

Université Paris XII-Val de Marne

ENPC

Université Paris 7



Module Physico-chimie

Chap. 2.1. Équilibres acide-base

D. Thévenot & B. Aumont

thevenot@cereve.enpc.fr

aumont@lisa.univ-paris12.fr

Cereve



Centre d'Enseignement
et de Recherche
Eau Ville Environnement

Documents pédagogiques disponibles à :
<http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/enseignement.html>

Module Physico-chimie: Plan



1. Thermodynamique chimique

⇒ D. Thévenot (environ 2 x 1,5 h de cours et TD)

2. Equilibres chimiques

⇒ D. Thévenot (environ 12 x 1,5 h de cours et TD)

3. Cinétiques chimiques

⇒ B. Aumont (6 x 1,5 h de cours et TD)

Chap. 2 Equilibres: Plan

- 2.1. Acide - base
- 2.2. Dissolution des gaz: cas de CO₂
- 2.3. Dissolution - précipitation
- 2.4. Complexation, chélation
- 2.5. Echange ionique et adsorption
- 2.6. Oxydo - réduction
- 2.7. Equilibres multiples
- 2.8. Conclusion

2.1. Acide - base

■ Objectifs

- ⇒ Composition des eaux naturelles dépend fortement des réactions acide base
- ⇒ Le pH résulte de
 - Pouvoir tampon des eaux: carbonates
 - Retombées atmosphériques (pluies) acides
 - Processus biologiques: photosynthèse → pH ↗
 - Rejets anthropiques dans l'eau, l'atmosphère et les sols
- ⇒ Le pH agit sur les [cations] et [anions]
 - Activité biologique
 - Solubilité d'oxydes et hydroxydes métalliques

2.1. Acide – base: Plan

- 2.1.1. Définitions (rappels): force ac/base
- 2.1.2. Calcul du $\text{pH}_{\text{équil}}$ de solutions simples (rappels)
- 2.1.3. Calcul du $\text{pH}_{\text{équil}}$: méthode graphique
- 2.1.4. Acides & bases naturels
- 2.1.5. Titres ou capacité acide ou basique
- 2.1.6. Pouvoir tampon acide base



2.1.1. Acide – base: Définitions

■ Proton hydraté hydron

■ H^+ solvaté fortement (H_3O^+) et lié à plusieurs H_2O par des liaisons hydrogènes: $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$..

⇒ Par convention $\Delta G^\circ = 0$ pour $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$

⇒ Vrai dans autres solvants: NH_4^+ dans NH_3 liquide

■ Définition de Brønsted

⇒ Acide + $H_2O \rightarrow$ Base + H_3O^+

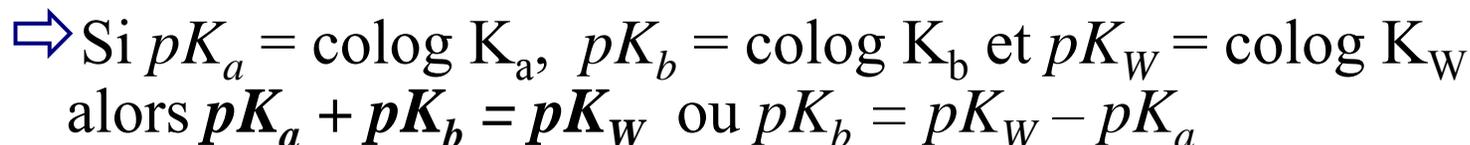
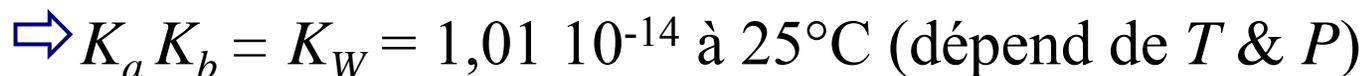
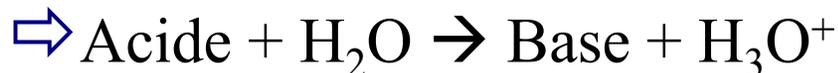
○ $K_a = (\text{Base}) (H_3O^+) / (\text{Acide}) \rightarrow$ Force acide $\nearrow \equiv K_a \nearrow$

⇒ Base + $H_2O \rightarrow$ Acide + OH^-

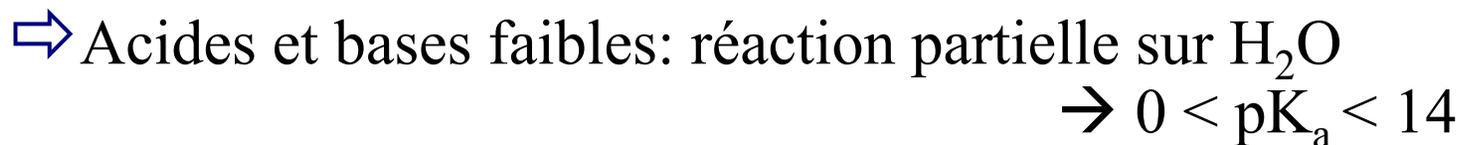
○ $K_b = (\text{Acide}) (OH^-) / (\text{Base}) \rightarrow$ Force base $\nearrow \equiv K_b \nearrow$

2.1.1. Acide – base: Définitions

■ Équilibre acide base



■ Conclusions



2.1.1. Acide – base: Définitions

■ Des questions ?



2.1.2. Calcul du $\text{pH}_{\text{équil}}$ de solutions simples (rappels)

■ Concentration totale (initiale) de l'espèce mise en solution:

⇒ Supposée connue: ajout ou mesure

■ Méthodologie de calcul du pH

⇒ Identification des espèces en solution

⇒ Identification des réactions

⇒ Écriture des lois d'action de masse

⇒ Bilan matière: $\sum_i n_i = \text{nombre mol total (apporté)}$

⇒ Bilan des charges (électroneutralité): $\sum_i z_i [i^{z_i}] = 0$

2.1.2. Calcul du $pH_{\text{équil}}$ de solutions simples (rappels)

■ Solution d'acide fort à C_{AF}°



⇒ $pH = -\log C_{AF}^{\circ}$

⇒ Conditions de validité: $C_{AF}^{\circ} > 10^{-7}$ et $pK_a \leq 0$

■ Solution d'acide faible à C_{Af}°



⇒ $pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_{Af}^{\circ}$

⇒ Conditions de validité: $C_{Af}^{\circ} > 10^{-7}$ et condition nécessaire pour que Af soit peu dissocié:

$$[H_3O^+] = [Bf] \ll [Af] = C_{Af}^{\circ} \Leftrightarrow C_{Af}^{\circ} \gg K_a$$

2.1.2. Calcul du $pH_{\text{équil}}$ de solutions simples (rappels)

■ Solution de base forte à C_{BF}°

⇒ $BF + H_2O \rightarrow \text{Acide (de force négligeable)} + OH^-$

⇒ $pH = 14 + \log C_{BF}^{\circ}$

⇒ Conditions de validité: $C_{BF}^{\circ} > 10^{-7}$ et $pK_b \leq 0$

■ Solution de base faible à C_{Bf}°

⇒ Base faible (Bf) + $H_2O \rightleftharpoons$ Acide faible (Af) + OH^-

⇒ $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_{Bf}^{\circ}$

⇒ Conditions de validité: $C_{Bf}^{\circ} > 10^{-7}$ et condition nécessaire pour que Bf soit **peu dissociée**:

$$[OH^-] = [Af] \ll [Bf] = C_{Bf}^{\circ} \Leftrightarrow C_{Bf}^{\circ} \gg K_B = 10^{-14} / K_a$$

2.1.2. Calcul du $\text{pH}_{\text{équil}}$ de solutions simples (rappels)

■ Rappels

⇒ Solution d'acide à C_A°

○ pH diminue si C_{AF}° ou C_{Af}° augmente
→ $-\log C_A^\circ$

⇒ Solutions de base à C_B°

○ pH augmente si C_{BF}° ou C_{Bf}° augmente
→ $+\log C_B^\circ$

2.1.2. Calcul du $\text{pH}_{\text{équil}}$ de solutions simples (rappels)

■ Des questions ?



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Graphiques $\log []_{\text{équil}}$ vs $pH_{\text{équil}}$

⇒ Permet de *comparer les concentrations des espèces*, à l'équilibre

- Simplification des équations de bilan de matière ou de charges : *espèces majoritaires* ?
- Linéarisation des variations de $[]$ en fonction du pH

⇒ Dans tous les cas

- $\log (H_3O^+) = - pH_{\text{équil}} \cong \log [H_3O^+]$
- $\log (OH^-) = - 14 + pH_{\text{équil}} \cong \log [OH^-]$

⇒ Souvent on prend $() \cong []$ soit $\gamma_i = 1$

2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Graphiques $\log []_{\text{équil}}$ vs $pH_{\text{équil}}$: utilisation

- ⇒ **Bilan matière:** $C_T = \sum []_i$
- ⇒ **Lois d'action de masse** pour chaque réaction
 - Comparaison des concentrations dans chaque zone de pH → simplification
- ⇒ **Tracé** des $\log []_{\text{équil}}$ vs $pH_{\text{équil}}$ imposé
- ⇒ **Bilan de charges:** électroneutralité
 - Comparaison des concentrations dans chaque zone de pH → simplification de l'équation
- ⇒ **Détermination** graphique ou par calcul du $pH_{\text{équil}}$ et des $[]_{\text{équil}}$ → validation des hypothèses !

2.1.3. Calcul complet du $\text{pH}_{\text{équil}}$



■ Solution de 1 mM HA ou NaA dans l'eau: tracés

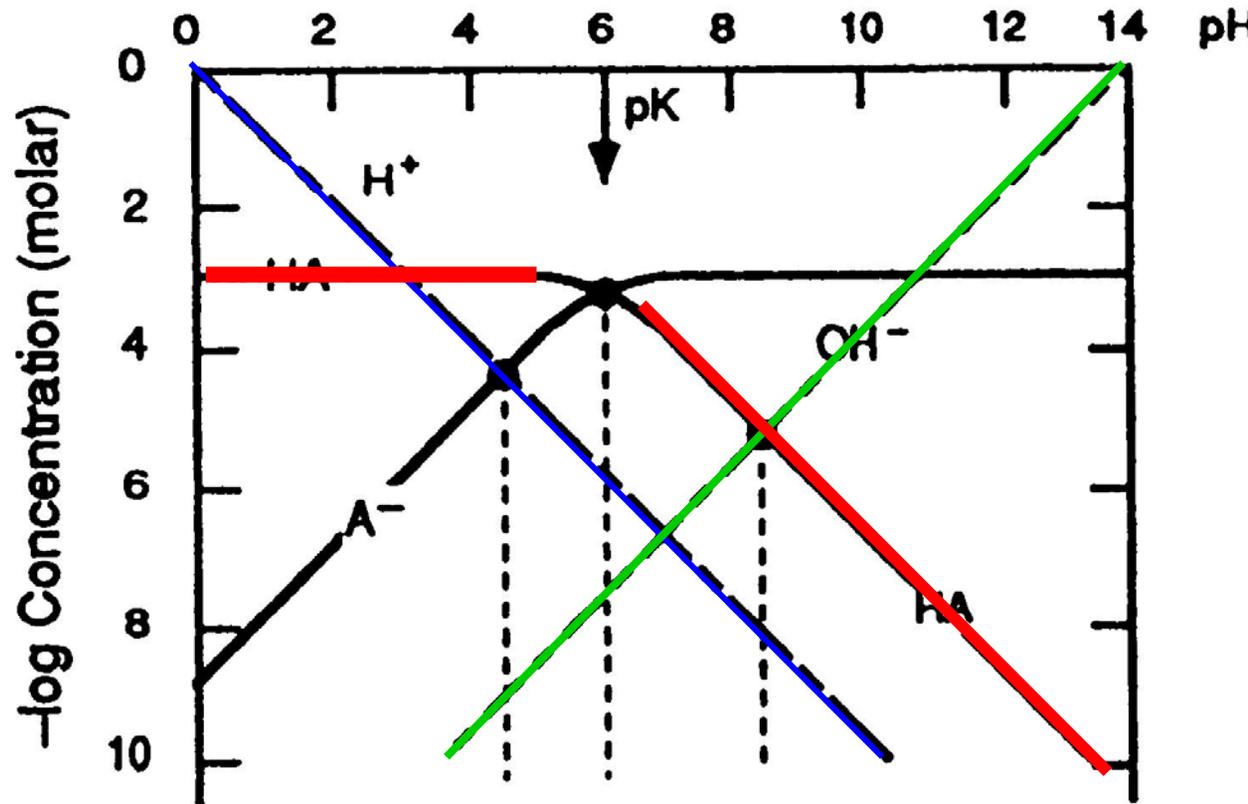
■ $[\text{H}_3\text{O}^+]$

■ $[\text{OH}^-]$

■ $[\text{HA}]$

⇒ 1 mM si
 $\text{pH} < \text{p}K_a$

⇒ $10^{-3} /$
 $\{1 + K_a / [\text{H}^+]\}$
 $\cong 10^{-3} [\text{H}^+] / K_a$
si $\text{pH} > \text{p}K_a$



