

# L'équilibre acido-basique et l'équilibre de solubilité

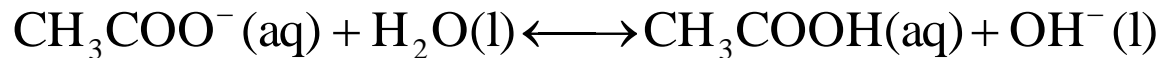
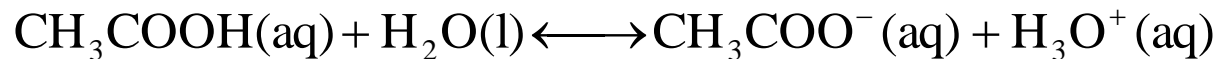
# Les solutions tampons

- une solution tampon est une solution constituée
  - d'un acide faible ou d'une base faible
  - d'un sel de cet acide ou de cette base
- une solution tampon a la capacité de maintenir son pH presque constant, malgré l'ajout de petites quantités d'acide ou de base
- dans un organisme vivant, les solutions tampons jouent un rôle critique
  - ex.; le pH du sang reste plus ou moins constant grâce à un système tampon

# Les solutions tampons

- dans une solution tampon, l'acide et la base ne doivent pas se neutraliser
  - on utilise donc un couple acide-base conjuguée
- imagine qu'on a une solution tampon qui a été produit en ajoutant du  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et du  $\text{CH}_3\text{COONa}$  à l'eau pure

- dans l'eau pure, les hydrolyses

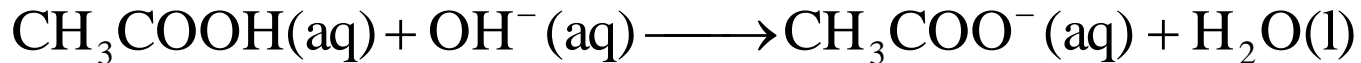
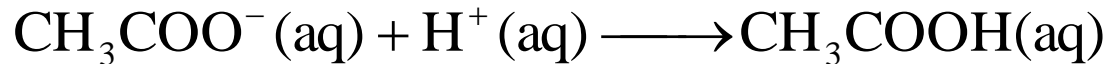


se font très peu, i.e., les réactifs restent intacts

- dans une solution tampon, ces hydrolyses deviennent même moins importantes, car selon le principe de le Chatelier:
  - le  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$  supprime l'hydrolyse du  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$
  - le  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  supprime l'hydrolyse du  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$

# Les solutions tampons

- une solution tampon comme notre système  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$  est capable de garder le pH plus ou moins constant car, lors de l'ajout de  $\text{H}^+(\text{aq})$  ou  $\text{OH}^-(\text{aq})$ , les réactions suivantes se produisent



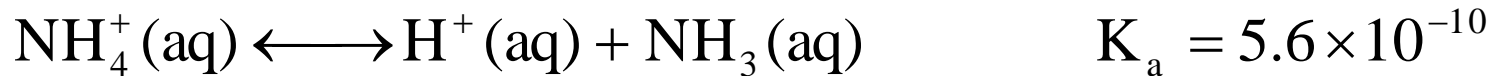
- i.e., le  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  neutralise les  $\text{H}^+(\text{aq})$  et le  $\text{CH}_3\text{COOH}$  neutralise les  $\text{OH}^-(\text{aq})$  donc le pH de la solution tampon ne change pas appréciablement lorsqu'on ajoute des acides et des bases
- le pouvoir tampon est la capacité de la solution tampon à neutraliser de l'acide ou de la base

# Les solutions tampons

- Exemple: Lesquelles des solutions suivantes sont des systèmes tampons? (a) KF/HF, (b) KCl/HCl, (c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>
- Solution:
  - (a) HF est un acide faible, et F<sup>-</sup> est sa base conjuguée, donc c'est un système tampon.
  - (b) HCl est un acide fort, donc sa base conjuguée, Cl<sup>-</sup>, ne peut pas neutraliser un acide. Ce n'est pas un système tampon.
  - (c) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est une base faible, et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est son acide conjugué, donc c'est un système tampon.

