

# 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 captas ?



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** :  $OH^-$

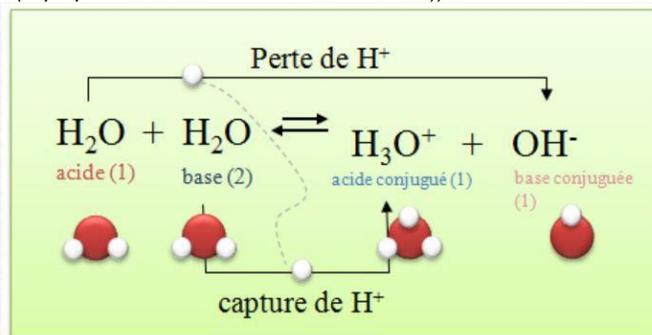
**L'autoprotolyse de l'eau** (possible car c'est un ampholyte) :



(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))

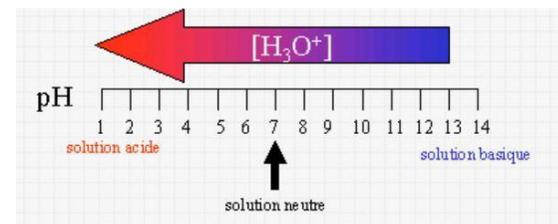
**Cette dissociation explique que, même pure, l'eau est conductrice ++ !**



**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  $25^\circ$  comme référence)
- $pH < 7$  = milieu **acide**
- $pH > 7$  = milieu **basique**



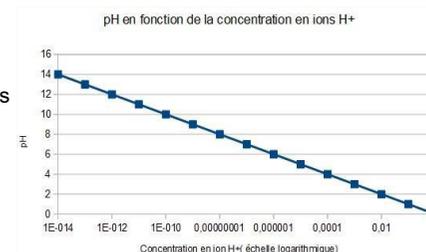
**Attention ⚠** : valeurs pour  **$25^\circ C$**  !

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...

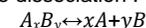
Mesure du pH : papier pH et pH-mètre



## II / Constante de dissociation ( $K_d$ )

### 1) d'un composé chimique

Soit la réaction chimique réversible de dissociation :



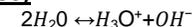
À l'équilibre et à  $T = 25^\circ$  :

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

$K_d$  : sans unité, dépend de  $T^\circ$

$$pK_d = -\log K_d$$

### 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  $25^\circ$  (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  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = Ke = cst$
- Donc si  $[H_3O^+] \uparrow$  alors  $[OH^-] \downarrow$  (par combin<sup>o</sup>  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ )

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  $\uparrow [OH^-]$  ( $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$ )

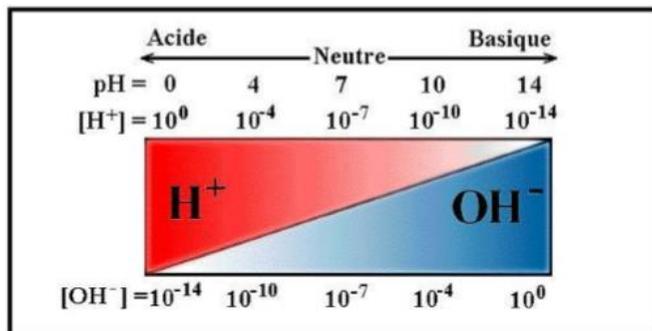
- Or  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = Ke = cst$
- Donc si  $[OH^-] \uparrow$  alors  $[H_3O^+] \downarrow$  (par combin<sup>o</sup>  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ )

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

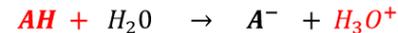
#### 1) Acide fort

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)  $\Delta$  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



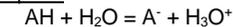
[C] initiale	$C_{AH}$	en excès	0	0
[C] à l'équilibre	0	En excès	$C_{AH}$	$C_{AH}$

$C_{AH}$  = concentration initiale de l'acide en mol.L<sup>-1</sup>

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \boxed{pH = -\log [C_{AH}]}$$

#### 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.

$$\boxed{pK_A = -\log K_A}$$

Ex :  $NH_4^+$  (ion ammonium)  $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$   
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  $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$

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

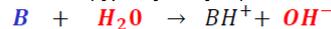
### 3) Base forte

**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	$C_B$	$C_B$

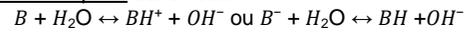
$C_B$  = concentration initiale de la base en mol.L<sup>-1</sup>

$$pH = 14 + \log C_B$$

⚠ 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 (ammoniac)  $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

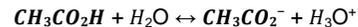
Constante de basicité  $K_B = 1,78 \cdot 10^{-5}$  et  $pK_B = 4,75$

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

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

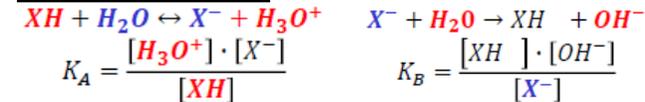
### 4) Acides et bases conjugués

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 KA et KB :**



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'↑ [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**

Système tampon : **limite la formation de OH<sup>-</sup>** 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 acide fort = $-\log [C_{AH}]$	pH base forte = $14 + \log C_B$
pH acide faible = $\frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_B$	pH base faible = $7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_B$
pH solution tampon = $pK_a + \log \frac{C_B}{C_A}$	