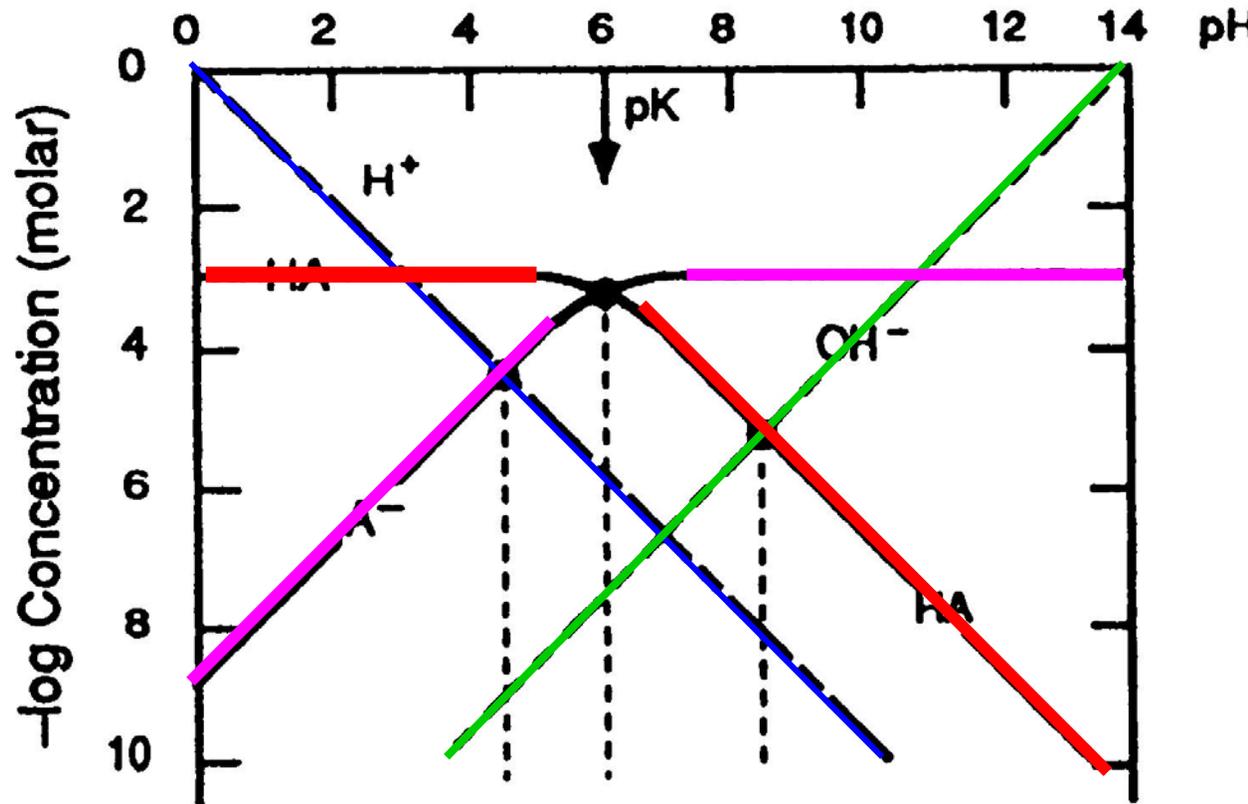
2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Solution de 1 mM HA ou NaA dans l'eau: tracés

■ $[A^-]$

⇒ 1 mM si
 $pH > pK_a$

⇒ $10^{-3} /$
 $\{[H^+] / K_a + 1\}$
 $\cong 10^{-3} K_a / [H^+]$
 si $pH < pK_a$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Solution de 1 mM HA ou NaA dans l'eau: tracés

■ Si $pH = pK_a$

■ $[HA] = [A^-]$

$= \frac{1}{2} 1 \text{ mM}$

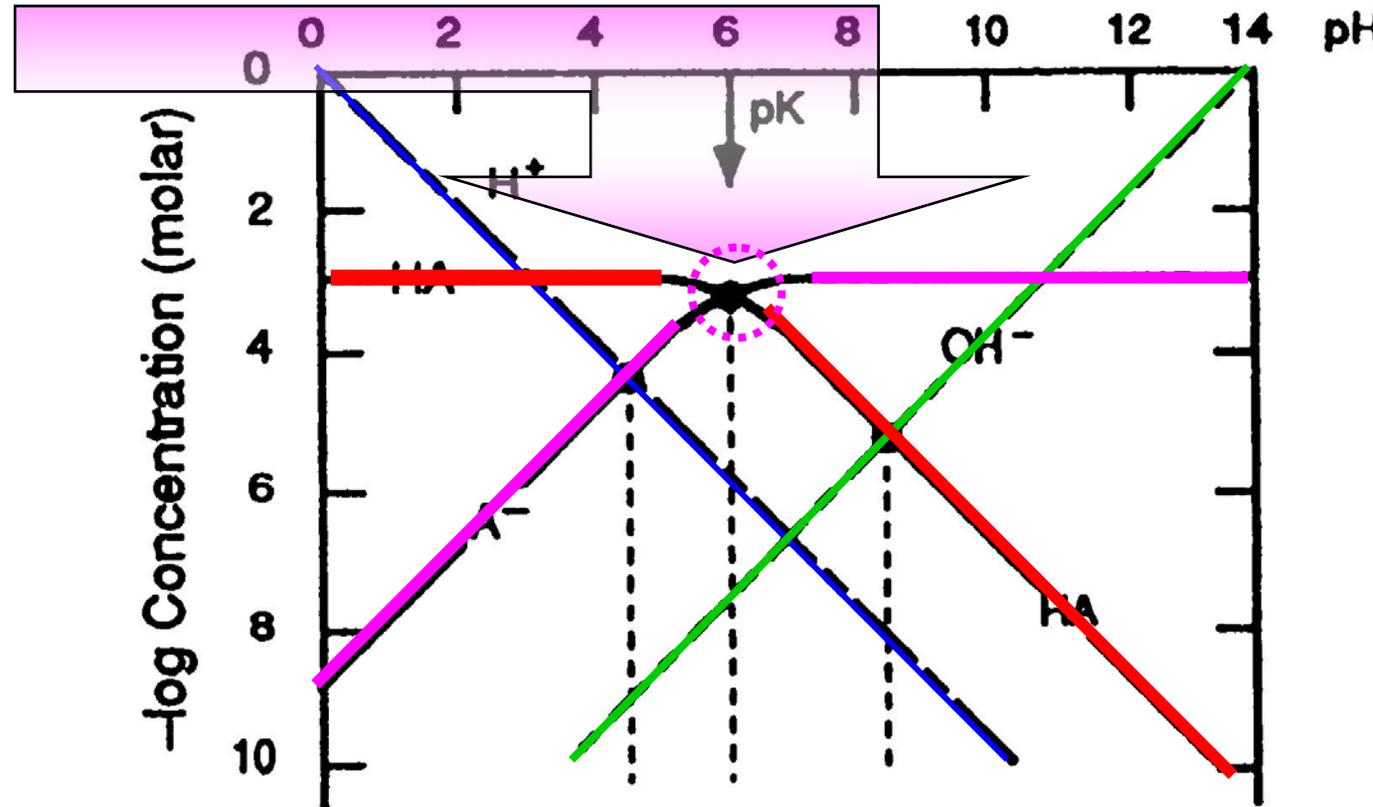
⇒ Soit

$$\log [HA] =$$

$$\log [A^-] =$$

$$\log C_T / 2 =$$

$$\log C_T - 0,3$$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Solution de 1 mM HA dans l'eau : calculs

■ Bilan matière:

$$[HA] + [A^-] = 10^{-3}$$

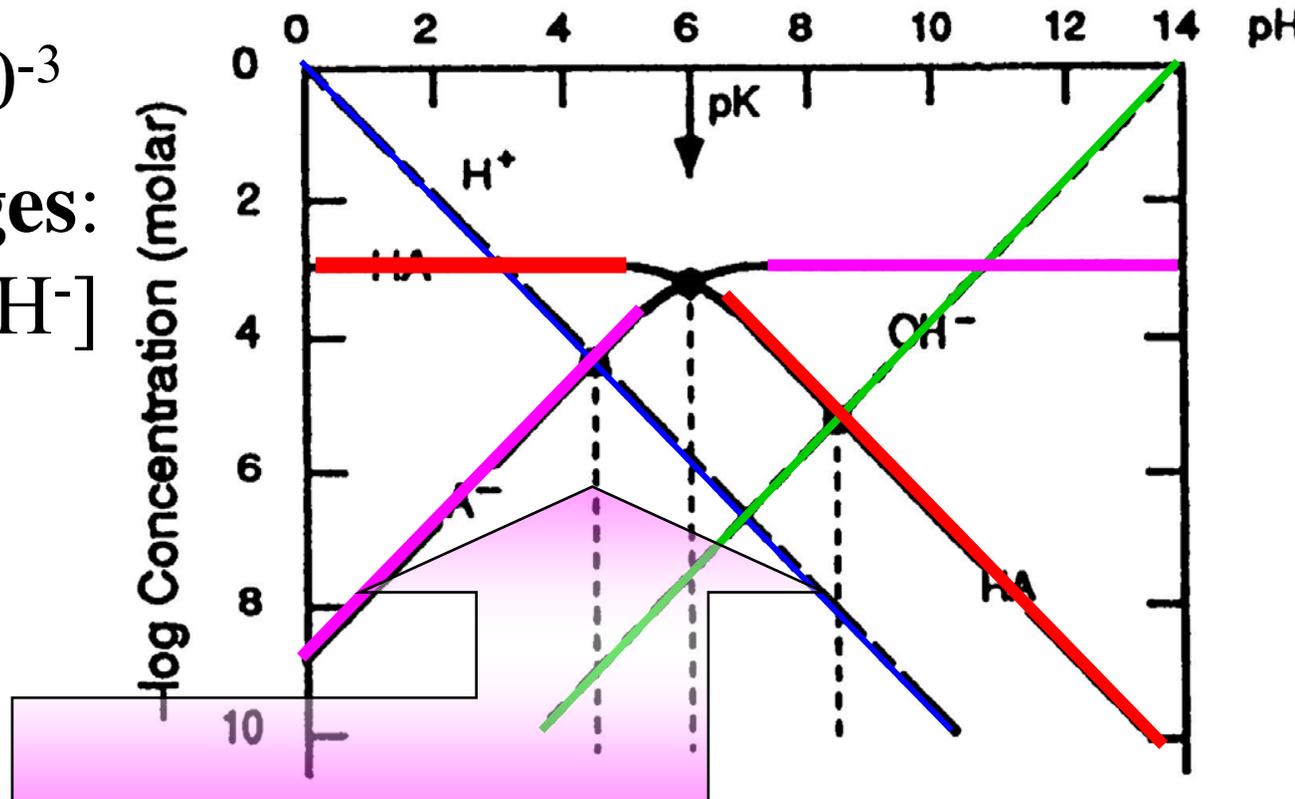
■ Bilan de charges:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

■ Hypothèse:

$$pH < pK_a$$

$$\rightarrow [H^+] = [A^-]$$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Solution de 1 mM HA dans l'eau : calculs

■ Hypothèse:

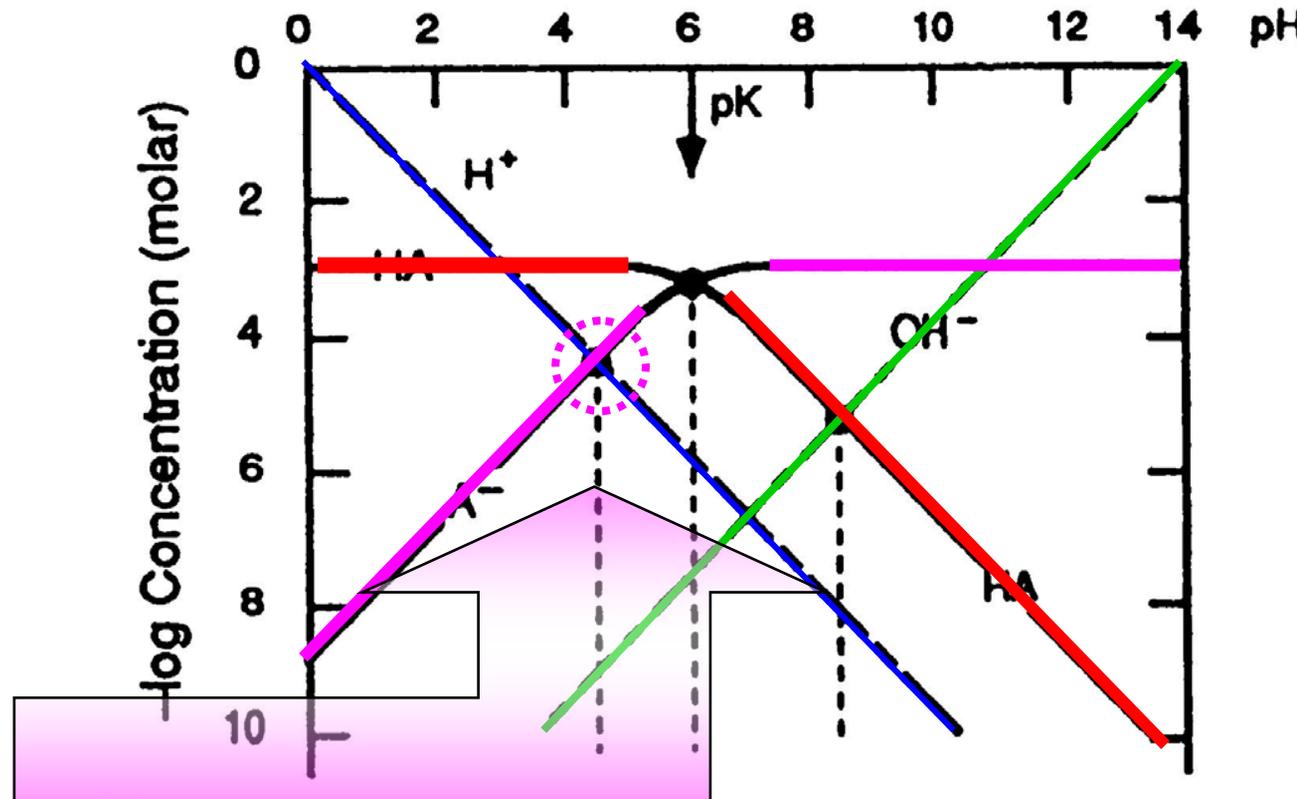
$$pH < pK_a$$

$$\Rightarrow [H^+] = [A^-]$$

$$pH = \frac{1}{2} \{ pK_a - \log C_{Af} \} = 4,5$$

■ Valable si

$$10^{-3} \gg K_a$$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Solution de C_T de HA dans l'eau : calculs

