = -\log K_a$$

II.1. Force des acides :

Un **acide fort** est totalement dissocié en solution :



- $K_a > 1$ (car l'acide est totalement dissocié) donc $pK_a < 0$.

☞ Donc tout acide ayant un $pK_a < 0$ sera un acide fort.

La base conjuguée A^- de cet acide fort n'a pas de propriétés basiques. C'est une base dite inactive.

☞ Si K_a est très élevée, la réaction est totale et l'acide est totalement dissocié (acide fort). On met une seule flèche ($\rightarrow$).

☞ Si K_a est faible, la dissociation est partielle, l'acide est faible. On met une double flèche ($\rightleftharpoons$).

✓ Il est évident que plus un acide est faible, plus son pK_a est grand. De même, plus un acide est faible, plus sa base conjuguée sera forte.

Force des bases :

Une **base forte** est totalement dissociée en solution.

Les bases à structure ionique telles que NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont totalement dissociées en solution et leurs propriétés basiques sont dues à l'ion OH^- .

La réaction dans l'eau est considérée comme base dans la théorie de Brönsted. La réaction est **totale**.

Par contre pour les bases faibles, la dissociation est partielle, on met donc une double flèche.

Classification des acides et des bases :

La force des acides et des bases varie dans de larges proportions.

On préfère classer les bases selon leur pK_a :

Plus un acide est dissocié (fort), plus la constante K_a est élevée, plus le pK_a sera faible.

Plus une base est forte, plus son K_b sera élevé, plus son pK_b sera faible.

Remarque :

Pour les acides plus forts que H_3O^+ ($[\text{HA}] = 0$, $\text{pK}_a < 0$) et les bases plus fortes que OH^- ($[\text{A}^-] = 0$, $\text{pK}_a > 14$), on ne peut pas déterminer leur pK_a dans l'eau, puisqu'ils sont nivelés par l'eau.

👉 Il faut utiliser un autre solvant que l'eau.

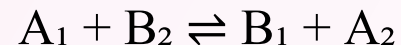
Seules les couples ayant un pK_a dans le domaine $[0, 14]$ peuvent être étudiés dans l'eau.

Prévision des réactions

Soient deux couples acide-bases : A_1/B_1 et A_2/B_2



Réaction globale



Constante d'équilibre :

$$K = K_{a1} / K_{a2}$$

$$\Rightarrow pK = pK_{a2} - pK_{a1}$$

$$\text{Donc : } K = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

Si $pK_{a2} > pK_{a1}$ alors $K > 1 \rightarrow$ l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

Si $pK_{a2} < pK_{a1}$ alors $K < 1 \rightarrow$ l'équilibre est déplacé dans le sens inverse.

Calcul du pH des solutions aqueuses

Notion de pH

$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$ où a_{H^+} est l'**activité de l'ion H_3O^+** .

Dans les solutions diluées ($C \leq 0,1 \text{ M}$), on assimile activité et concentration : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

- **Échelle de pH (dans l'eau) :**

$$0 \leq \text{pH} \leq 14$$

- $\text{pH} = 0 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$

- $\text{pH} = 14 \rightarrow [\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ M}$

- Dans l'eau pure : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ M}$ →
 $\text{pH} = 7$ (neutre à 25 °C)

Points importants

- Ne pas confondre **acide** et **solution acide**.
- Le **pH** mesure l'acidité ou la basicité d'une solution, pas la force intrinsèque d'un acide ou d'une base.
- Le **pK_a** caractérise la force d'un acide dans un solvant et à une température donnée, indépendamment de la concentration.

☞ Donc : le pH dépend de la solution, le pK_a dépend de l'acide.

Définition selon [H₃O⁺]

- [H₃O⁺] = 10⁻⁷ mol/L → pH = 7 → solution neutre
- [H₃O⁺] > 10⁻⁷ mol/L → pH < 7 → solution acide
- [H₃O⁺] < 10⁻⁷ mol/L → pH > 7 → solution basique

pOH : $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

Avec [H₃O⁺][OH⁻] = 10⁻¹⁴ → pH + pOH = 14

Domaine de prédominance (loi de Henderson–Hasselbalch) :

- Pour un couple HA/A⁻ : $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{A}^-]/[\text{HA}])$
- Si [HA] > [A⁻] → pH < pK_a (acide prédomine)
- Si [HA] = [A⁻] → pH = pK_a (équilibre)
- Si [HA] < [A⁻] → pH > pK_a (base prédomine)

pH des solutions d'acides, de bases et de sels

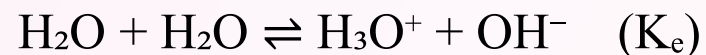
- Pour un **monoacide** fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{acide}}$
- Pour un **diacide** fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 C_{\text{acide}}$
- ☞ En pratique, pour déterminer le pH :