# Les solutions tampons

- Exemple: Calculez le pH du système tampon suivant:  $\text{NH}_3$  à 0.30 M/ $\text{NH}_4\text{Cl}$  à 0.36 M. Que devient le pH si l'on verse 20.0 mL de  $\text{NaOH}$  à 0.050 M dans 80.0 mL de la solution tampon?
- Solution:

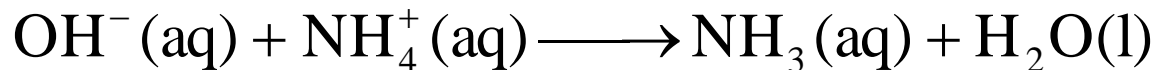


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \therefore [\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(5.6 \times 10^{-10})(0.36)}{(0.30)}$$

$$[\text{H}^+] = 6.7 \times 10^{-10} \quad \therefore \text{pH} = 9.17$$

# Les solutions tampons

- Solution: Si l'on verse 20.0 mL de NaOH à 0.050 M dans 80.0 mL de la solution tampon:
  - on ajoute  $(0.020 \text{ L})(0.050 \text{ mol/L}) = 0.0010 \text{ mol}$  de  $\text{OH}^-$
  - on avait  $(0.080 \text{ L})(0.30 \text{ mol/L}) = 0.0240 \text{ mol}$  de  $\text{NH}_3$
  - on avait  $(0.080 \text{ L})(0.36 \text{ mol/L}) = 0.0288 \text{ mol}$  de  $\text{NH}_4^+$
  - le  $\text{OH}^-$  va “consommer” le  $\text{NH}_4^+$  et produire le  $\text{NH}_3$



$$\therefore [\text{NH}_3] = \frac{(0.0240 + 0.0010) \text{ mol}}{0.100 \text{ L}} = 0.250 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{(0.0288 - 0.0010) \text{ mol}}{0.100 \text{ L}} = 0.278 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 6.2 \times 10^{-10} \quad \therefore \text{pH} = 9.21$$

# Les solutions tampons

- N.B. si dans l'exemple précédent on avait ajouté cette même quantité de  $\text{OH}^-$  à 80.0 mL d'eau pure:
  - $[\text{OH}^-] = (0.0010 \text{ mol}) / (0.100 \text{ L}) = 0.01 \text{ M}$
  - si  $[\text{OH}^-] = 0.01 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$ , donc le  $\text{pH} = 12.00$
- dans l'eau pure, on va de  $\text{pH} = 7.00$  à  $\text{pH} = 12.00$
- dans la solution tampon, on va de  $\text{pH} = 9.17$  à  $\text{pH} = 9.21$
- une solution tampon est très efficace pour maintenir le  $\text{pH}$  constant



# L'équation Henderson-Hasselbach

- pour l'acide faible HA

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \therefore \quad [H^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]}$$

$$-\log[H^+] = -\log\left(\frac{K_a [HA]}{[A^-]}\right)$$

$$-\log[H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

- on introduit le  $pK_a = -\log K_a$  d'un acide faible, et on obtient l'équation Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

# L'équation Henderson-Hasselbach

- N.B. une solution tampon est surtout efficace lorsque  $[HA] \approx [A^-]$  ou lorsque

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} \approx \log(1.0) \approx 0.0$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \approx \text{pK}_a$$

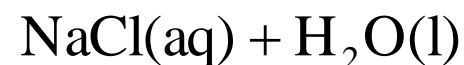
- un système tampon est donc surtout efficace lorsque  $\text{pH} \approx \text{pK}_a$

- Calculez le pH d'une solution tampon de 1.00 L qui est 0.87 M en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et 0.47 M en  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . On ajoute 0.10 mol de  $\text{HCl}$  à cette solution. Calculez le nouveau pH. La constante d'ionisation pour  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est  $1.8 \times 10^{-5}$ .

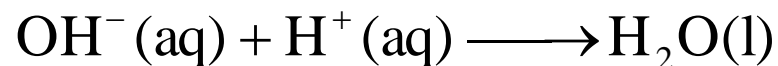
- Calculez le pH d'une solution de 1.00 L qui est 0.537 M en  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . On ajoute 1.00 L d'une solution 0.197 M en  $\text{NaOH}$ . Calculez le nouveau pH. La constante d'ionisation pour  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est  $1.8 \times 10^{-5}$ .