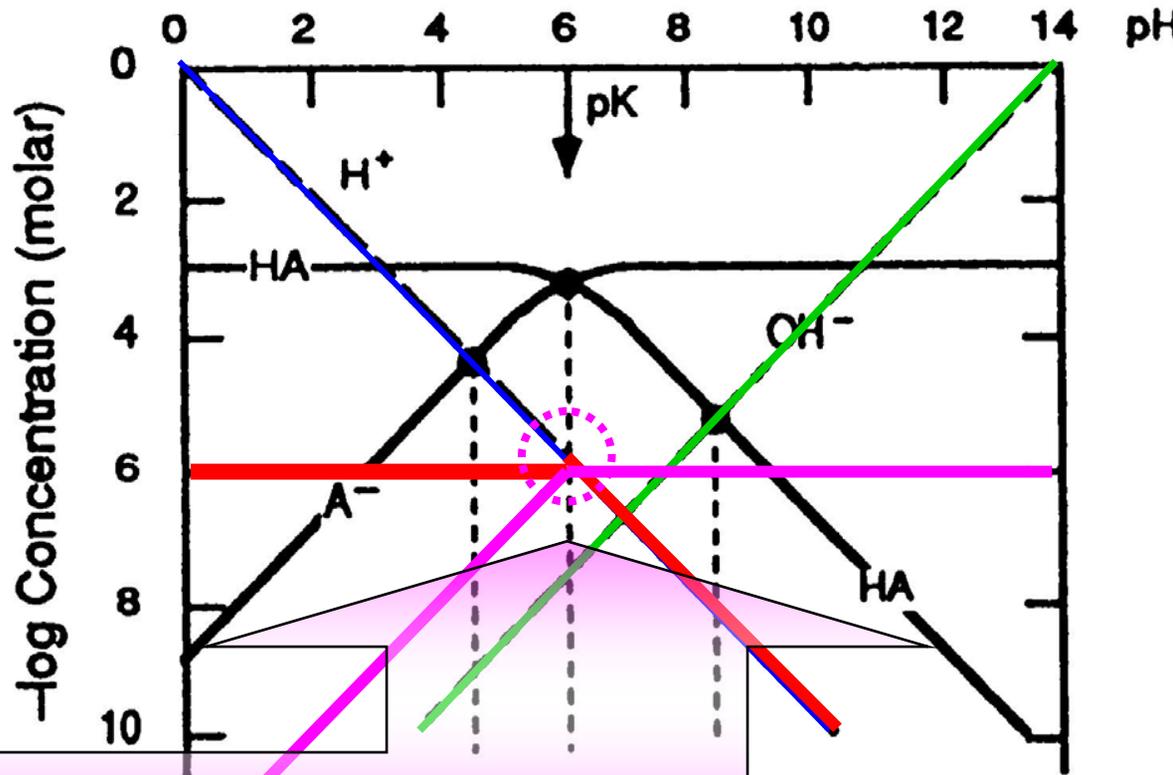
■ Si $C_T \searrow$

■ EX: $C_T = 1 \mu\text{M}$

⇒ Electro
neutralité:

⇒ $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$

$pH = 6$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Solution de C_T de HA dans l'eau

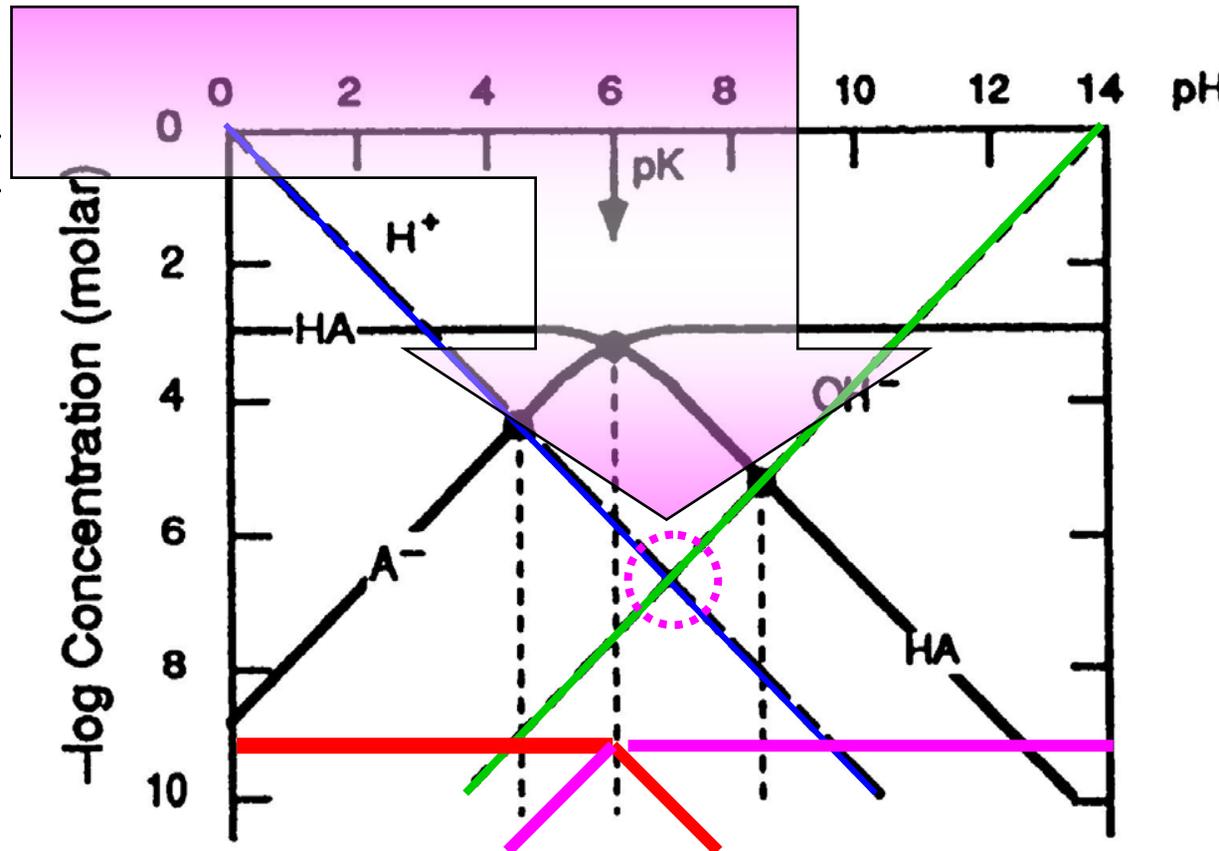
■ Si $C_T \searrow$

Ex: $C_T = 0,001 \mu\text{M}$

⇒ Electro
neutralité :

⇒ $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

$pH = 7$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Solution de 1 mM NaA dans l'eau

■ Bilan matière:

$$[Na^+] = [HA] + [A^-] = 10^{-3}$$

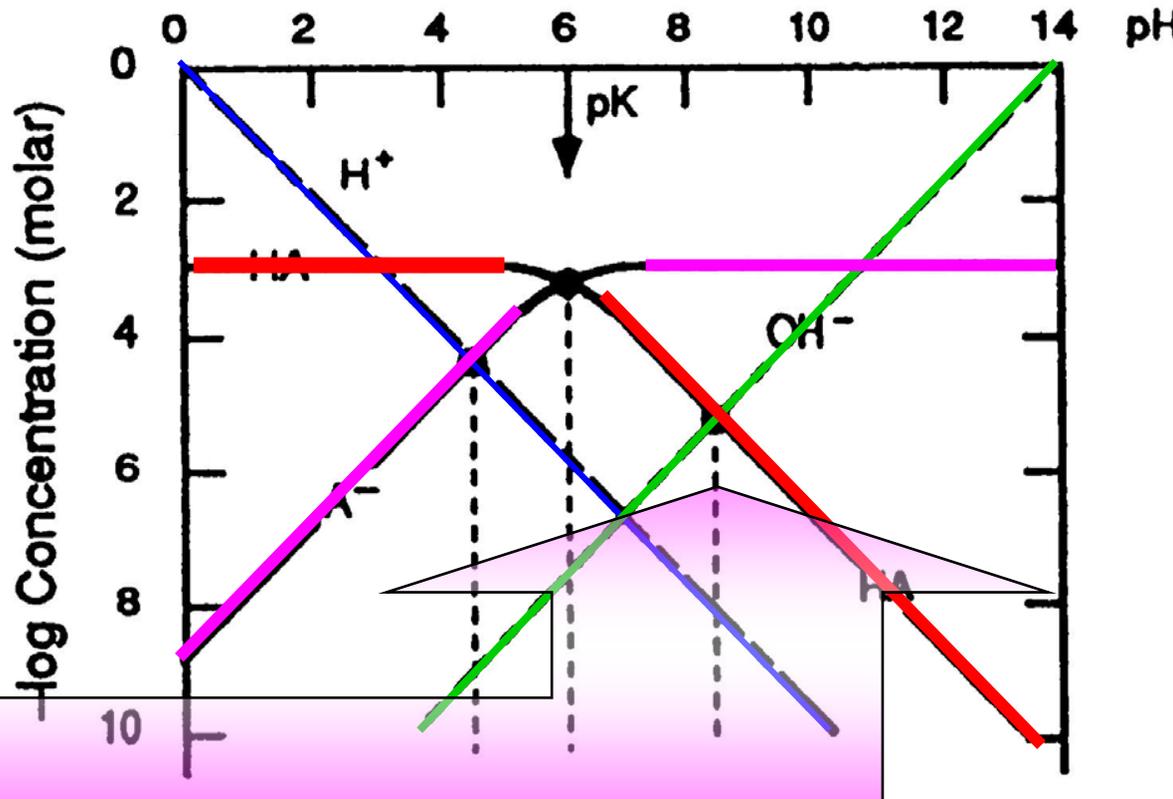
■ Bilan de charges:

$$\begin{aligned} [Na^+] + [H^+] &= [A^-] + [OH^-] \\ \rightarrow [HA] + [A^-] + [H^+] &= [A^-] + [OH^-] \end{aligned}$$

■ Hypothèse:

$$pH > pK_a$$

$$\rightarrow [HA] = [OH^-]$$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Solution de 1 mM NaA dans l'eau

■ Hypothèse:

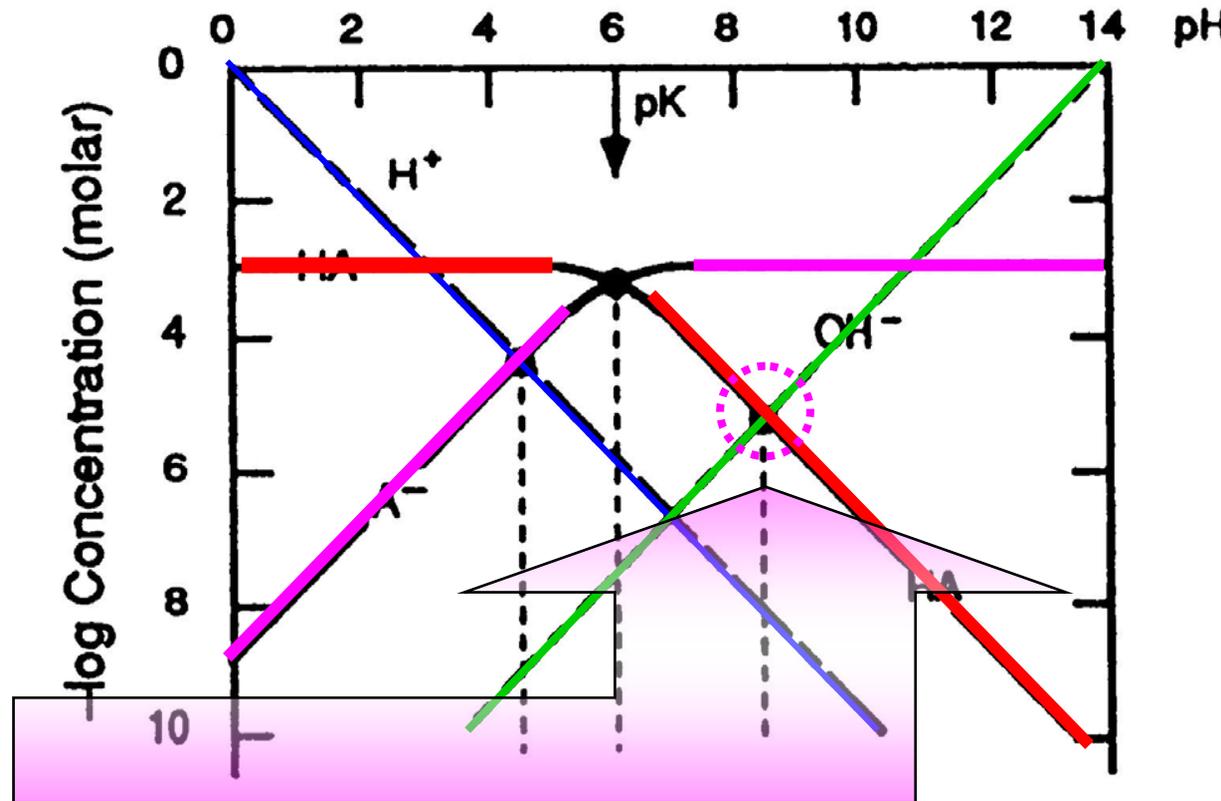
$$pH > pK_a$$

$$\Rightarrow [HA] = [OH^-]$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow pH &= \frac{1}{2} \{14 + pK_a + \log C_T\} \\ &= \frac{1}{2} \{6 + 11\} \\ &= 8,5 \end{aligned}$$

■ Valable si

$$C_T \gg K_B = 10^{-8}$$



2.1.3. Calcul complet du $\text{pH}_{\text{équil}}$

■ Solution de C_T de NaA dans l'eau

■ Si $C_T \searrow$

■ Bilan de charges:

