

## 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  $H^+$

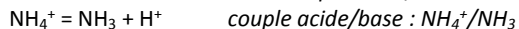
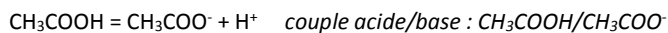
Ex : monobases :  $HO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NH_3$

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

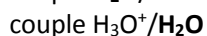
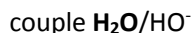
#### Equations acides-bases :



Ex :



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

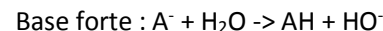
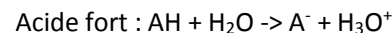


La constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25°C est :



### 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.

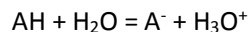


Les acides **faibles** et les bases **faibles** réagissent avec l'eau de manière PARTIELLE. Ils sont sujets à un **équilibre chimique**.

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

### 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.

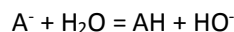
Le  $\text{p}K_A$  permet de classer les acides et les bases selon leur force.

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

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  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7}$

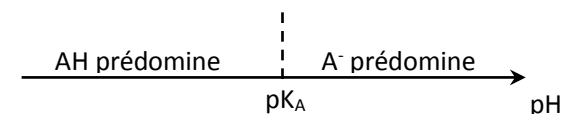
Le pH d'une solution neutre sera donc égal à 7.

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

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

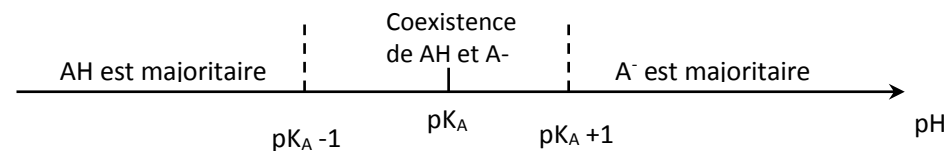
Si  $\text{pH} > \text{p}K_A$ , la base prédomine.

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 unité de pH) et subjectif (lecture couleur). Couleurs rosées/chaudes pour les petits pH, froides qd pH élevé.
- **pH-mètre** : mesure la différence de potentiel entre 2 électrodes → proportionnelle à la quantité d'ions libres en solution (électrode de référence à potentiel constant et électrode de verre à potentiel variant).  
**Précis** (précision : 0,01), mais **moins immédiat**.

**VI. Calcul du pH**

<b>Acide fort</b>	Totalement dissocié	<b>pH = -log C<sub>a</sub></b>
<b>Base forte</b>	Totalement dissocié	<b>pH = 14 + log C<sub>b</sub></b>
<b>Acide faible</b>	Acide faiblement dissocié [A <sup>-</sup> ] << [AH] : K <sub>A</sub> < 10 <sup>-3</sup> ; pK <sub>A</sub> > 3	<b>pH = 1/2 (pK<sub>A</sub> - log C<sub>a</sub>)</b>
	Acide moyennement dissocié : K <sub>A</sub> > 10 <sup>-3</sup> ; pK <sub>A</sub> < 3 Frôle l'acide fort	Résolution d'équation : h <sup>2</sup> + K <sub>A</sub> .h - K <sub>A</sub> .C <sub>a</sub> = 0 En déduire h et pH = -log h.
<b>Base faible</b>	Base faiblement protonée [AH] << [A <sup>-</sup> ] : K <sub>B</sub> < 10 <sup>-3</sup> ; K <sub>A</sub> > 10 <sup>-11</sup> ; pK <sub>A</sub> < 11	<b>pH = 7 + 1/2 (pK<sub>A</sub> + log C<sub>b</sub>)</b>
	Base moyennement protonée : K <sub>B</sub> > 10 <sup>-3</sup> ; K <sub>A</sub> < 10 <sup>-11</sup> ; pK <sub>A</sub> > 11	Résolution d'équation : ω <sup>2</sup> + $\frac{K_e}{K_A} \cdot \omega - \frac{K_e}{K_A} \cdot C_b = 0$ En déduire ω puis h et donc le pH.
<b>Polyacide/ Polybase</b>	Si ΔpK <sub>A</sub> > 2	Le premier fixe le pH avec la même formule que pour monoacide/monobase faible
<b>Ampholyte</b>	Cas typique de l'eau	<b>pH = 1/2 (pK<sub>A1</sub> + pK<sub>A2</sub>)</b> pH ne dépend pas de la concentration de l'ampholyte
<b>Mélange d'acides</b>	a) Deux acides forts (A1 et A2), les deux se dissocient totalement	<b>a) pH = - log (C<sub>A1</sub> + C<sub>A2</sub>)</b>
	En quantité équivalente b) un acide fort et un acide faible	<b>b) pH dicté par l'acide fort : pH = -log (C<sub>Afort</sub>)</b>

	c) Deux acides faibles :  • ΔpK <sub>A</sub> > 2 Celui qui a le plus petit pK <sub>A</sub> impose son pH         • ΔpK <sub>A</sub> < 2	c)  • L'acide (ou la base) le(la) plus fort(e), impose son pH avec la même formule que pour monoacide/monobase fort ou faible : <b>pH = 1/2 (pK<sub>A</sub> - log C<sub>a</sub>)</b>   • <b>pH = - 1/2 log (K<sub>1</sub>C<sub>1</sub>+K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)</b>
<b>Mélange acide faible - base faible conjugués</b>		<b>pH = pK<sub>A</sub> + log <math>\frac{[C_b]}{[C_a]}</math></b>
<b>Mélange Acide-Base NON conjugués</b>	a) ΔpK <sub>A</sub> > 3 ; K < 10 <sup>-3</sup>  b) ΔpK <sub>A</sub> < 3 ; K > 10 <sup>-3</sup>	a) <b>pH = 1/2 (pK<sub>A1</sub> + pK<sub>A2</sub>) + 1/2 log ([C<sub>b</sub>]/[C<sub>a</sub>])</b> Si C <sub>b</sub> =C <sub>a</sub> , <b>pH = 1/2 (pK<sub>A1</sub> + pK<sub>A2</sub>)</b>  b) <b>K = x<sup>2</sup> / (C<sub>a</sub>-x).(C<sub>b</sub>-x)</b>