# Le titrage acide fort-base forte

- ex.;



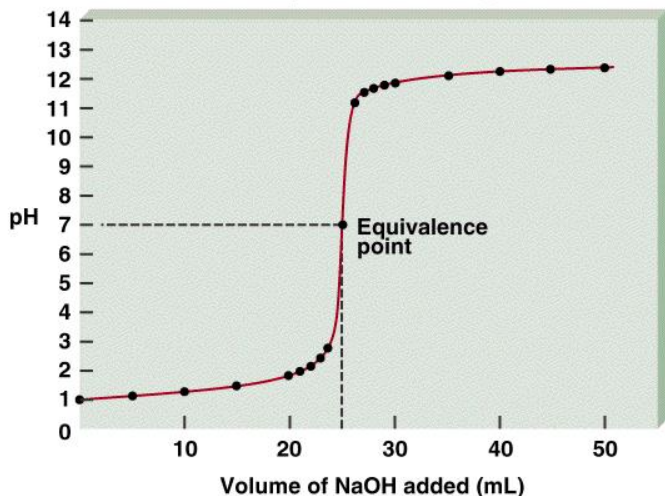
ou



- le point d'équivalence est le point où des quantités équimolaires d'acide et de base ont réagi (dans ce cas,  $\text{pH} = 7.00$ )

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

**pH Profile of a Strong Acid-Strong Base Titration**

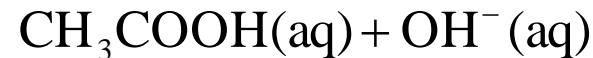


# Le titrage acide faible-base forte

- ex.;

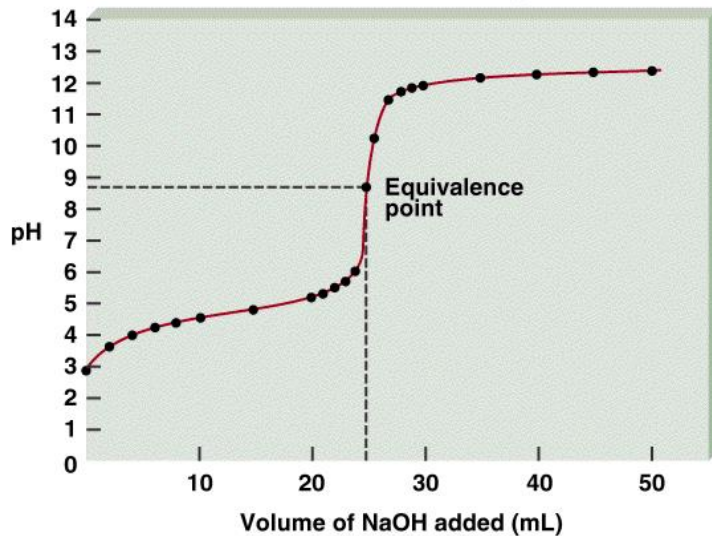


ou



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

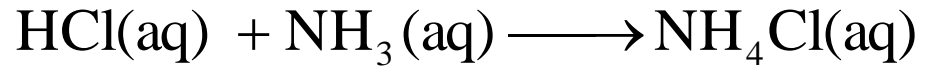
**pH Profile of a Weak Acid-Strong Base Titration**



- au point d'équivalence, le  $\text{OH}^-$  a neutralisé tout le  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 
  - tout le  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est converti en  $\text{CH}_3\text{COO}^-$
- parce que le  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$  est une base faible, le point d'équivalence se situe à un pH supérieur à 7

# Le titrage acide fort-base faible

- ex.;



ou

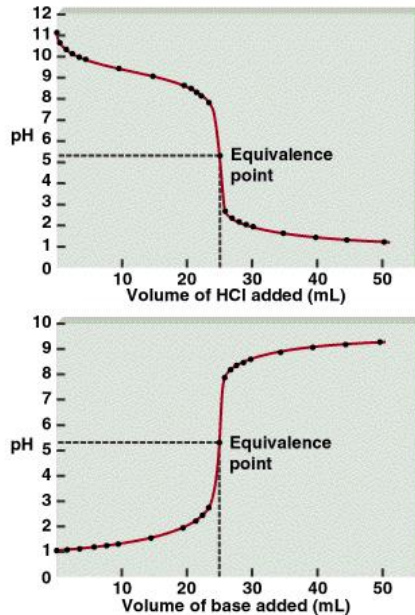


- au point d'équivalence, le  $\text{H}^+$  a neutralisé tout le  $\text{NH}_3$ 
  - tout le  $\text{NH}_3$  est converti en  $\text{NH}_4^+$