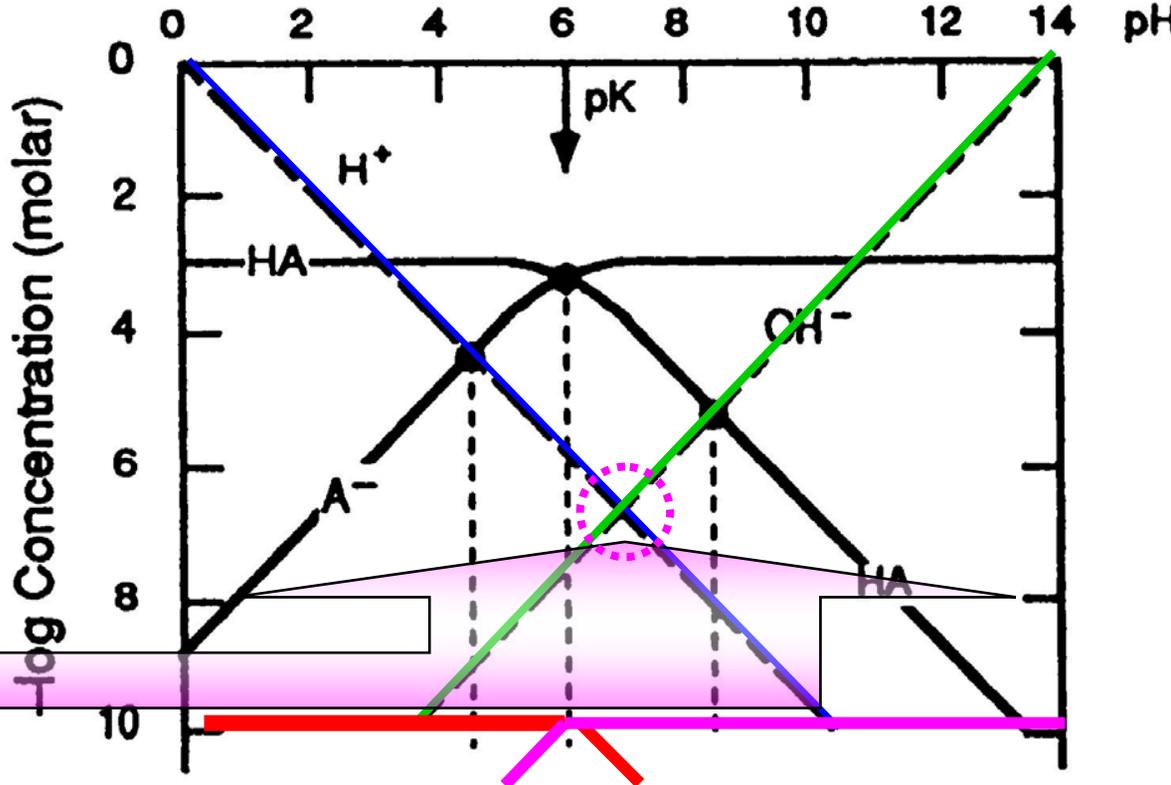
$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

■ Ex: $C_T = 10^{-10}$

Electro-neutralité

$$\rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 7$$



2.1.3. Calcul complet du $\text{pH}_{\text{équil}}$

■ Solution de 1 mM HNO_3 dans l'eau: tracé & calcul

■ $\text{p}K_a = -1$ (AF)

■ $[\text{H}_3\text{O}^+]$

■ $[\text{OH}^-]$

■ $[\text{HNO}_3]$

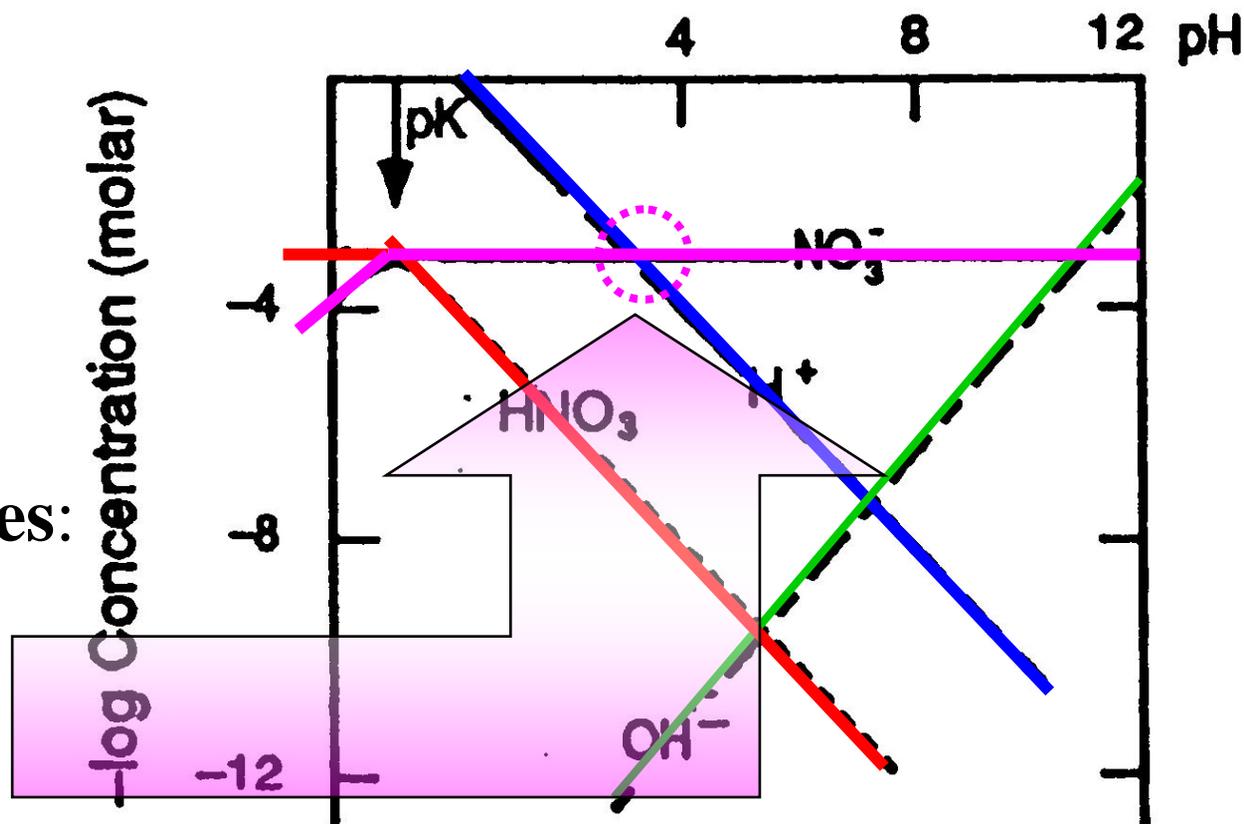
■ $[\text{NO}_3^-]$

■ Bilan de charges:

$$[\text{H}^+] =$$

$$[\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3$$



2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

■ Solution de 1 mM NH₄Cl dans l'eau: tracé & calcul

■ $pK_a = 9,3$ (Bf)

■ [H₃O⁺]

■ [OH⁻]

■ [NH₄⁺]

■ [NH₃]

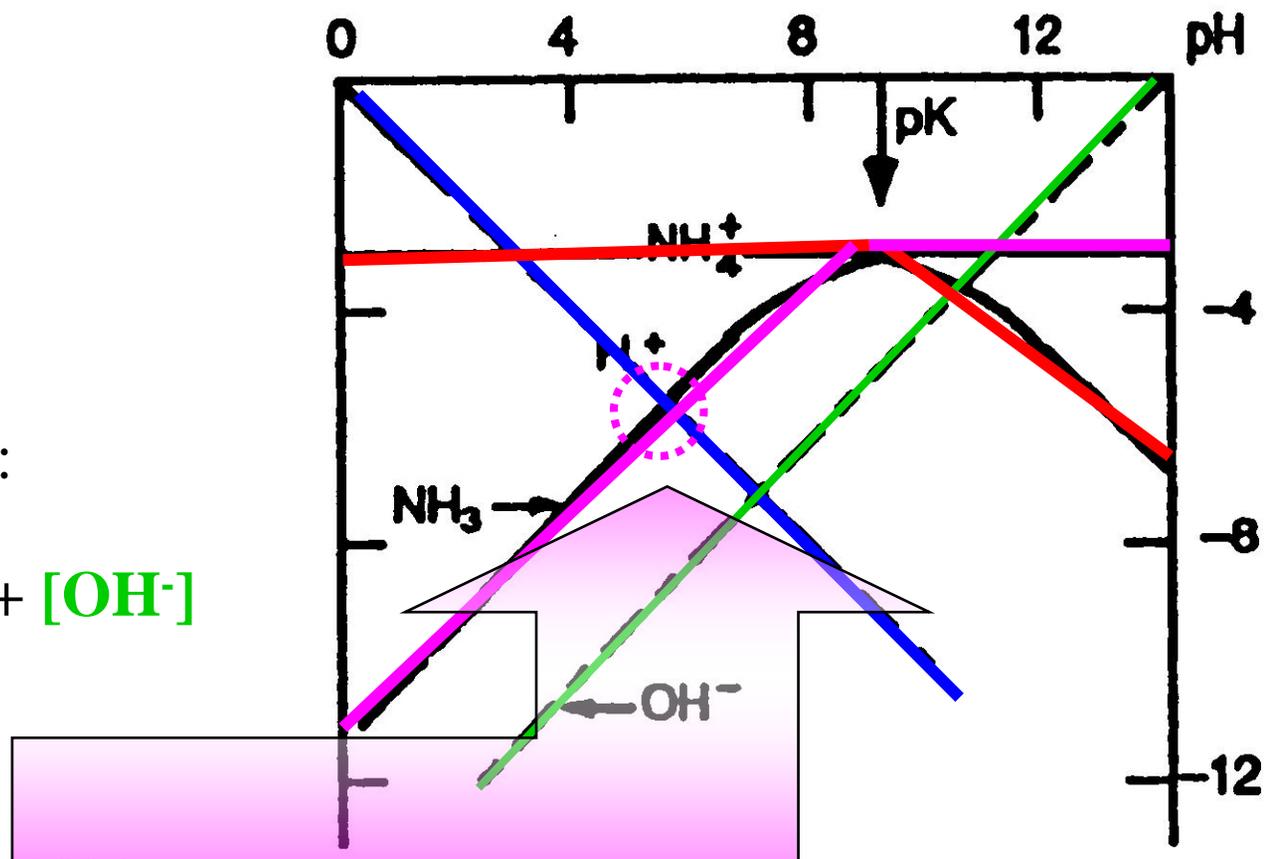
■ Bilan de charges:

$$[H^+] + [NH_4^+] =$$

$$[NH_4^+] + [NH_3] + [OH^-]$$

$$\rightarrow [H^+] \cong [NH_3]$$

$$\rightarrow \text{pH} = 6,15$$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Exercice 1 : Exemple de l'acide 4-hydroxy benzoïque H_2B

⇒ $pK_{a1} = 4,3$ (groupe $-COOH$) & $pK_{a2} = 9,4$ (groupe $Ar-OH$)

⇒ $C_T = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [H_2B] + [HB^-] + [B^{2-}]$

■ Ecriture des équations de lois d'action de masse et tracé de \log des concentrations de H_3O^+ , OH^- , H_2B , HB^- & B^{2-} vs $pH_{\text{équil}}$ imposé

■ Ecrire des bilans de charge et calculer le $pH_{\text{équil}}$ de solutions constituées de 2 mM de (3 exemples):

⇒ H_2B

⇒ $NaHB$

⇒ Na_2B

⇒ en validant les hypothèses simplificatrices utilisées

2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Acide 4-hydroxybenzoïque H_2B : Bilan des réactions

$$\Rightarrow C_T = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [H_2B] + [HB^-] + [B^{2-}]$$

$$\Rightarrow [H_2B] = C_T / \{ 1 + K_{a1} / [H^+] + K_{a1} K_{a2} / [H^+]^2 \}$$

$$\Rightarrow [HB^-] = C_T / \{ [H^+] / K_{a1} + 1 + K_{a2} / [H^+] \}$$

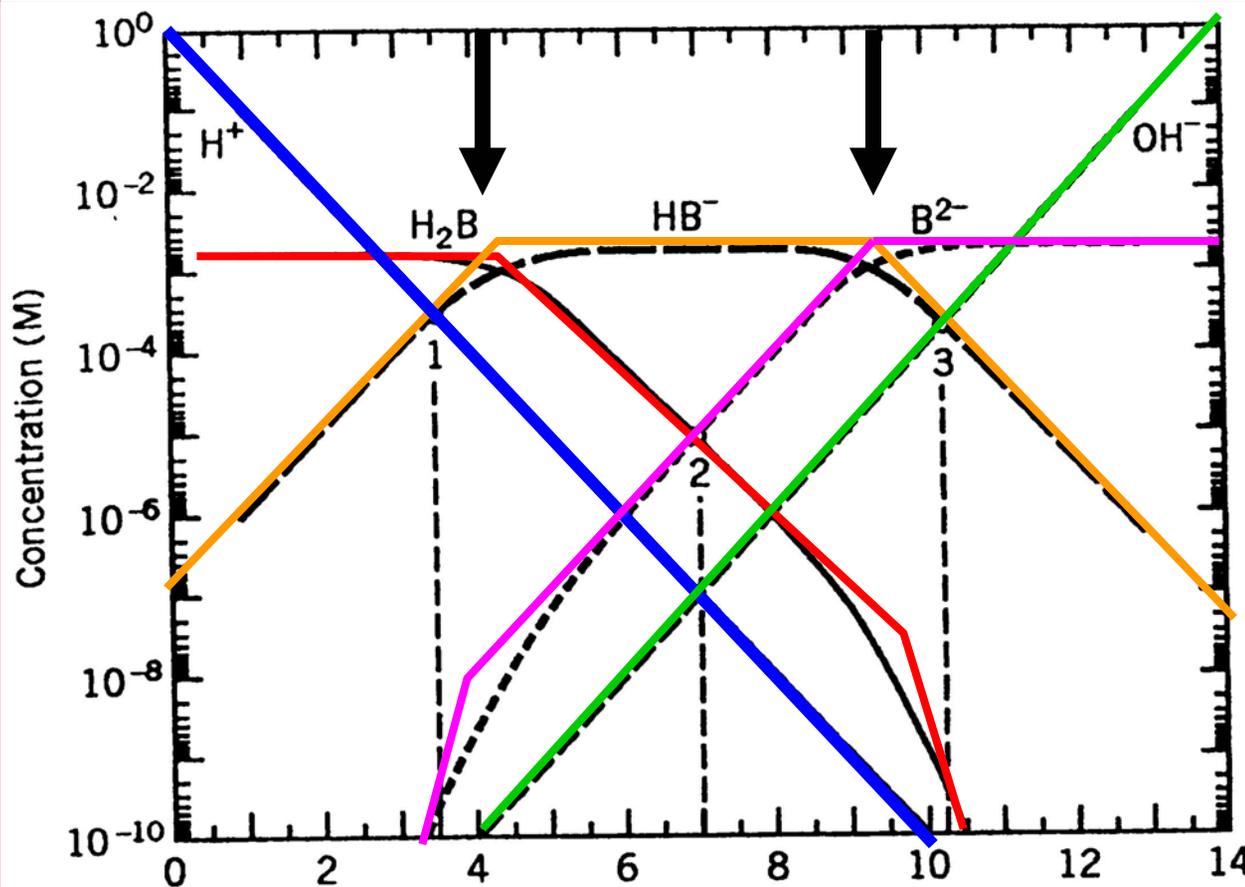
$$\Rightarrow [B^{2-}] = C_T / \{ [H^+]^2 / K_{a1} K_{a2} + [H^+] / K_{a2} + 1 \}$$

