



ÉQUILIBRES ACIDES BASES, PH

Le pH (potentiel Hydrogène) mesure le degré d'acidité ou d'alcalinité d'une substance.

I. La réaction acide-base

D'après Bronsted :

Un **acide** est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de **céder** un proton H^+

Ex : monoacides : HCl , HNO_3 , CH_3COOH

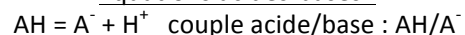
polyacides (*espèce pouvant céder plusieurs protons*) : H_3PO_4 , H_2SO_4 , NH_4^+

Une **base** est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de **capter** un proton H^+

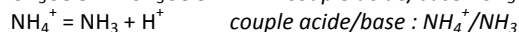
Ex : monobases : HO^- , CH_3COO^- , NH_3

polybases (*espèce pouvant capter plusieurs protons*) : CO_3^{2-}

Equations acides-bases :



Ex :



Un **ampholyte** (= espèce amphotère) est une espèce moléculaire ou ionique qui peut se comporter comme une base ou un acide.

Ex : L'eau H_2O - comme acide : $H_2O = HO^- + H^+$

- comme base : $H_3O^+ = H_2O + H^+$

couple H_2O/HO^-

couple H_3O^+/H_2O

Autoprotolyse de l'eau : $2 H_2O = HO^- + H_3O^+$

La constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25°C est :

$$K_e = [HO^-].[H_3O^+] = 10^{-14}$$

II. Force d'un acide ou d'une base

La force d'un acide ou d'une base est son aptitude à céder ou capter un proton.

Les acides **forts** et les bases **fortes** réagissent avec l'eau de manière TOTALE.

Acide fort : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

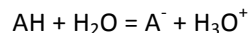
Base forte : $A^- + H_2O \rightarrow AH + HO^-$

Les acides **faibles** et les bases **faibles** réagissent avec l'eau de manière PARTIELLE.

Acides forts	Bases fortes
H_3O^+ (ion hydronium) $pK_A = 0$ -> Acide le plus fort pouvant exister dans l'eau HCl (acide chlorhydrique) HNO_3 (acide nitrique)	HO^- $pK_A = 14$ -> Base la plus forte pouvant exister dans l'eau NH_2^-
Acides faibles	Bases faibles
CH_3COOH (acide éthanóïque = acide acétique) NH_4^+ (ion ammonium = ammoniacque (aq))	NH_3 (ammoniac (g)) CH_3COO^- (ion éthanóate = ion acétate)

III. Constante d'équilibre

1) Constante d'acidité



La force d'un acide ou d'une base faible est caractérisée par la constante d'acidité K_A (avec l'acide en réactif).

$$K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Plus cette constante est grande, plus l'acide faible est dissocié et plus son comportement se rapproche de celui d'un acide fort.

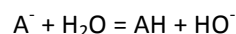
Le $\text{p}K_A$ permet de classer les acides et les bases selon leur force.

$$\text{p}K_A = -\log K_A$$

Plus le $\text{p}K_A$ d'un couple acide-base est petit, plus l'acide est fort et plus la base est faible.

Dans l'eau, le $\text{p}K_A$ sera toujours compris entre 0 et 14 -> on a nivellement par le solvant eau des forces des acides et des bases.

2) Constante de basicité



Constante de basicité (avec la base en réactif) :

$$K_B = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_B = \frac{K_e}{K_A}$$

IV. Le pH

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

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$: la solution est **neutre**

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$: la solution est **acide**

Si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$: la solution est **basique**

À 25°C, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 10^{-14}$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7}$

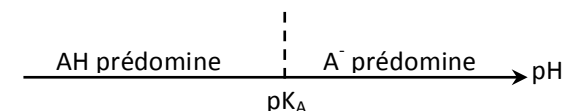
Le pH d'une solution neutre sera donc égal à 7.

Une espèce A **prédomine** sur une espèce B lorsque $[\text{A}] > [\text{B}]$

Un espèce A est **majoritaire** devant une espèce B lorsque $[\text{A}] > 10 [\text{B}]$

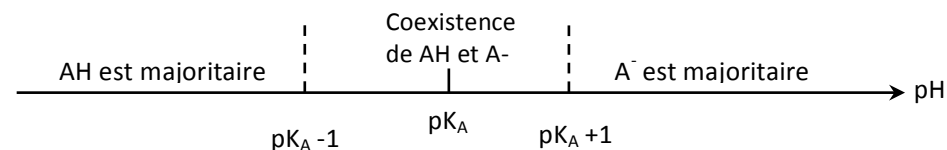
Si $\text{pH} > \text{p}K_A$, la base prédomine.

Si $\text{p}K_A > \text{pH}$, l'acide prédomine.



Si $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$, la base est majoritaire (on peut négliger l'acide devant la base).

Si $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$, l'acide est majoritaire (on peut négliger la base devant l'acide).



V. Mesure du pH

- Papier pH : bandelette qui change de couleur en fonction du pH. Simple, rapide, faible coût mais imprécis (précision : 1) et subjectif.
- pH-mètre : mesure la différence de potentiel entre 2 électrodes (électrode de référence à potentiel constant et électrode de verre à potentiel variant). Précis (précision : 0,01), mais moins immédiat.