- parce que le  $\text{NH}_4^+$  est un acide faible, le point d'équivalence se situe à un pH inférieur à 7

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## pH Profiles of a Strong Acid-Weak Base Titration



# Les indicateurs acido-basiques

- le point d'équivalence d'un titrage acide-base est souvent indiqué par le changement de couleur d'un indicateur coloré
- un indicateur est habituellement un acide ou une base organique faible où la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes
  - dans un milieu acide, la solution prend la couleur de la forme acide de l'indicateur
  - dans un milieu basique, la solution prend la couleur de la forme basique de l'indicateur
  - le zone de virage (zone de pH où la couleur change) correspond au  $pK_a$  de l'indicateur
- pour un titrage donné, on veut choisir un indicateur où la zone de virage correspond au pH du point d'équivalence



# L'équilibre de solubilité

- considère un sel insoluble dans l'eau, par exemple,  $\text{BaSO}_4(\text{s})$
- une petite quantité se dissout dans l'eau



- la constante d'équilibre pour cette réaction est

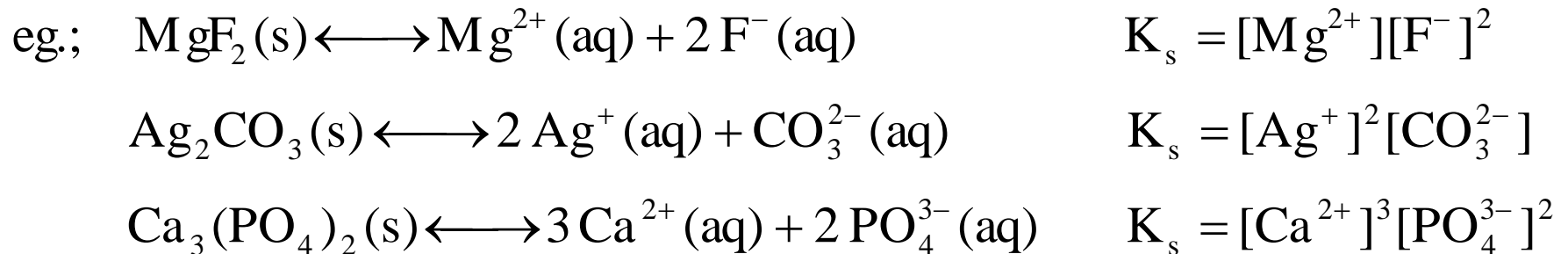
$$K = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_4}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{(1)} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

- on donne à cette constante d'équilibre le nom spécial de produit de solubilité,  $K_s$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

# Le produit de solubilité

- le produit de solubilité d'un composé est le produit des concentrations molaires des ions qui le constituent, chacune de ces concentrations étant élevée à l'exposant équivalent à son coefficient stoechiométrique dans l'équation équilibrée



- N.B. plus la valeur de  $K_s$  est petite, moins le composé est soluble dans l'eau

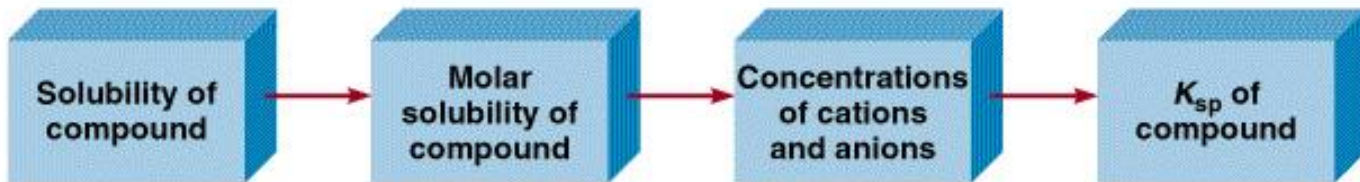
# La solubilité molaire et la solubilité