■ Tracé des $\log []$ vs $pH_{\text{équil}}$ imposé

2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

■ Acide 4-hydroxybenzoïque H₂B: tracé des courbes

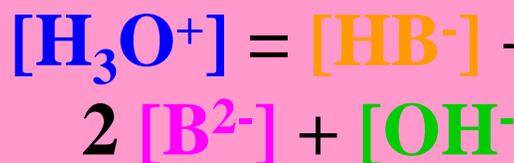
- [H₃O⁺]
- [OH⁻]
- [H₂B]
- [HB⁻]
- [B²⁻]



Stumm & Morgan, 1996

2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

■ Acide 4-hydroxybenzoïque H₂B: électroneutralité

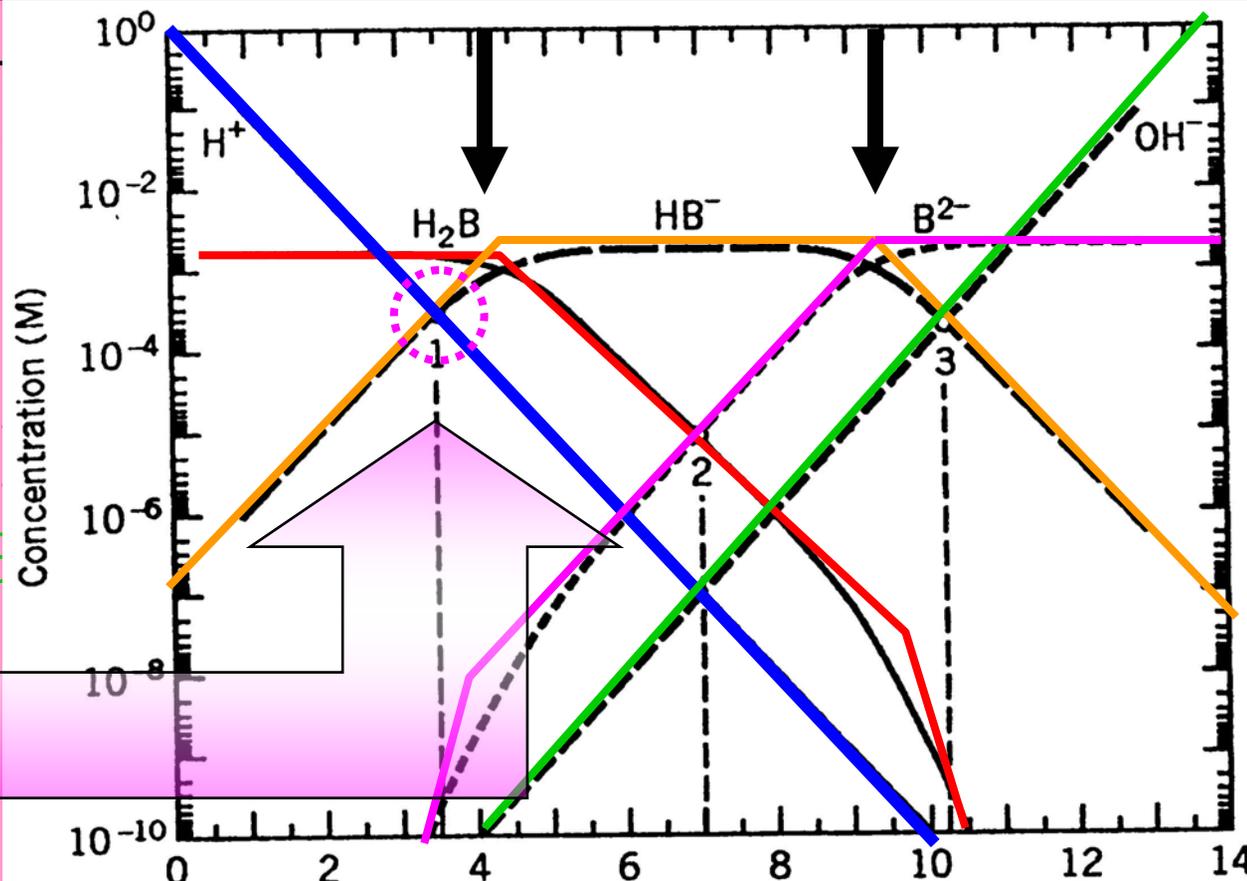
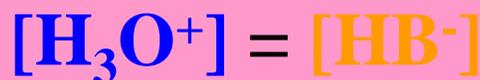


Hypothèse:

$$\text{pH} < \text{pK}_{a1}$$



Alors:



2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

■ 4-hydroxybenzoate NaHB: électroneutralité

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{B}] + [\text{HB}^-] + [\text{B}^{2-}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

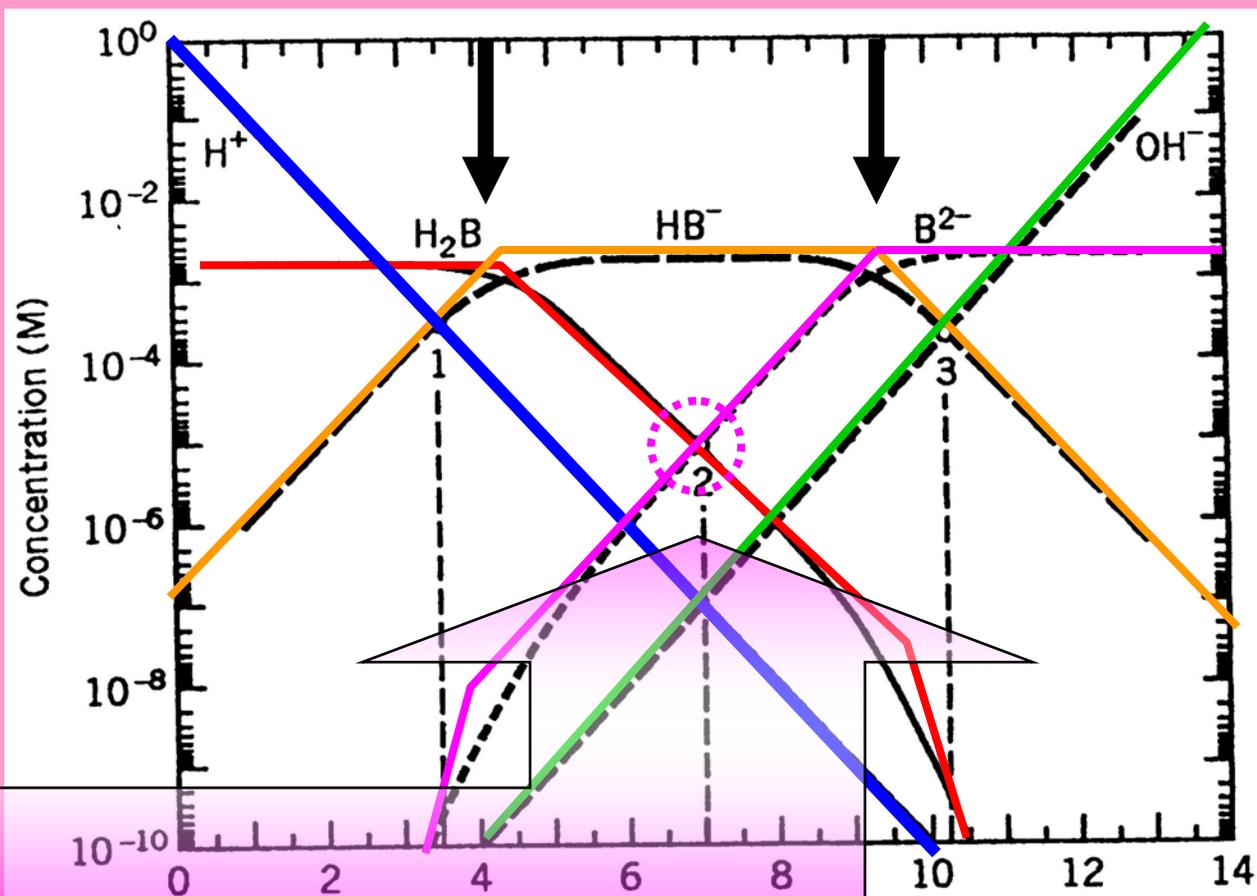
Hypothèse:

$$pK_{a1} < pH < pK_{a2}$$

$$\rightarrow [\text{H}_2\text{B}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\rightarrow [\text{B}^{2-}] \gg [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{B}] = [\text{B}^{2-}]$$



2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

■ 4-hydroxybenzoate Na₂B: électroneutralité

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

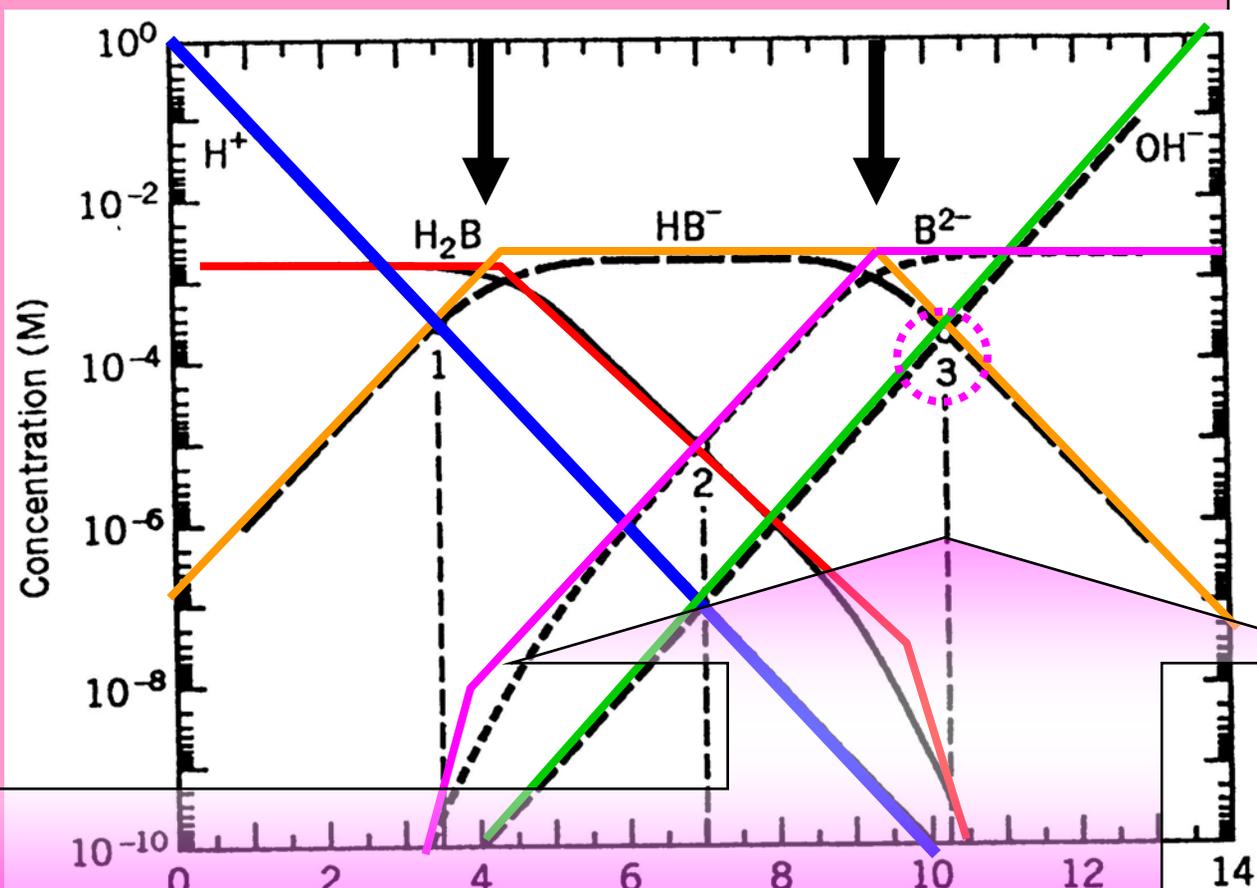
$$2[\text{H}_2\text{B}] + 2[\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Hypothèse:
 $pH > pK_{a2}$

$$\rightarrow [\text{HB}^-] \gg [\text{H}_2\text{B}]$$

$$\rightarrow [\text{HB}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HB}^-] = [\text{OH}^-]$$



2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Exercice 2: Acide sulfhydrique et sulfures H_2S , $NaHS$ & Na_2S

⇒ $pK_{a1} = 7,0$ & $pK_{a2} = 13$

⇒ $C_T = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 10^{-3,5} \text{ M} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$

⇒ H_2S considéré ici comme non volatil (pas de phase gazeuse !)

⇒ HS^- & S^{2-} considérés ici comme solubles (pas de phase solide !)