1. Écrire les réactions d'équilibre.
2. Établir les équations de conservation de la matière.
3. Appliquer l'électroneutralité (charges positives = charges négatives).

a) Acide fort :

Les couples acido-basiques mis en jeu sont : AH/A^- et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$

Équilibres :



Conditions initiales (Ei) :

$$[\text{AH}] = C_a \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0 \quad [\text{A}^-] = 0 \quad [\text{OH}^-] = 0$$

Conditions finales (Ef) :

$$[\text{AH}] = 0 \quad [\text{A}^-] = C_a \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a \quad [\text{OH}^-] = 0$$

- En solution, on a 5 espèces : AH , A^- , H_2O , OH^- et H_3O^+ .
Leurs concentrations sont liées par trois relations :

1. Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

2. Conservation de la matière : $[\text{A}^-] = C_a$

3. Électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

Détermination de $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

D'après (1) : $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$

En remplaçant dans (3) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]) \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

Équation du second degré, solution : $[\text{H}_3\text{O}^+] = (C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}) / 2$

Donc : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Approximations possibles

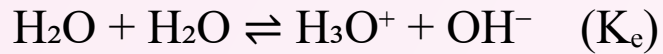
- Si $C_a \gg 10^{-7} \text{ M} \rightarrow$ l'acide est totalement dissocié.
- Les H_3O^+ provenant de l'eau sont négligeables $\rightarrow [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Alors : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = C_a$

⚠ Formule simplifiée : $\text{pH} = -\log C_a$

b) Acide faible :

- Les couples acido-basiques sont : AH/A^- et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$
- Équilibres :



- Conditions initiales (Ei) :

$$[\text{AH}] = C_a \quad [\text{A}^-] = 0 \quad [\text{OH}^-] = 0 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0$$

- Conditions finales (Ef) :

$$[\text{AH}] = C_a(1 - \alpha) \quad [\text{A}^-] = C_a\alpha \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = C_a\alpha \quad [\text{OH}^-] = 0$$

Relations entre concentrations :

1. Loi d'action de masse : $\text{K}_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{AH}]$
2. Produit ionique de l'eau : $\text{K}_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
3. Conservation de la matière : $C_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$
4. Électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

Détermination de $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

- De (1) : $[\text{A}^-] = (\text{K}_a [\text{AH}]) / [\text{H}_3\text{O}^+]$
- De (2) : $[\text{OH}^-] = \text{K}_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$
- De (3) : $[\text{AH}] = C_a - [\text{A}^-]$

En combinant :

→ Équation du 3^e degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \text{K}_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (\text{K}_e + C_a\text{K}_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - \text{K}_a\text{K}_e = 0$$

Approximations usuelles :

1. Si $\text{pH} \leq 6,5 \rightarrow$ on néglige l'apport de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dû à l'eau.
2. Si $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1 \rightarrow$ l'acide est peu dissocié, donc $[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$.

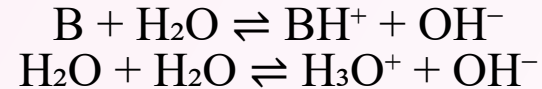
Alors, formule simplifiée : $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$

(valable si $\text{pH} \leq 6,5$ et $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$)

c) Base forte

- **Couples acido-basiques en jeu :** BH^+/B et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

Réactions :



- Conditions initiales (Ei) : $[\text{B}] = C_b$, le reste = 0
Conditions finales (Ef) : $[\text{BH}^+] = \bar{C}_b$, $[\text{OH}^-] = C_b$

- **Espèces présentes :** B , H_2O , BH^+ , H_3O^+ , OH^-

- **Relations fondamentales :**

1. $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

2. Conservation : $C_b = [\text{BH}^+]$

3. Électroneutralité : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$

- En combinant : $[\text{OH}^-] = C_b + K_e/[\text{OH}^-] \Leftrightarrow [\text{OH}^-]^2 - C_b[\text{OH}^-] - K_e = 0 \rightarrow \text{Équation du 2}^\text{e} \text{ degré.}$

Approximations :

- Si la solution est suffisamment basique ($[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$) $\rightarrow \text{pH} > 7$
- Si la base est suffisamment forte ($[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$) $\rightarrow \text{pH} \geq (\text{pK}_a + 1)$

Alors : $[\text{OH}^-] = C_b$ $\text{pOH} = -\log C_b$ $\rightarrow \text{pH} = 14 + \log C_b$

d) Base faible

Couples acido-basiques en jeu : BH^+/B et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

- Réactions :
 $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^- \quad (\text{K}_a)$
 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad (\text{K}_e)$

Conditions initiales (Ei) :

$$[\text{B}] = \text{C}_b$$

Conditions finales (Ef) :

$$[\text{B}] = \text{C}_b(1 - \alpha), [\text{BH}^+] = \text{C}_b\alpha, [\text{OH}^-] = \text{C}_b\alpha$$

Espèces présentes : B , H_2O , BH^+ , H_3O^+ , OH^-

Relations fondamentales :

- Produit ionique : $\text{K}_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
 - Loi d'action de masse : $\text{K}_a = [\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{BH}^+]$
 - Conservation : $\text{C}_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$
 - Électroneutralité : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$
- En combinant, on obtient une équation du 3^e degré.