- $K_s$  est une mesure de solubilité
- il est souvent difficile de comparer la solubilité de deux composés à partir des  $K_s$  car l'expression pour  $K_s$  est différente si la stoechiométrie de la dissociation est différente (i.e., un nombre différent de cations/anions sont produits)
- il y a deux autres manières d'exprimer la solubilité:
  - la solubilité molaire est le nombre de moles de soluté par litre de solution saturée
  - la solubilité est le nombre de grammes de soluté par litre de solution saturée
- N.B. la solubilité d'un composé dépend de la température

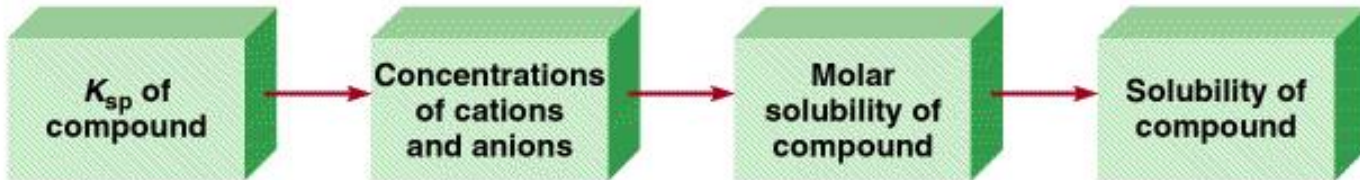
# La solubilité molaire et la solubilité

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Calculating the Solubility Product and Solubility



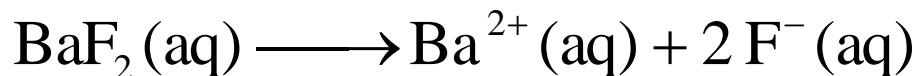
(a)



(b)

# La solubilité molaire et la solubilité

- Exemple: La solubilité molaire du fluorure de baryum ( $\text{BaF}_2$ ) est de  $7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Quel est le produit de solubilité de ce composé?
- Solution: Si la concentration de  $\text{BaF}_2$  est  $7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  et  $\text{BaF}_2$  se dissocie en solution aqueuse



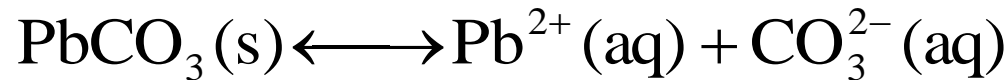
$$[\text{Ba}^{2+}] = 7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{F}^{-}] = (2) \times 7.5 \times 10^{-3} \text{ M} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = (7.5 \times 10^{-3})(1.5 \times 10^{-2})^2 = 1.7 \times 10^{-6}$$

# La solubilité molaire et la solubilité

- Exemple: Calculez la solubilité molaire du carbonate de Pb ( $\text{PbCO}_3$ ) à partir de son produit de solubilité ( $K_s = 3.3 \times 10^{-14}$ ).
- Solution: Soit  $x$  la solubilité molaire de  $\text{PbCO}_3$ ,



à l'équilibre, les concentrations de  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  seront chacune  $x$ , donc

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

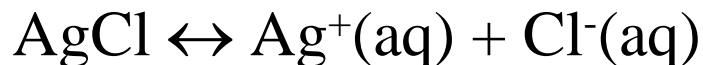
$$3.3 \times 10^{-14} = (x)(x) \quad \therefore \quad x = 1.8 \times 10^{-7}$$

- La solubilité molaire de  $\text{PbCO}_3$  est donc  $1.8 \times 10^{-7}$  M.

# La solubilité molaire et la solubilité

- Exemple: Calculez la solubilité du chlorure d'argent (AgCl) en g/L à partir de son produit de solubilité ( $K_s = 1.6 \times 10^{-10}$ ).