■ **Ecriture des équations de lois d'action de masse et tracé de log des concentrations de H_3O^+ , OH^- , H_2S , HS^- & S^{2-} vs $pH_{\text{équil}}$ imposé**

■ **Ecrire des bilans de charge et calculer le $pH_{\text{équil}}$ de solutions constituées de $10^{-3,5} \text{ M}$ de (3 exemples):**



⇒ en validant les hypothèses simplificatrices utilisées

2.1.3. Calcul complet du $pH_{\text{équil}}$

■ Acide sulfhydrique H_2S : Bilan des réactions

$$\Rightarrow C_T = 10^{-3,5} \text{ M} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$\Rightarrow [H_2S] = C_T / \{ 1 + K_{a1} / [H^+] + K_{a1} K_{a2} / [H^+]^2 \}$$

$$\Rightarrow [HS^-] = C_T / \{ [H^+] / K_{a1} + 1 + K_{a2} / [H^+] \}$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = C_T / \{ [H^+]^2 / K_{a1} K_{a2} + [H^+] / K_{a2} + 1 \}$$

■ Tracé des $\log []$ vs $pH_{\text{équil}}$

2.1.3. Calcul complet du $\text{pH}_{\text{équil}}$

■ Acide
sulfhydrique
 H_2S : tracés

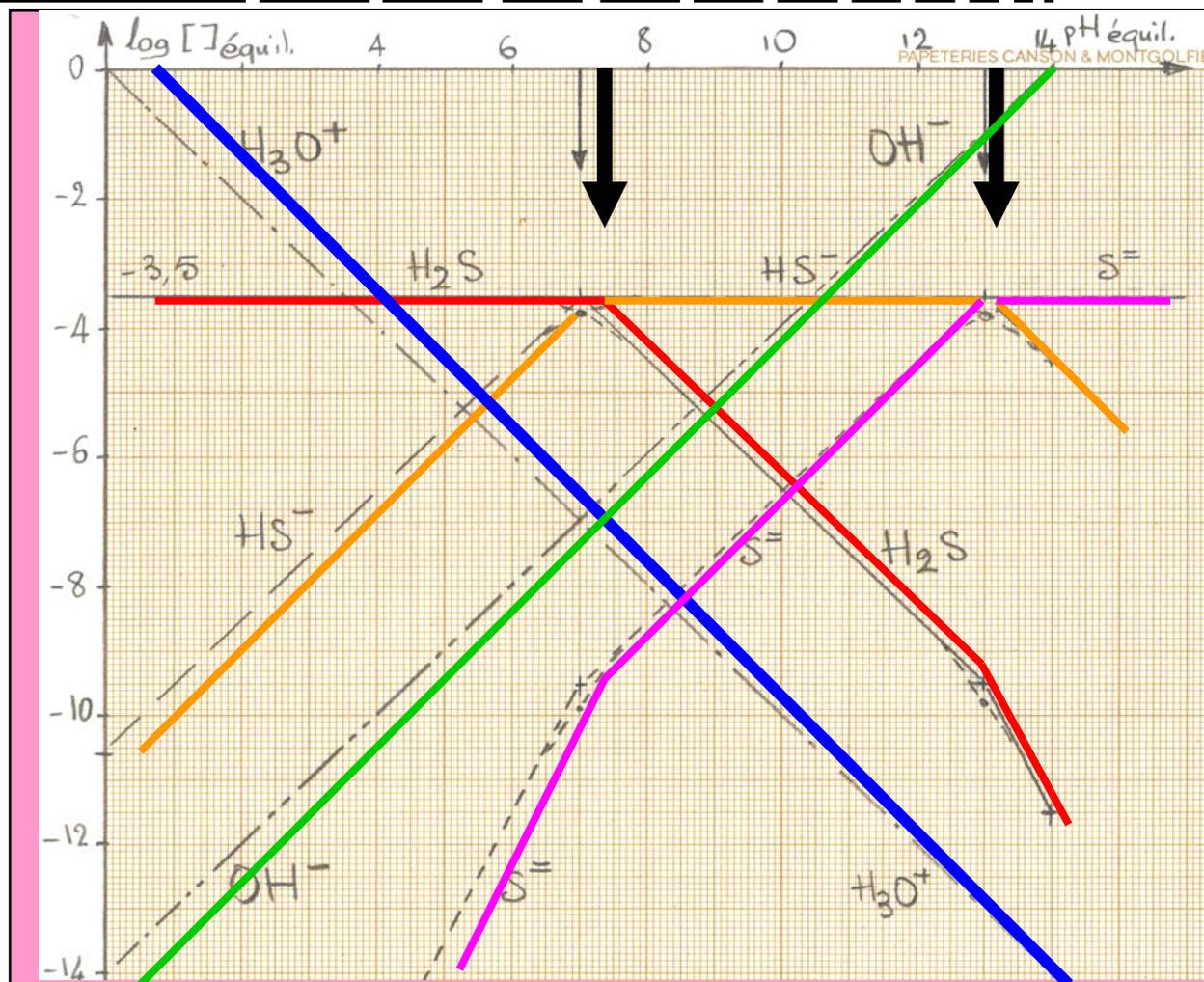
■ $[\text{H}_3\text{O}^+]$

■ $[\text{OH}^-]$

■ $[\text{H}_2\text{S}]$

■ $[\text{HS}^-]$

■ $[\text{S}^{2-}]$



2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

■ Acide sulfhydrique H₂S: calcul

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Hypothèse:

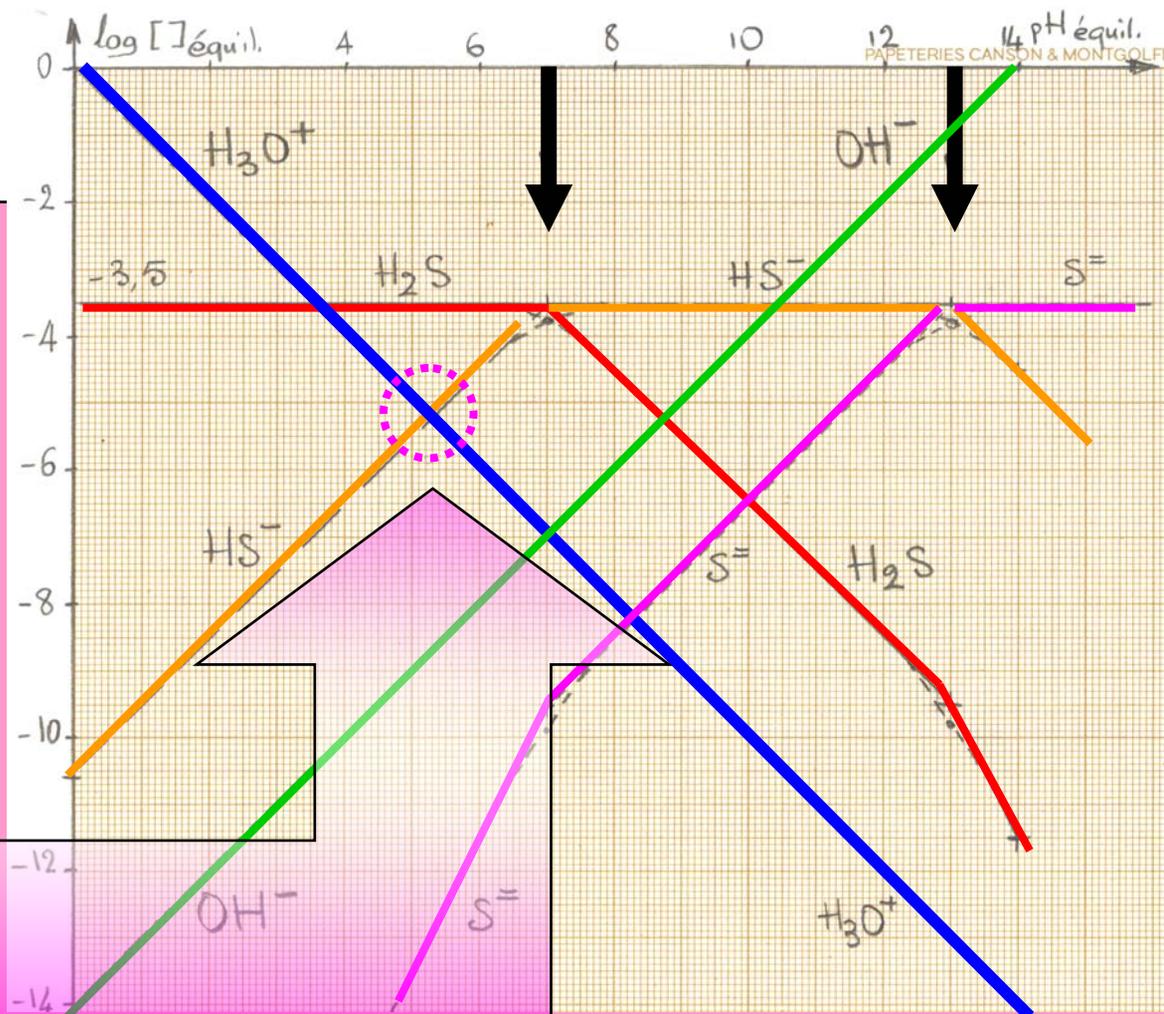
$$\text{pH} < \text{pK}_{a1}$$

$$\rightarrow [\text{HS}^-] \gg 2[\text{S}^{2-}]$$

$$\rightarrow [\text{HS}^-] \gg [\text{OH}^-]$$

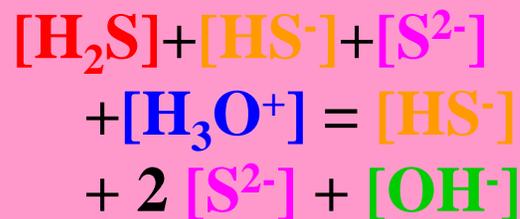
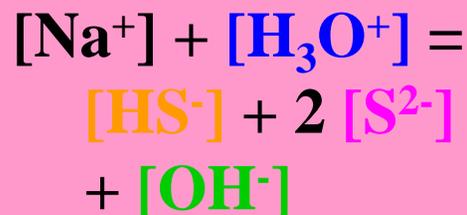
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-]$$

$$\rightarrow \text{pH} = 5,25$$



2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

■ Sulfure NaHS: calcul

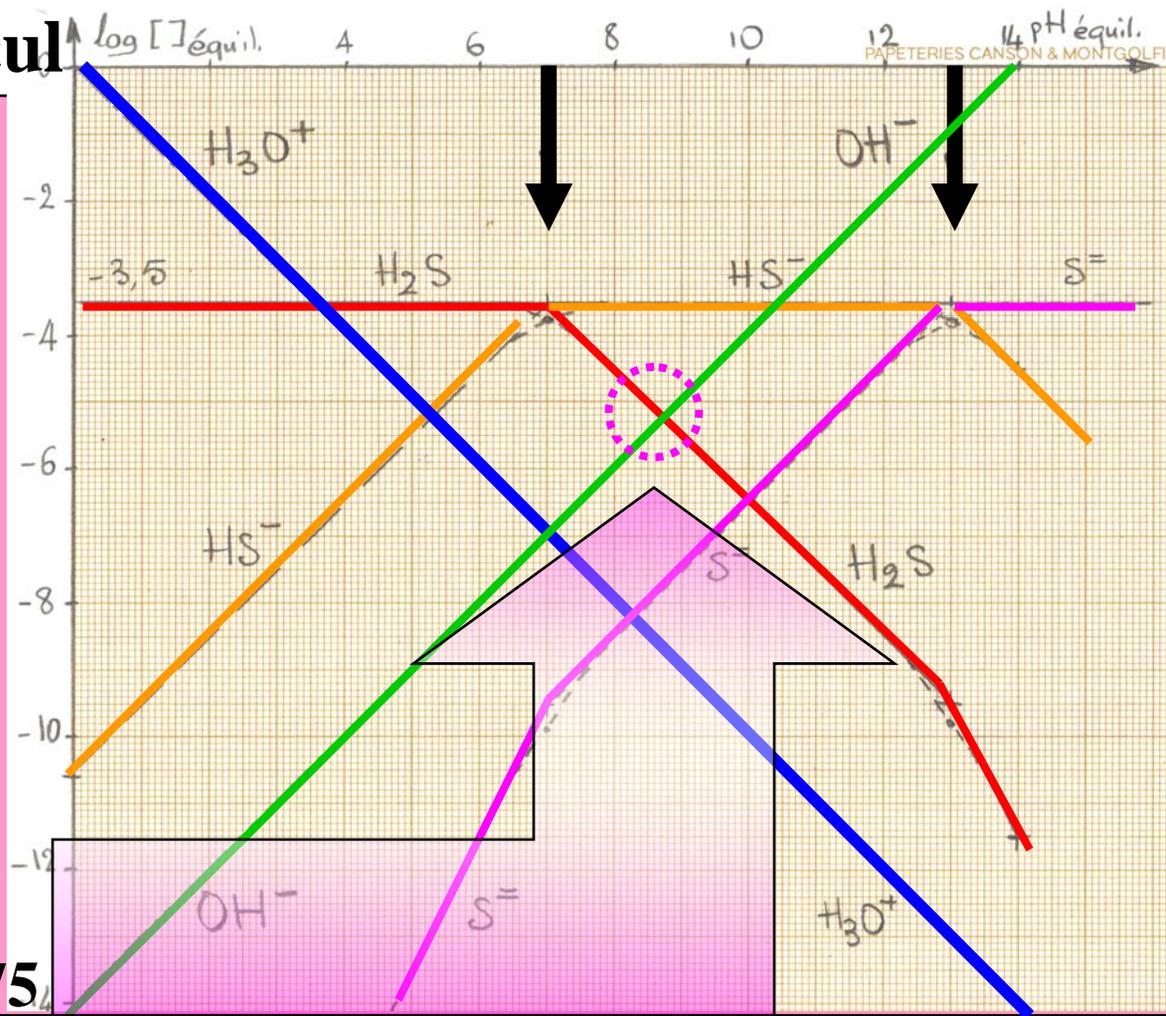


Hypothèse:

$$pK_{a1} < \text{pH} < pK_{a2}$$

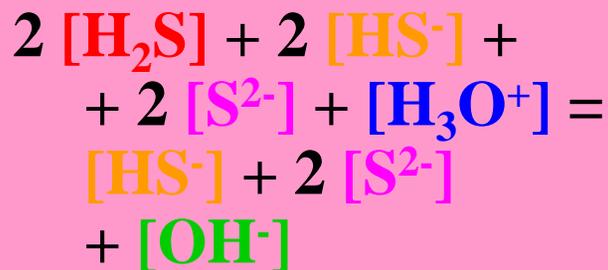
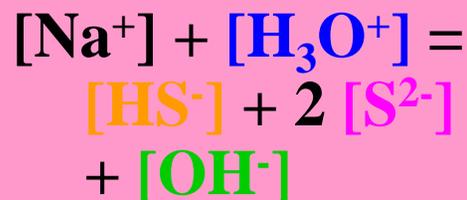