Approximations (pour simplifier) :

- Solution suffisamment basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} \geq 7$
- Base suffisamment faible : $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}] \rightarrow \text{pH} \geq (\text{pK}_a + 1)$

Alors :

- Électroneutralité : $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$
- Conservation : $\text{C}_b \approx [\text{B}]$
- Loi d'action de masse : $\text{K}_a = [\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{BH}^+]$

Finalelement : $\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log \text{C}_b - \log \text{K}_e)$

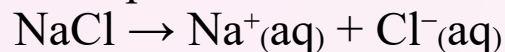
Donc : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log \text{C}_b$

⚠ Formule simplifiée (valable si $\text{pH} \geq 7$ et $\text{pH} \geq (\text{pK}_a + 1)$) : **Base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log \text{C}_b$**

pH d'une solution aqueuse d'un sel

a) Sel d'acide fort et de base forte (sel neutre)

Exemple : NaCl

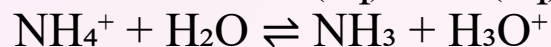
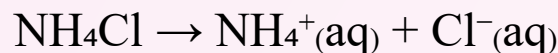


Na^+ et Cl^- ne présentent aucun caractère acide-base.

☞ **Solution neutre : pH = 7**

b) Sel d'acide fort et de base faible (sel acide)

Exemple : NH_4Cl

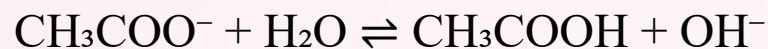


Le pH est celui de l'acide faible NH_4^+ :

☞ **pH = $\frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$**

c) Sel d'acide faible et de base forte (sel basique)

Exemple : CH_3COONa

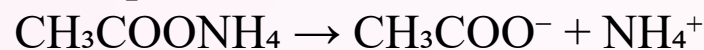


Le pH est celui de la base faible CH_3COO^- :

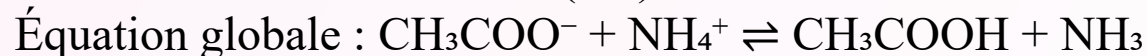
☞ **pH = $7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C_b$**

d) Sel d'acide faible et de base faible

Exemple : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$



Réactions :



Conditions initiales : C, C, 0, 0

Conditions finales : $C(1 - \alpha)$, $C(1 - \alpha)$, $C\alpha$, $C\alpha$

Relations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{K}_{a1} [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{K}_{a2} [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3]$$

Donc :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_{a1} + \log([\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]) \\ &= \text{pK}_{a2} + \log([\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]) \end{aligned}$$

Finalement :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) + \frac{1}{2} \log([\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_3] / [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4^+])$$

Cas particulier :

Si $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+]$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3]$, alors :

☞ **pH = $\frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$**

pH d'une solution d'ampholyte

Exemple : HCO_3^-

- Réactions :
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (\text{K}_{a1})$
 $2 \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \quad (\text{K}_{a2})$
- Réaction globale : $2 \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3$
- Relation :
 $\text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2} = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2 / [\text{H}_2\text{CO}_3]$
 $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \text{K}_{a1} \cdot \text{K}_{a2} [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_3^{2-}]$

Dans le cas particulier où $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$:

👉 **$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$**

⚠ Ce résultat est indépendant de la concentration.

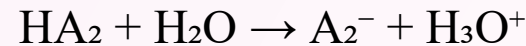
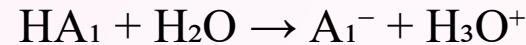
pH d'un mélange de deux acides

a) Mélange de deux acides forts ou de deux bases fortes :

Acides forts : HA_1 (C_1) et HA_2 (C_2)

Bases fortes : B_1OH (C_1) et B_2OH (C_2)

Réactions :



- Électroneutralité :
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{OH}^-] \approx \text{C}_1 + \text{C}_2$ (car $[\text{OH}^-]$ est négligeable).