**NB : le fait d'avoir une équation est toujours associé à une approximation**

**VII. Les titrages acido-basiques ++ QCM++ (il l'a redit cette année, un qcm dessus)**

Un dosage permet de déterminer la quantité d'une espèce chimique présente dans un échantillon. Le titre= concentration → titrage = recherche de concentration.  
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 :

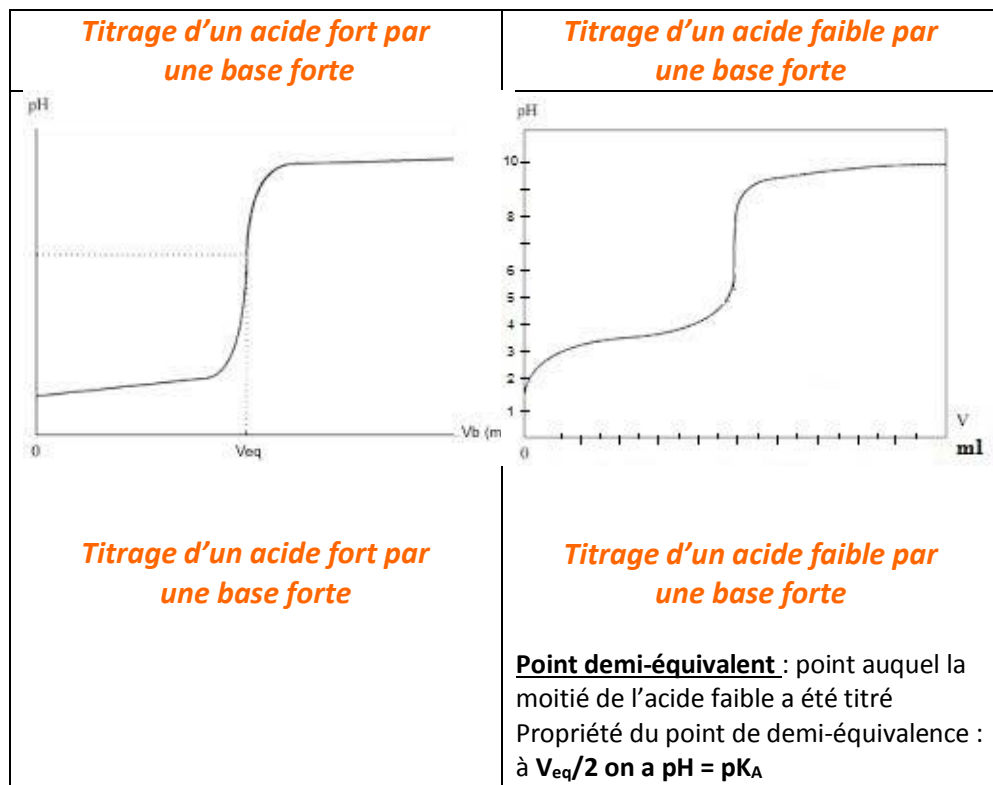
- **Quantitative** : disparition totale d'au moins un des réactifs
- **Unique** : une seule réaction relie les quantités mises en jeu
- **Rapide** : changement brutal d'une des propriétés physico-chimiques à l'équivalence

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 stœchiométriques, nb de moles identique)

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

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



<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>V_b = 0</math> : La solution contient uniquement un acide fort → <math>\text{pH} = -\log C_a</math></li> <li>• <math>0 &lt; V_b &lt; V_{\text{eq}}</math> → <math>\text{pH} = -\log \left( \frac{C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} \right)</math></li> <li>• <math>V_b = V_{\text{eq}}</math> → <math>\text{pH} = 7</math></li> <li>• <math>V_b &gt; V_{\text{eq}}</math> → <math>\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \right)</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>V_b = 0</math> : La solution contient uniquement un acide faible → <math>\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log C_a)</math></li> <li>• <math>0 &lt; V_b &lt; V_{\text{eq}}</math> → <math>\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left( \frac{V_b}{V_{\text{eq}} - V_b} \right)</math></li> <li>• <math>V_b = V_{\text{eq}}</math> → <math>\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \log \frac{C_b \cdot V_{\text{eq}}}{V_b + V_a})</math></li> <li>• <math>V_b &gt; V_{\text{eq}}</math> → <math>\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a}{V_b + V_a} \right)</math></li> </ul>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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  $\text{pK}_A$  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.

### VII. Les tampons

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

On peut aussi obtenir une solution tampon en titrant un acide faible par une base forte en s'arrêtant à la **demi-équivalence**.

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 demie équivalence** à une solution contenant une base faible
- Ajoutant une **base forte jusqu'à la demie 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.

Globalement tous les fluides de l'organisme sont dits tamponnés, c'est-à-dire qu'ils sont associés à des contrôles du pH assez rigoureux.

→ Sang humain est tamponné à **pH=7,4**

☞ Si pH < 7,35 : **acidose**

☞ Si pH > 7,45 : **alcalose**

Ce pH sanguin est régulé par deux couples tampons:  **$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$**  et  **$\text{CO}_2(\text{dissous})/\text{HCO}_3^-$** .