- Solution: Soit  $x$  la solubilité molaire de AgCl,



à l'équilibre, les concentrations de  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  seront chacune  $x$ , donc

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$1.6 \times 10^{-10} = (x)(x) \quad \therefore \quad x = 1.26 \times 10^{-5}$$

- la solubilité molaire est donc  $1.26 \times 10^{-5}$  M. La masse molaire de AgCl est  $(107.9 + 35.45)$  g/mol = 143.4 g/mol. La solubilité est donc

$$1.26 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 143.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.8 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

# La solubilité molaire et la solubilité

- N.B. la solubilité est la quantité d'une substance qui peut se dissoudre dans une certaine quantité d'eau
  - soit en g/L (solubilité)
  - soit en mol/L (solubilité molaire)
- le produit de solubilité est une constante d'équilibre (donc, sans unités)
- la solubilité molaire, la solubilité, et le produit de solubilité se rapportent tous à des solutions saturées



# L'effet d'ion commun et la solubilité

- jusqu'à ce point, on a seulement considéré la possibilité que le sel en question soit le seul sel en solution
- donc, par exemple, dans une solution de AgCl,  
 $[Ag^+] = [Cl^-]$
- supposons que nous avons deux sels qui partagent un ion commun
- comme exemple, imagine une solution où l'on a dissout du AgCl (insoluble) et du AgNO<sub>3</sub> (soluble)

# L'effet d'ion commun et la solubilité

- dans une telle situation, le produit de solubilité est toujours valide et respecté, i.e.,

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

- mais à cause du  $\text{AgNO}_3$ , qui est très soluble,

$$[\text{Ag}^+] \neq [\text{Cl}^-]$$

- en effet,  $[\text{Ag}^+] > [\text{Cl}^-]$

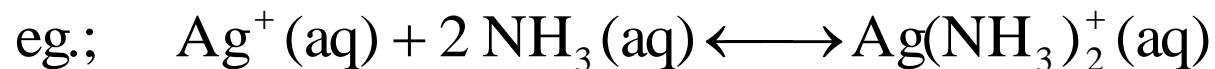
- l'effet d'ion commun est le déplacement d'un équilibre causé par la présence d'un ion commun

# L'effet d'ion commun et la solubilité

- Exemple: Calculez la solubilité (en g/L) de AgBr: (a) dans l'eau pure et (b) dans NaBr 0.0010 M ( $K_s$  de AgBr =  $7.7 \times 10^{-13}$ ).

# L'équilibre des ions complexes et la solubilité

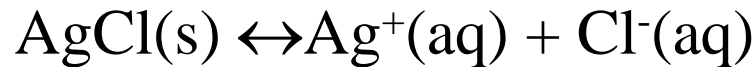
- un ion complexe est un ion contenant un cation métallique lié à un ou plusieurs ions ou molécules



- dans ces réactions, le métal est un acide de Lewis, les ions/molécules liés au métal sont des bases de Lewis, et l'ion complexe est un sel de Lewis
- pour trouver les concentrations à l'équilibre on exploite le fait que les constantes d'équilibre sont énormes (et celles des réactions inverses sont très petites)

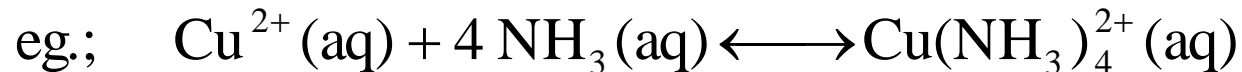
# L'équilibre des ions complexes et la solubilité

- selon le principe de le Chatelier, la formation d'un ion complexe tel que le  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  peut augmenter la solubilité d'un composé tel que le  $\text{AgCl}$  car la formation de l'ion complexe déplace l'équilibre



vers la droite en enlevant le  $\text{Ag}^+$  libre de la solution

- la constante de formation,  $K_f$ , est la constante d'équilibre pour la formation de l'ion complexe



$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

- une grande valeur de  $K_f$  implique que l'ion complexe est très stable

# L'équilibre des ions complexes et la solubilité

- On dissout 2.50 g de  $\text{CuSO}_4$  dans 900 mL d'une solution de  $\text{NH}_3(\text{aq})$  0.30 M. Quelles sont les concentrations du  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ , et de  $\text{NH}_3(\text{aq})$  à l'équilibre? La valeur de  $K_f$  pour  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  est  $5.0 \times 10^{13}$ .