$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} = 8,75$$



2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

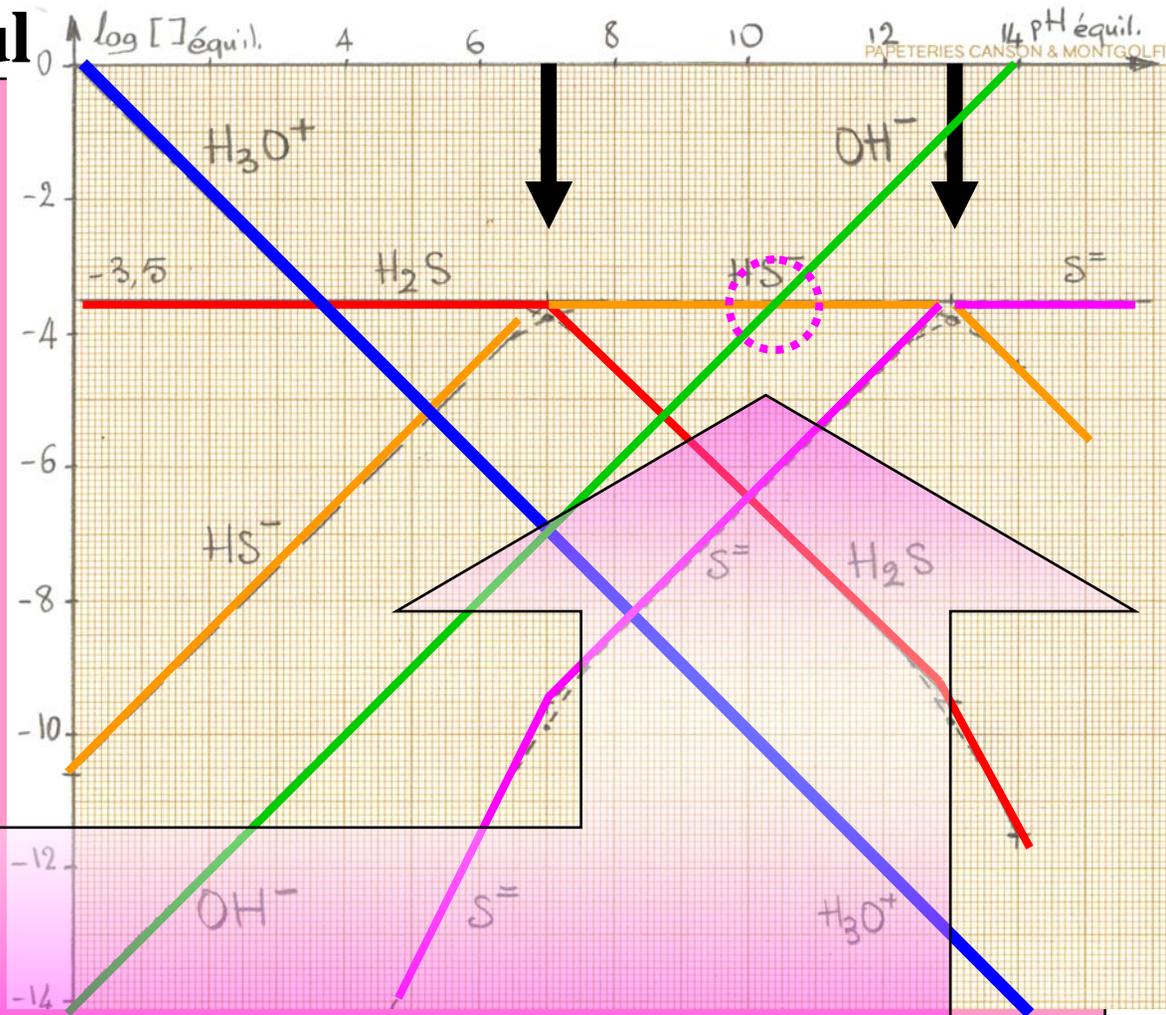
■ Sulfure Na₂S: calcul



Hypothèse:
pH > 7



pH = 10,5



2.1.3. Calcul complet du $\text{pH}_{\text{équil}}$

■ Exercice 2: Acide sulfhydrique et sulfures H_2S , NaHS & Na_2S

⇒ Comparaison des résultats à ceux des formules simples

■ $10^{-3,5}$ M H_2S

⇒ $\text{pH} = 5,25$ identique à $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} - \frac{1}{2} \log C_{Af}^{\bullet} = 5,25$

■ $10^{-3,5}$ M NaHS

⇒ $\text{pH} = 8,75$ très différent de $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} - \frac{1}{2} \text{p}K_{a2} = 10,0$

■ $10^{-3,5}$ M Na_2S

⇒ $\text{pH} = 10,5$ différent de $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a2} + \frac{1}{2} \log C_{Bf}^{\bullet} = 11,75$

2.1.3. Calcul complet du pH_{équil}

- **Exercice 2: Acide sulfhydrique et sulfures H₂S, NaHS & Na₂S**
 - ⇒ Comparaison des résultats à ceux des formules simples
 - ⇒ Validité de ces formules simples dépend des valeurs de C_T , pK_{a1} et pK_{a2}
- **La méthode de tracé et exploitation des graphiques est bien préférable puisqu'elle ne fait, *a priori*, aucune hypothèse de prépondérance d'espèce**
 - ⇒ L'hypothèse faite pour la gamme attendue de pH est facilement vérifiable

2.1.3. Calcul complet du $\text{pH}_{\text{équil}}$

■ Des questions ?



2.1.4. Acides & bases naturels

■ Classement des espèces acide base

- ⇒ **Acide forts (AF):** $pK_a < 0$
- ⇒ **Acides et bases faibles (Af & Bf):** $0 < pK_a < 14$
- ⇒ **Bases fortes (BF):** $pK_a > 14$
- ⇒ **Système de référence :** $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$
 $pK_a = -1,7$ car $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5 \text{ M}$
→ $\log 55,5 = 1,74$
- ⇒ **Système de référence :** $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$
 $pK_a = 15,7$ car $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5 \text{ M}$
- ⇒ **Acides et bases sans effet sur le pH:** conjugués des BF & AF

2.1.4. Acides & bases naturels

Acide	Base	pK_a	Acide	Base	pK_a
HClO_4	ClO_4^-	- 7	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	4,9
HCl	Cl^-	$\cong - 3$	H_2CO_3	HCO_3^-	6,3
H_2SO_4	HSO_4^-	$\cong - 3$	H_2S	HS^-	7,1
HNO_3	NO_3^-	- 1	H_2PO_4^-	HPO_4^{--}	7,2
H_3O^+	H_2O	- 1,7			
HSO_4^-	SO_4^{--}	1,9			
H_3PO_4	H_2PO_4^-	2,1			
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	2,2			
CH_3COOH	CH_3COO^-	4,7			

2.1.4. Acides & bases naturels

Acide	Base	pK_a	Acide	Base	pK_a
HOCI	ClO ⁻	7,6	H₂O	OH⁻	15,7
HCN	CN ⁻	9,2	NH ₃	NH ₂ ⁻	≈ 23
H ₃ BO ₃	B(OH) ₄ ⁻	9,3	OH ⁻	O ²⁻	≈ 24
NH ₄ ⁺	NH ₃	9,3	CH ₄	CH ₃ ⁻	≈ 34
Si(OH) ₄	SiO(OH) ₃ ⁻	9,5			
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10,3			
H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	11,7			
SiO(OH) ₃ ⁻	SiO ₂ (OH) ₃ ²⁻	12,6			
HS ⁻	S ²⁻	≈ 13			

2.1.4. Acides & bases naturels

- **Espèces majoritaires dans les eaux naturelles**
- **Acides et bases minérales (faibles)**
 - ⇒ H_2CO_3 , HCO_3^- & CO_3^{2-} : dissolution de CO_2 et des carbonates
 - ⇒ H_2PO_4^- & HPO_4^{2-} : dissolution des phosphates
 - ⇒ NH_4^+ & NH_3 : ammonification de l'azote organique, rejets humains & animaux
 - ⇒ H_2S & HS^- : milieux non aérés, réduction des sulfates
- **Acides et bases minérales sans effet sur le pH (force négligeable)**
 - ⇒ Bases conjuguées des acides forts (AF): ClO_4^- , Cl^- , NO_3^-
 - ⇒ Acides conjugués des bases fortes (BF): Na^+ , K^+

2.1.4. Acides & bases naturels

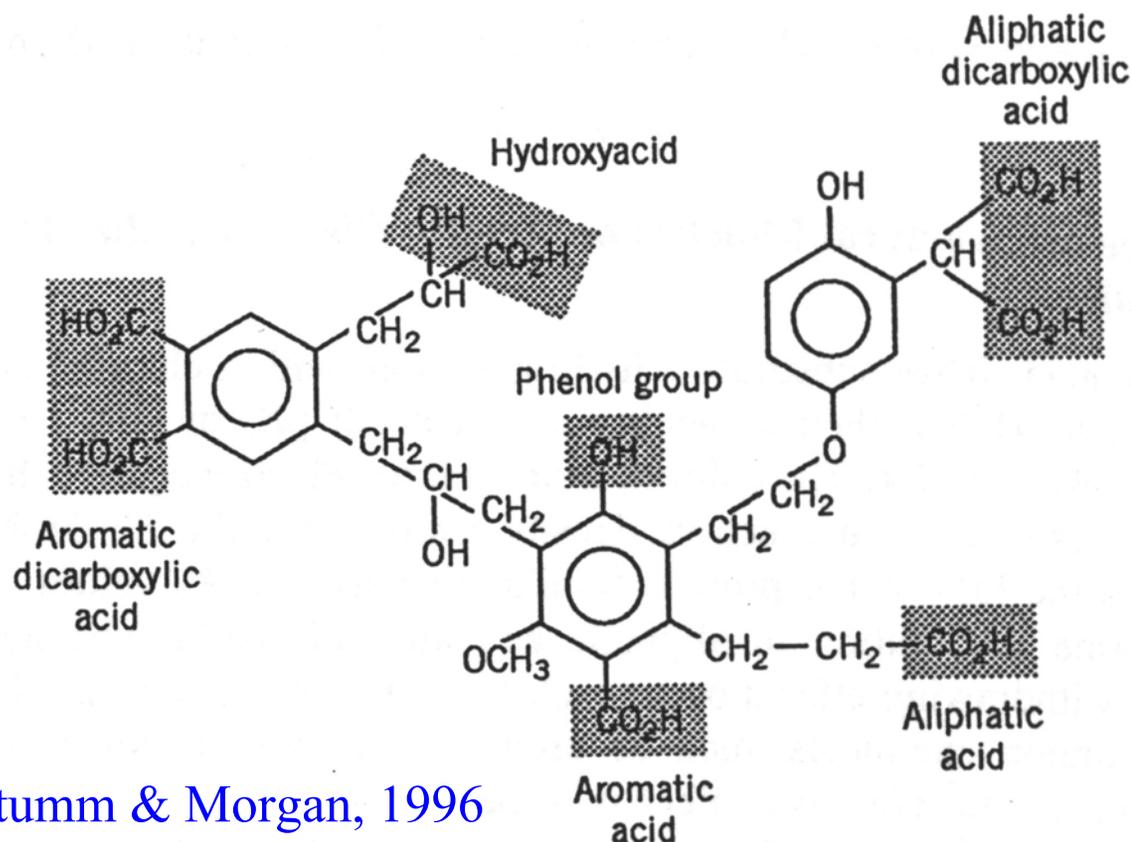
■ Acides et bases organiques: principales fonctions acides

⇒ Acides aliphatiques : R-CO ₂ H	$pK_a = 1-5$
⇒ Alcools saturés : R-OH	$pK_a > 14$
⇒ Phénols : Ar-OH	$pK_a = 1-11$
⇒ Thiols saturés : R-SH	$pK_a = 8,5-12,5$
⇒ Thiols aromatiques : Ar-SH	$pK_a = 3-8$
⇒ Amines saturées: R-NH ₃ ⁺	$pK_a = 8,5-12,5$
⇒ Aniline : C ₆ H ₆ -NH ₃ ⁺	$pK_a = 4,6$
⇒ m-nitroaniline : NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₃ ⁺	$pK_a = 2,6$
⇒ Pyridine : C ₅ H ₅ NH	$pK_a = 5,1$

2.1.4. Acides & bases naturels

■ Acides et bases organiques: principales fonctions acides des polymères humiques

- ⇒ Acides aliphatiques
- ⇒ Acides aliphatiques dicarboxyliques
- ⇒ Acides aromatiques
- ⇒ Acides aromatiques dicarboxyliques
- ⇒ Hydroxyacides
- ⇒ Phénols



Stumm & Morgan, 1996

2.1.4. Acides & bases naturels

■ Titrages

⇒ 0,1 mM acide acétique

($pK_a = 4,8$) +

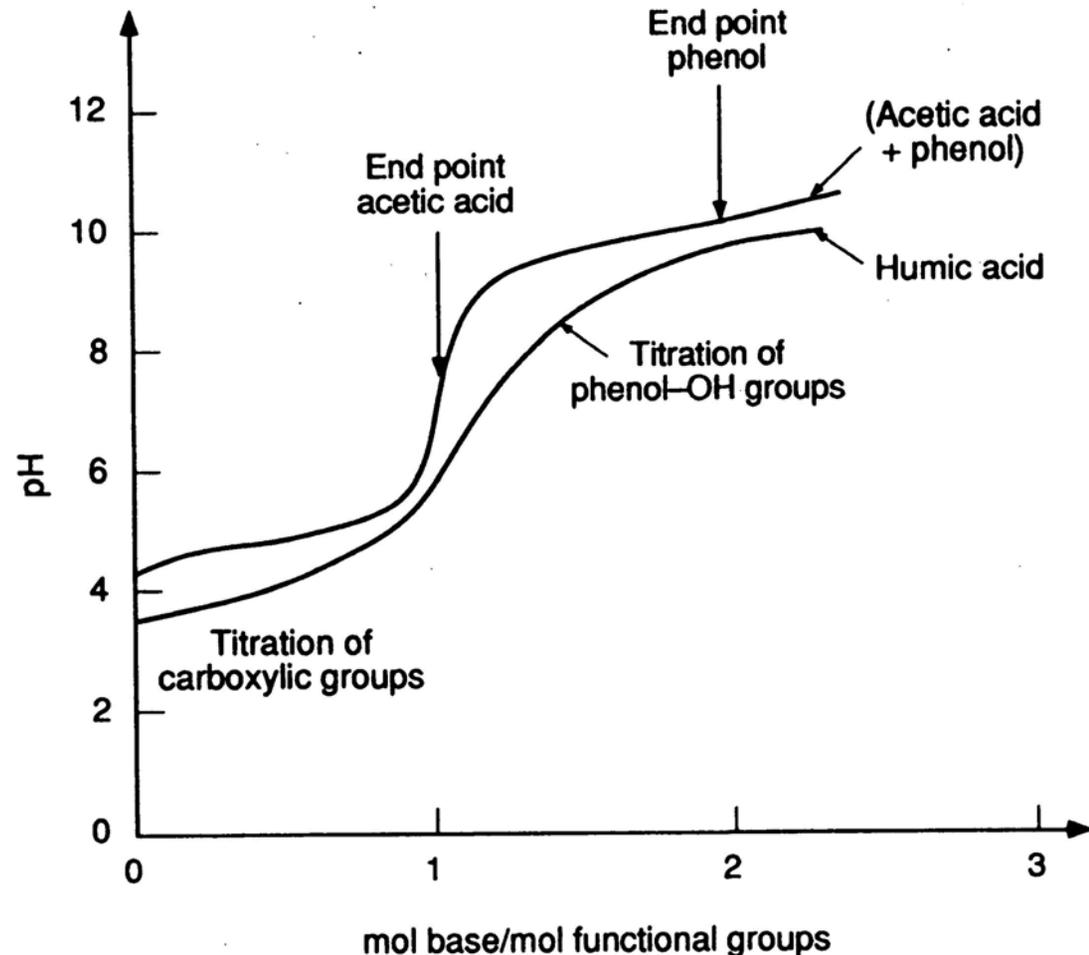
0,1 mM phénol

($pK_a = 10$)

⇒ Acide humique contenant env.