👉 Pour deux acides forts : **$\text{pH} = -\log (\text{C}_1 + \text{C}_2)$**

👉 Pour deux bases fortes : **$\text{pH} = 14 + \log (\text{C}_1 + \text{C}_2)$**

b) Mélange d'un acide fort (HA₁, C₁) et d'un acide faible (HA₂, C₂)

- Acide fort : $\text{HA}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}_1^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Acide faible : $\text{HA}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Avec la loi d'action de masse : $K_a = [\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}_2]$

- Électroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{A}_1^-] \approx C_2\alpha + C_1$

On obtient : $[\text{H}_3\text{O}^+] = (C_2K_a)/(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]) + C_1 \Leftrightarrow$

Équation du second degré : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + (K_a - C_1)[\text{H}_3\text{O}^+] - C_2K_a - C_1K_a = 0$

Solution de l'équation : $[\text{H}_3\text{O}^+] = (-(K_a - C_1) + \sqrt{(K_a - C_1)^2 + 4K_a(C_1 + C_2)}) / 2$

• Approximations :

Si $C_1 \gg \alpha C_2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_1$

☞ $\text{pH} \approx -\log C_1$ (c'est l'acide fort qui impose le pH).

Si $C_1 \ll \alpha C_2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx (-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_2})/2$

☞ $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ (c'est l'acide faible qui impose le pH).

Polyacides, mélanges d'acides

Un polyacide (diacide, triacide, ...) libère successivement ses protons selon plusieurs couples acido-basiques, chacun ayant un pK distinct.

☞ En pratique, c'est l'acide le plus fort (le plus petit pK_a) qui impose la concentration en H₃O⁺ et donc le pH.

Remarque :

Pour les bases, c'est la base la plus forte qui impose la concentration en OH⁻ et donc le pH.

Récapitulatif des calculs du pH (à savoir)

(valables pour des solutions concentrées, $C \gg 10^{-7} \text{ M}$)

Espèce chimique prédominante	Expression du pH
Acide fort	$\text{pH} = -\log C_a$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
Base faible	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C_b$
Sel (acide fort + base forte)	$\text{pH} = 7$
Sel (acide faible + base forte)	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C_b$
Sel (acide fort + base faible)	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a$
Sel (acide faible + base faible)	$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

Solutions tampons

Définition :

Un tampon est constitué :

- d'un acide faible et de son sel avec une base forte, ou d'une base faible et de son sel avec un acide fort.

☞ Le pH d'une solution tampon reste presque constant :

- lors d'une dilution,
- ou lors de l'ajout d'une petite quantité d'acide (H_3O^+) ou de base (OH^-).

Pouvoir tampon :

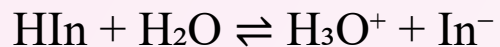
Le pouvoir tampon est défini comme la quantité de H_3O^+ ou OH^- que l'on doit ajouter pour faire varier le pH d'une unité.

- $P = dC/dpH$ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{pH}^{-1}$)
- Les tampons sont utiles dans tous les cas où l'on souhaite maintenir le pH constant.
☞ Le pH est donné par : $\text{pH} = \text{pK}$.
- Pour préparer une solution tampon de pH donné, il est conseillé de choisir un couple acide-base dont le pK est voisin du pH recherché.

- **Indicateurs de virage :**

Un indicateur est un acide faible dont les formes acide (HIn) et basique (In⁻) ont des couleurs différentes.

- Réaction :



- ➡ Le virage se produit lorsque [HIn] et [In⁻] sont comparables.

On considère qu'il est achevé quand une forme est 10 fois plus concentrée que l'autre.

- Si [In⁻] = 10 [HIn] → la forme basique prédomine.

- Utilité :

Un indicateur coloré sert à repérer la transition acide ↔ base.

⚠ La zone de virage de l'indicateur doit être incluse dans la zone du point d'équivalence.

Exemples d'indicateurs colorés :

Indicateur	pK _a	Zone de virage (pH)	Couleurs
Hélianthine	3,4	3,1 – 4,4	Rouge → Jaune
Rouge de Méthyle	4,8	4,2 – 6,3	Rouge → Jaune
Bleu de bromothymol	6,25	6,0 – 7,6	Jaune → Bleu
Phénolphtaléine	9,2	8,3 – 10	Incolore → Rouge

Titration acido-basique :

On détermine la concentration (C_a) d'un acide (ou d'une base, ex : soude) par dosage avec une solution de concentration connue (C_b).

À l'équivalence : $C_a V_{\text{acide}} = C_b V_{\text{base}}$

- **Cas particulier : demi-équivalence**
Quand $\text{pH} = \text{pK}_a$, on est à la demi-équivalence :
- on a ajouté **la moitié de la base** par rapport à la quantité initiale d'acide.
- Dans cette zone, on peut utiliser la formule de Henderson–Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

Méthode de calcul du pH lors d'un titrage :

- Identifier les espèces présentes au départ.
- Établir le tableau d'avancement.
- À l'équivalence, appliquer la formule adaptée.