

EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES / PH

I / Rappels et définitions

D'après Bronsted-Lawry :

- Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un proton H^+
- Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+
C'est la base tu captes ?



Ex : $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$; couple A/B : CH_3COOH/CH_3COO^-
 $NH_4^+ = NH_3 + H^+$; couple A/B : NH_4^+/NH_3

Réaction acides - bases : transfert d'un proton entre 2 couples acides/bases. La réaction se fait dans les deux sens (réversible) !

Un ampholyte (adj : amphotère) est une espèce chimique qui peut se comporter comme une base ou un acide.

Ex : H_2O

- Comme acide : $H_2O = HO^- + H^+$; couple H_2O/HO^-
- Comme base $H_3O^+ = H_2O + H^+$; couple H_3O^+/H_2O

⚠ Bien connaître ces deux ions :

- Ion **oxonium** (hydronium) : H_3O^+ caractérise l'acidité de notre solution aqueuse
- Ion **hydroxyle** : OH^-

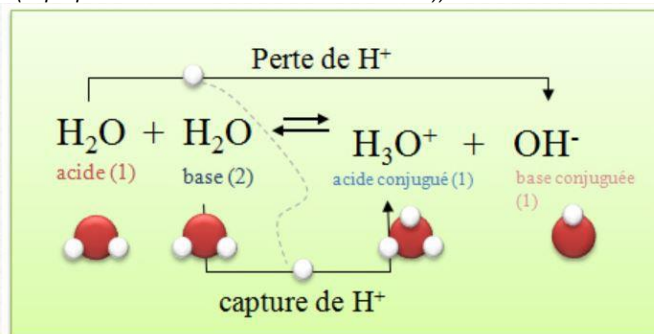
L'autoprotolyse de l'eau (possible car c'est un ampholyte) :



(simplifié $H_2O = H^+ + OH^-$)

(Ceci est dû à l'agitation thermique qui permet la collision entre les différentes molécules et ainsi des échanges de protons (la proportion d'ion reste extrêmement faible))

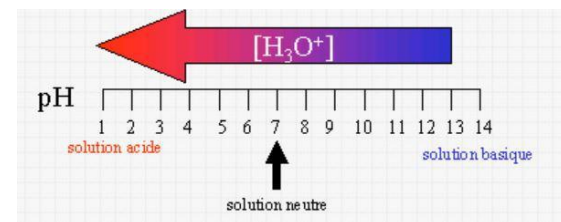
Cette dissociation explique que, même pure, l'eau est conductrice ++ !



Le pH (potentiel hydrogène)

définit si un milieu est acide ou basique (échelle de 0 à 14 sans unité) :

- $pH = 7$ = milieu **neutre**
(avec eau pure à 25° comme référence)
- $pH < 7$ = milieu **acide**
- $pH > 7$ = milieu **basique**



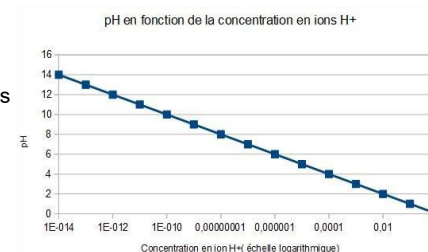
Attention ⚠ : valeurs pour $25^\circ C$!

Échelle logarithmique décimale liée à $[H_3O^+]$ ($mol.L^{-1}$)

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] \text{ et } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

- Solution 10x plus acide, $pH \downarrow$ d'une unité
- Solution 100x plus acide, $pH \downarrow$ de deux unités
- 3 unités pour un facteur 1000
- etc...

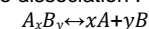
Mesure du pH : papier pH et pH-mètre



II / Constante de dissociation (K_d)

1) d'un composé chimique

Soit la réaction chimique réversible de dissociation :



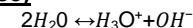
À l'équilibre et à $T = 25^\circ$:

$$K_d = \frac{[A]^x \cdot [B]^y}{[A_x B_y]}$$

K_d : sans unité, dépend de T°

$$pK_d = -\log K_d$$

2) de l'eau pure (autoprotolyse)



$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

Produit ionique de l'eau à 25° (sans unité, dépend de pression et température) :

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = 10^{-14} = K_a \cdot K_b$$

$$pK_e = -\log(K_e) = 14$$

III / Acides et bases en solution aqueuse

1) Acide

Acide en se dissociant dans la solution $\uparrow [H_3O^+]$ ($AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$)

- Or $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = \text{cst}$
- Donc si $[H_3O^+] \uparrow$ alors $[OH^-] \downarrow$ (par combin^o $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$)

Solution acide :

- $[H_3O^+] > [OH^-]$ eau pure à 25°C (pH < 7)
- $[H_3O^+] > [OH^-]$

En solution aqueuse, un acide :

- Libère un ion H_3O^+ ($AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$)
- OU
- Fixe un ion OH^- ($AH + OH^- \leftrightarrow A^- + H_2O$)

2) Base

Base en se dissociant dans la solution $\uparrow [OH^-]$ ($B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$)

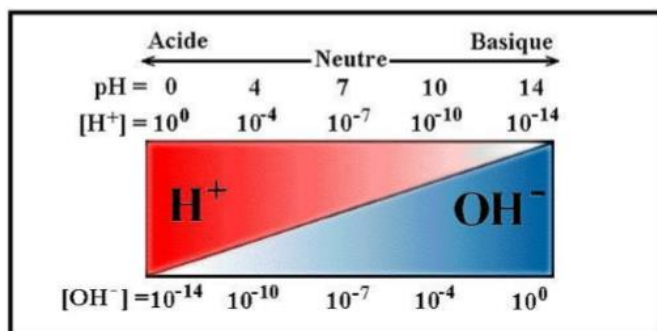
- Or $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = \text{cst}$
- Donc si $[OH^-] \uparrow$ alors $[H_3O^+] \downarrow$ (par combin^o $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$)