VI. Calcul du pH

Acide fort	Totalement dissocié	$\text{pH} = -\log C_a$
Base forte	Totalement dissocié	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
Acide faible	Acide faiblement dissocié $[A^-] \ll [AH] : K_A < 10^{-3} ; pK_A > 3$	$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_A - \log C_a)$
	Acide moyennement dissocié : $K_A > 10^{-3} ; pK_A < 3$	Résolution d'équation : $h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot C_a = 0$ En déduire h et $\text{pH} = -\log h$.
Base faible	Base faiblement protonée $[AH] \ll [A^-] : K_B < 10^{-3} ; K_A > 10^{-11} ; pK_A < 11$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (pK_A + \log C_b)$
	Base moyennement protonée : $K_B > 10^{-3} ; K_A < 10^{-11} ; pK_A > 11$	Résolution d'équation : $\omega^2 + \frac{K_e}{K_A} \cdot \omega - \frac{K_e}{K_A} \cdot C_b = 0$ En déduire ω puis h et donc le pH .
Polyacide/ Polybase	$\Delta pK_A > 2$	Le premier fixe le pH avec la même formule que pour monoacide/monobase faible
Ampholyte		$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$
Mélange d'acides/ Mélange de bases	$\Delta pK_A > 2$	L'acide (ou la base) le(la) plus fort(e) impose son pH avec la même formule que pour monoacide/monobase fort ou faible
Mélange acide faible - base faible conjugués		$\text{pH} = pK_A + \log \frac{[C_b]}{[C_a]}$

VII. Les titrages acido-basiques

Un dosage permet de déterminer la quantité d'une espèce chimique présente dans un échantillon.

Un titrage est un dosage impliquant une réaction chimique : on verse un volume de réactif (de concentration connue) dans un volume connu de la solution à titrer jusqu'au point équivalent (achèvement de la réaction acide-base).

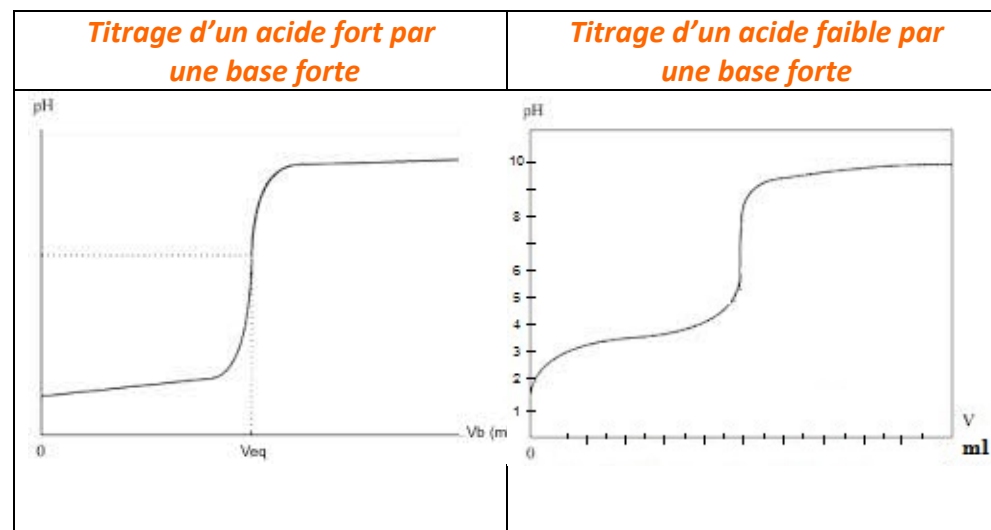
La réaction de titrage doit être :

- **Quantitative** : disparition totale d'au moins un des réactifs
- **Unique** : une seule réaction relie les quantités mises en jeu
- **Rapide** : changement brutal d'une des propriétés physico-chimiques à l'équivalence

À l'équivalence, on a : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}}$
(On dit que l'acide et la base ont été mélangés en proportions stochiométriques)

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b = C_b \cdot V_{\text{eq}}$$

$$C_a = \frac{C_b \cdot V_{\text{eq}}}{V_a}$$



Titration d'un acide fort par une base forte	Titration d'un acide faible par une base forte
<p>• $V_b = 0$: La solution contient uniquement un acide fort $\rightarrow \text{pH} = -\log C_a$</p> <p>• $0 < V_b < V_{eq} \rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right)$</p> <p>• $V_b = V_{eq} \rightarrow \text{pH} = 7$</p> <p>• $V_b > V_{eq} \rightarrow \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right)$</p>	<p><u>Point demi-équivalent</u> : point auquel la moitié de l'acide faible a été titré Propriété du point de demi-équivalence : à $V_{eq}/2$ on a $\text{pH} = \text{pK}_A$</p> <p>• $V_b = 0$: La solution contient uniquement un acide faible $\rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log C_a)$</p> <p>• $0 < V_b < V_{eq} \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{V_b}{V_{eq} - V_b} \right)$</p> <p>• $V_b = V_{eq}$ $\rightarrow \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \log \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_b + V_a})$</p> <p>• $V_b > V_{eq} \rightarrow \text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_b + V_a} \right)$</p>

VII. Les tampons

Solution tampon = mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée.

Le **pH** d'une solution tampon **varie peu** par addition modérée d'un acide ou d'une base (forts ou faibles), ou par dilution modérée.

On peut préparer une solution tampon en :

- Introduisant dans une solution un **acide faible et sa base conjuguée en quantités égales**
- Ajoutant un **acide fort jusqu'à la demi équivalence** à une solution contenant une base faible
- Ajoutant une **base forte jusqu'à la demi équivalence** à une solution contenant un acide faible

Plus la variation de pH est faible lors d'ajout d'acide/base, plus l'effet tampon de la solution est important.

Comparaison acide fort – acide faible :

- Le **saut de pH** est + important dans le cas d'un acide fort que dans le cas d'un acide faible (cette différence est d'autant plus marquée que le pK_A de l'acide faible est grand).
- La courbe de titrage d'un acide faible présente **deux points d'inflexion** alors que celle d'un acide fort présente un seul point d'inflexion (à l'équivalence).
- Le **pH augmente au début** du titrage d'un acide faible contrairement à l'acide fort.