0,1 mM -COOH

Stumm & Morgan, 1996



2.1.4. Acides & bases naturels

■ Des questions ?



2.1.5. Titres ou capacité acide ou basique

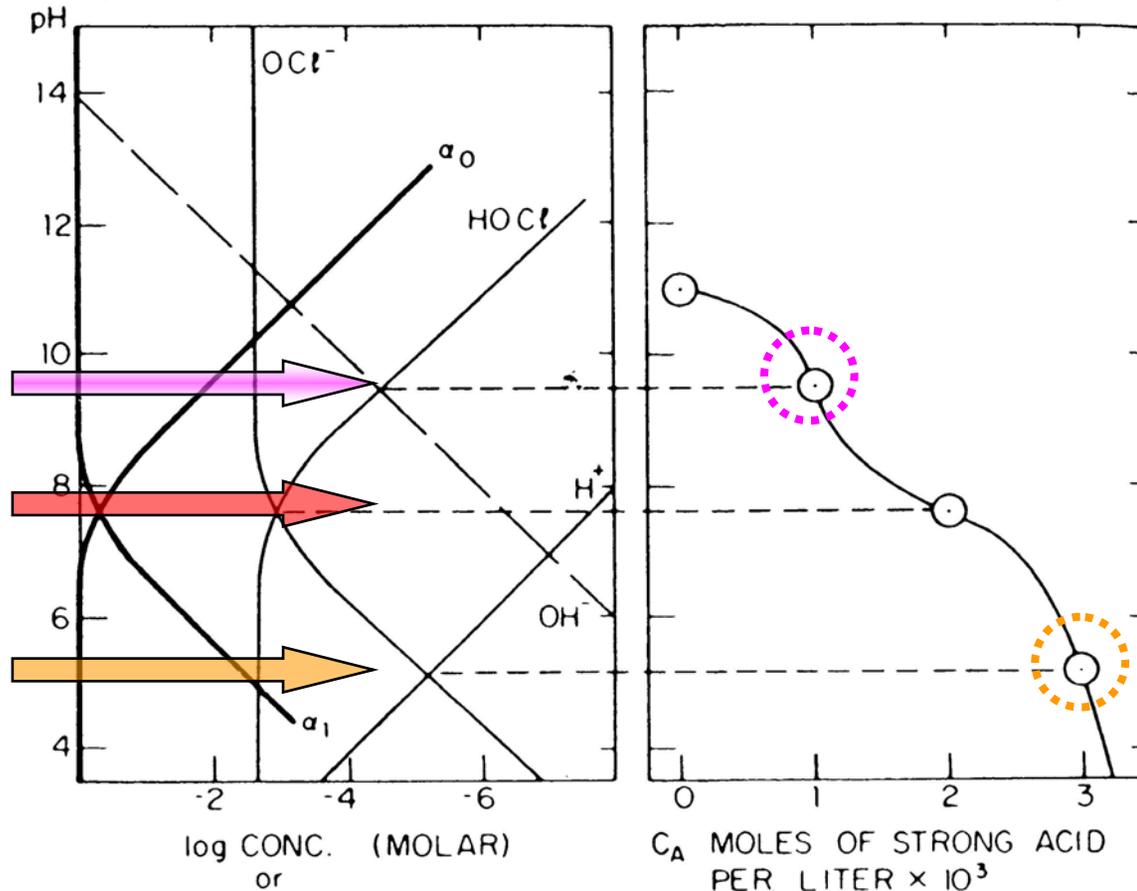
- **Dosages par addition d'acide ou de base forte et suivi de la variation du $pH_{\text{équil}}$ → point équivalent**
 - ⇒ **Réaction totale** nécessaire pour le dosage:
$$pK_{a \text{ Base}} - pK_{a \text{ Acide}} > 4$$
 - ⇒ **AF_i** + ajout de BF: réaction totale, ne permet pas de distinguer les AF_i mélangés
 - ⇒ **BF_i** + ajout d'AF: réaction totale, ne permet pas de distinguer les BF_i mélangés
 - ⇒ **Mélange d'AF_i** + ajout de BF: réaction totale, permet de distinguer les AF_i mélangés si pK_{ai} assez différents ($\Delta pK_{ai} > 3-4$) et [AF_i] pas trop différentes
 - ⇒ **Mélange de BF_i** + ajout de AF: réaction totale, permet de distinguer les BF_i mélangés si pK_{ai} assez différents ($\Delta pK_{ai} > 3-4$) et [BF_i] pas trop différentes

2.1.5. Titres ou capacité acide ou basique



■ Exemple: Eau de Javel (2 mM NaOCl & 1 mM NaOH) par AF

- ⇒ Premier point équivalent à 1 mM (pH = 9,5): [OH⁻]
- ⇒ Plateau à pK_a HOCl/OCl⁻
- ⇒ Second point équivalent à 3 mM (pH = 5,2): [OH⁻] + [ClO⁻]

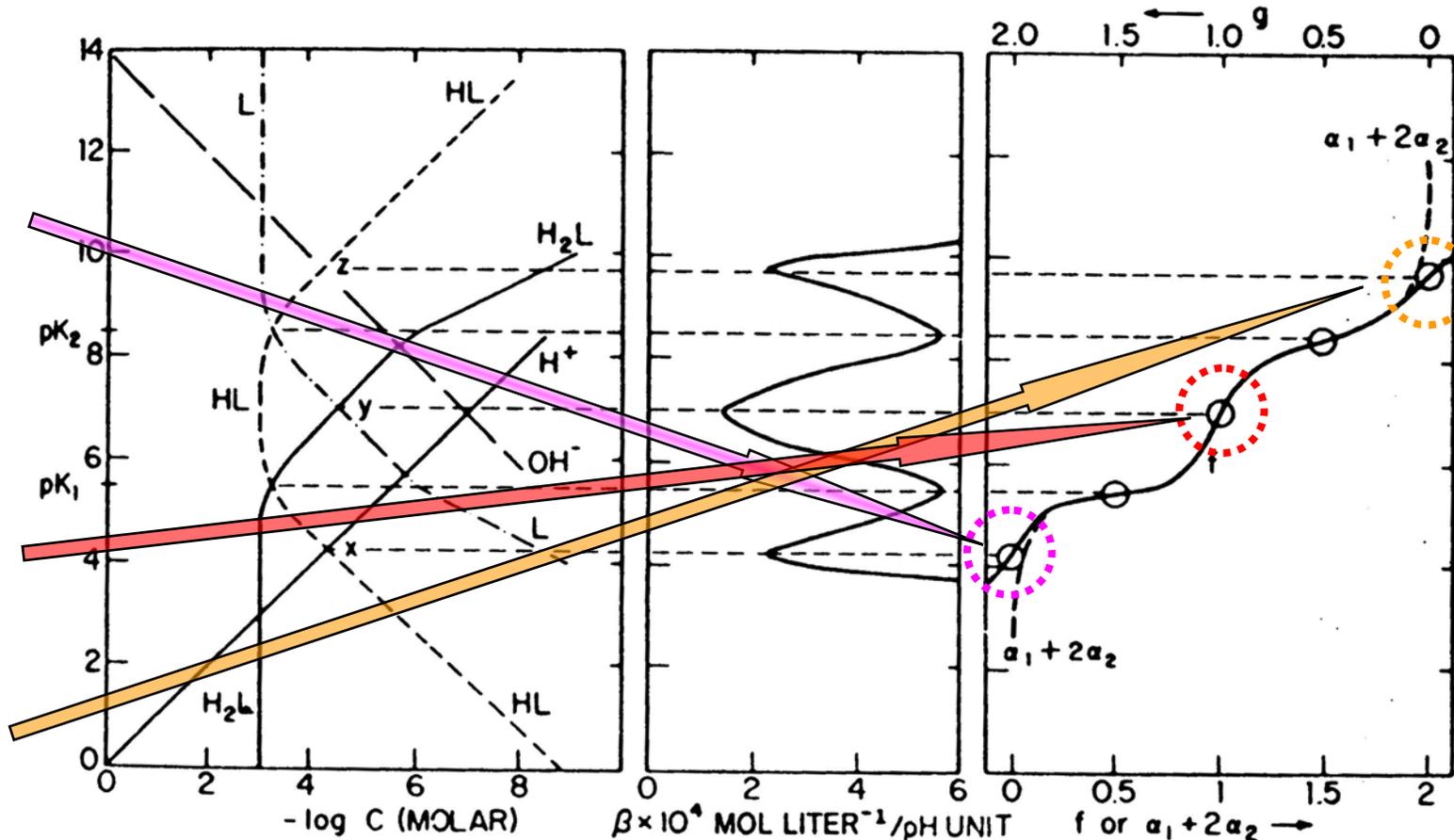


2.1.5. Titres ou capacité acide ou basique



■ Exemple: 1 mM Diacide H_2L^+ par BF

- ⇒ État initial
- ⇒ Point équiv. [HL]
- ⇒ Point équiv. $[L^-]$

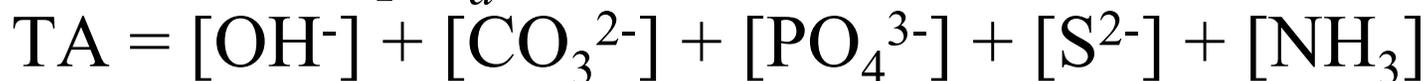


2.1.5. Titres ou capacité acide ou basique

■ Dosages à pH final prédéterminé: utilisation professionnelle de l'alcalinité (100 mL)

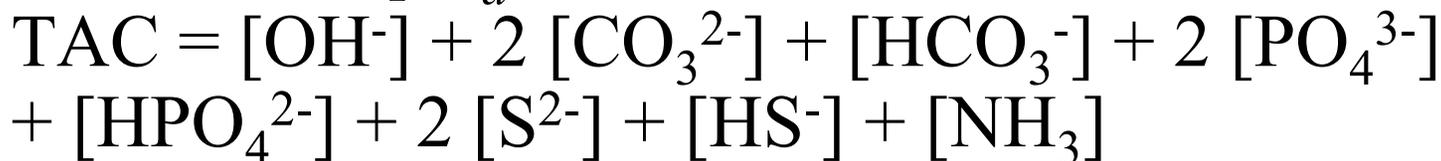
⇒ **Titre alcalin TA:** $\text{pH}_{\text{final}} = 8,3$ (phénol phtaléine)
avec addition de HCl ou H_2SO_4 0,02 N

→ *Bases de $\text{p}K_a > 8,3$*



⇒ **Titre alcalin complet TAC:** $\text{pH}_{\text{final}} = 4,3$ (méthyl orange) avec addition de HCl ou H_2SO_4 0,02 N

→ *Bases de $\text{p}K_a > 4,3$*



2.1.5. Titres ou capacité acide ou basique

■ Dosages à pH final prédéterminé: utilisation professionnelle de l'acidité (100 mL)

⇒ Titre en acides (minéraux) forts TAF :

$\text{pH}_{\text{final}} = 4,6$ (méthylorange) avec addition de NaOH 0,02 N → Acides de $\text{p}K_a < 4,6$

$$\text{TAF} = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

⇒ Acidité totale AT : $\text{pH}_{\text{final}} = 8,3$ (phénol phtaléine) avec addition de NaOH 0,02 N

→ Acides de $\text{p}K_a < 8,3$

$$\text{AT} = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \dots$$

2.1.5. Titres ou capacité acide ou basique



■ Des questions ?



2.1.6. Pouvoir tampon acide base

■ Pouvoir tampon: définition

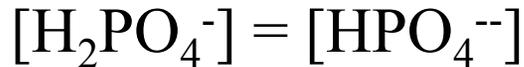
- ⇒ Pente de la **courbe de titration** : pH vs BF ou AF ajouté
- ⇒ **Pouvoir tampon** inversement proportionnel à la pente de cette courbe: $\beta = dC_{BF} / dpH$
avec dC_{BF} = quantité de BF (ou AF) nécessaire pour produire dpH
- ⇒ Pouvoir tampon **maximal** si $[Af] \cong [Bf]$
solution concentrée d'acide et base conjuguée

2.1.6. Pouvoir tampon acide base

■ Solutions à pouvoir tampon acide base

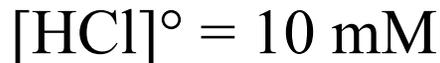
⇒ Solution concentrée d'**acide et base conjuguée**

○ Exemple: Tampon phosphate à pH = 7,2



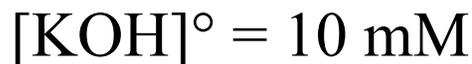
⇒ Solution concentrée d'**acide fort**

○ Exemple : Tampon HCl à pH = 2 (estomac)



⇒ Solution concentrée de **base forte**

○ Exemple : Tampon KOH à pH 12



2.1.6. Pouvoir tampon acide base



■ Des questions ?



2.1. Acide – base: Conclusions

- Rappels de définitions, conventions
- Méthodologie pour déterminer les concentrations à l'équilibre et $pH_{\text{équil}}$
 - ⇒ Méthodes informatisées dans les logiciels de résolution d'équilibre multiple, comme MINEQL
version DOS disponible à www.mineql.com
- Principales espèces acide base présentes dans les eaux naturelles
- Paramètres globaux de capacité acide base

2.1. Acide - base

■ Des questions ?