Solution basique :

- $[OH^-] > [H_3O^+]$ eau pure à 25°C (pH > 7)
- $[OH^-] > [H_3O^+]$

En solution aqueuse, une base :

- Libère un ion OH^- ($B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$)
- OU
- Fixe ion H_3O^+ ($B + H_3O^+ \leftrightarrow BH^+ + H_2O$)



Eau pure à 25°C : neutre ; $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$; 1 ion H_3O^+ pour 550 millions d' H_2O

IV / Electrolytes forts et électrolytes faibles

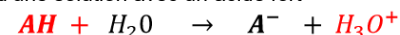
1) Acide fort

Acide fort = dissociation complète dans l'eau

Exemples d'acides forts :

- HCl (acide chlorhydrique) $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$
- $HClO_4$ (acide perchlorique) $HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_3O^+$
- H_2SO_4 (acide sulfurique) Δ di-acide, libère 2 H^+ $H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+$

Calcul du pH d'une solution avec un acide fort



[C] initiale	C_{AH}	en excès	0	0
[C] à l'équilibre	0	En excès	C_{AH}	C_{AH}

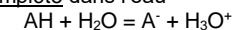
C_{AH} = concentration initiale de l'acide en mol.L⁻¹

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log [C_{AH}]$$

2) Acide faible

Acide faible = dissociation incomplète dans l'eau



K_A = constante d'acidité de l'acide AH dans l'eau

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

Rmq: K_A n'est défini **que pour les acides faibles**

Rmq2 : le solvant H_2O ne figure pas dans l'expression de K_A , seules interviennent les concentrations molaires des espèces chimiques dissoutes.

$$pK_A = -\log K_A$$



Constante d'acidité $K_A = 5,62 \times 10^{-10}$ et $pK_A = 9,25$

Calcul du pH d'une solution avec un acide faible $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_{AH}$$

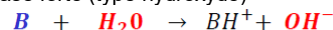
3) Base forte

Base forte = dissociation complète dans l'eau

Exemples de bases fortes :

- NaOH (hydroxyde de Sodium) $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
- CsOH (hydroxyde de Césium) $CsOH \rightarrow Cs^+ + OH^-$

Calcul du pH d'une solution avec une base forte (type hydroxyde)



[C] initiale	C_B	en excès	0	0
[C] à l'équilibre	0	En excès	C_B	C_B

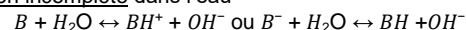
C_B = concentration initiale de la base en mol.L⁻¹

$$pH = 14 + \log C_B$$

⚠ plusieurs OH⁻ peuvent être libérés au cours d'une même dissociation

4) Base faible

Base faible = dissociation incomplète dans l'eau



K_B = constante de basicité de la base B dans l'eau

$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Rmq : K_B n'est défini que pour les bases faibles

$$pK_B = -\log K_B$$

Ex : hydroxyde ammonium (ammoniaque) $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

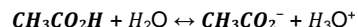
Constante de basicité $K_B = 1,78 \cdot 10^{-5}$ et $pK_B = 4,75$

Calcul du pH d'une solution avec une base faible $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log C_B$$

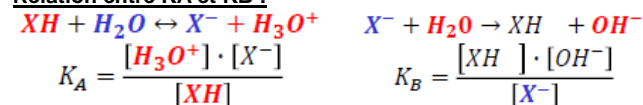
4) Acides et bases conjugués

Soit CH_3CO_2H :



- $CH_3CO_2^-$: base conjuguée de CH_3CO_2H (capable de fixer un proton)
- Acide fort : base conjuguée faible
- Acide faible : base conjuguée forte

Relation entre K_A et K_B :



DONC

$$K_A \cdot K_B = K_e = 10^{-14} \quad \text{ET} \quad pK_A + pK_B = pK_e$$

5) Solution tampon

Mélange entre un **acide faible** et sa **base conjuguée** en quantité pratiquement égale.

But : **stabilisation du pH** dans la solution

Pouvoir tampon : **capacité à maintenir le pH stable**

Pouvoir tampon maximal : mélange équimolaire entre l'acide et la base conjuguée :

- **pH = pKa** du couple ;
- Si [C] ↑ alors pouvoir tampon ↑

Apport d'un autre acide dans la solution tampon :

- Modifie l'équilibre des [C] des tampons, en **limitant l'↑ [H₃O⁺]**

Système tampon : **limite la formation de OH⁻** lors de l'apport d'une **nouvelle base**.

La limite du système : la **consommation complète du tampon**

Calcul du pH d'une solution tampon :

$$pH = pK_A + \log \frac{C_{Base}}{C_{Acide}}$$

Récap' général de toutes les formules à connaître	
$pH = -\log[H_3O^+]$	$K_e = 10^{-14}$
$pK_e = -\log K_e = 14$	$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$
$pH \text{ acide fort} = -\log [C_{AH}]$	$pH \text{ base forte} = 14 + \log C_B$
$pH \text{ acide faible} = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log C_B$	$pH \text{ base faible} = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C_B$
$pH \text{ solution tampon} = pK_a + \log \frac{C_B}{C_A}$	

