

Equilibre acide - base

I - Définitions

* Un acide est une entité chimique électriquement chargée ou non, capable de libérer un proton H^+ au cours d'une réaction chimique



acide

base conjuguée

AH/A^- : couple acide - base

* Une base est une entité chimique électriquement chargée ou non, capable de capter un proton H^+ au cours d'une réaction chimique



base

acide conjugué

II / Loi d'action de masse

Acide 1 + base 2 $\rightleftharpoons$ base 1 + acide 2

$$K = \frac{[base 1]_{eq} [acide 2]_{eq}}{[acide 1]_{eq} [base 2]_{eq}}$$

• si $K > 1$: les entités situées à gauche sont les plus fortes

$\Rightarrow$ L'acide 1 est plus fort que l'acide 2
la base 2 est plus forte que la base 1

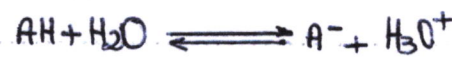
• si $K < 1$: les entités situées à droite sont les plus fortes

$\Rightarrow$ L'acide 2 est plus fort que l'acide 1
la base 1 est plus forte que la base 2

• si $K = 1$: L'acide 1 et l'acide 2 sont de même force, il en est de même pour la base 1 et base 2

$\Rightarrow$ donc L'acide le plus fort est conjugué à la base la plus faible

1°) Rtd'ionisation d'un AH dans l'eau :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \text{ constante d'acidité du couple } AH/A^-$$

par définition $pK_a = -\log K_a$

$$\Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

exemple $K_a(H_3O^+/H_2O) = 55,35$

$$pK_a(H_3O^+/H_2O) = -1,74$$

2°) Rtd'ionisation d'une base dans l'eau :



$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \text{ constante de basicité du couple } BH^+/B$$

$$pK_b = -\log K_b \Leftrightarrow K_b = 10^{-pK_b}$$

exemple $K_b(H_2O/OH^-) = 55,35$

$$pK_b(H_2O/OH^-) = -1,74$$

3°) Relation entre K_a et K_b d'un couple AH/A^-

pour le couple AH/A^- on a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} ; K_b = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$\Rightarrow K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

$$\Rightarrow pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ C$$

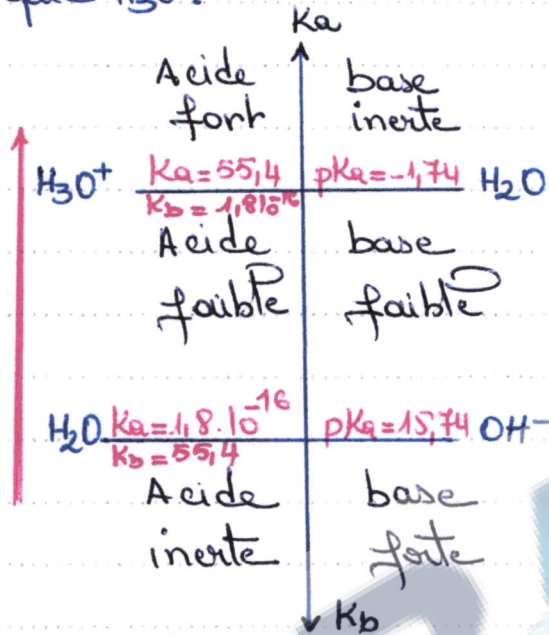
4°) force des acides et des bases

• plus K_a est élevée, plus pK_a est faible, plus l'acide est plus fort.

• plus K_b est élevée plus pK_b est faible, plus la base est plus forte

• plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible est inversement

- Un acide est dit fort est un acide plus fort que $H_3O^+ \Rightarrow pK_a < -1,74$
- Un acide inerte est un acide nettement moins fort que H_2O
 $\Rightarrow pK_a > 15,74$
- Un acide faible est un acide plus fort que H_2O , mais moins fort que H_3O^+ .



Remarque

* si $K > 10^4$ la réaction est pratiquement totale dans le sens direct.

III / Réaction acide-base



$$K = \frac{[A_2H] \cdot [A_1^-]}{[A_1H] \cdot [A_2^-]}$$

$$= \frac{[H_3O^+] \cdot [A_1^-]}{[A_1H]} \cdot \frac{[A_2H]}{[H_3O^+] \cdot [A_2^-]}$$

$$K = K_{a1} \cdot \frac{1}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

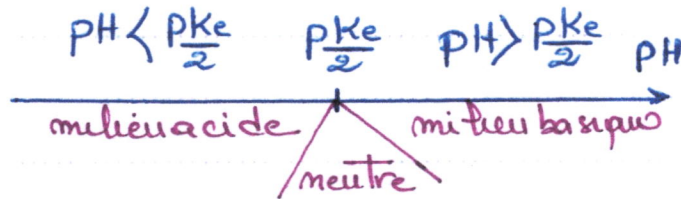
de même

$$K = \frac{K_{b2}}{K_{b1}} = \frac{10^{-pK_{b2}}}{10^{-pK_{b1}}}$$

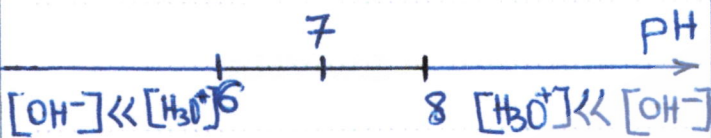
$$K = 10^{pK_{b1} - pK_{b2}}$$

pH d'une solution aqueuse

- $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$



- $\frac{a}{b} < 0,05 \Rightarrow a$ est négligeable devant $b \Rightarrow a \ll b$



pH d'une solution de base forte



at = 0 C_B exès 0 $10^{-\frac{\text{pK}_e}{2}}$
 at $C_B - \frac{1}{2}$ exès $\frac{1}{2}$ $10^{\text{pH} - \text{pK}_e}$
 (en mol.L⁻¹)

- $[\text{OH}^-]_s = [\text{OH}^-]_{\text{eau}} + [\text{OH}^-]_B$

$$[\text{OH}^-]_s = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$$

Le milieu est basique ($C_B > 10^{-6}$)
 et pour $\text{pH} > 8$ on a $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]_s = [\text{BH}^+]$$

$$10^{\text{pH} - \text{pK}_e} = \frac{1}{2} C_B$$

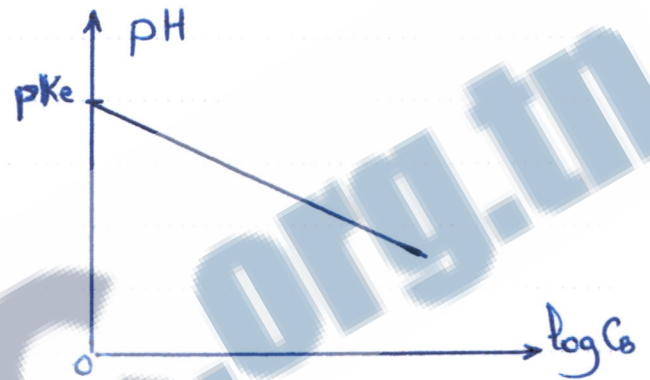
$$\Rightarrow \alpha_f = \frac{1}{2} = \frac{10^{\text{pH} - \text{pK}_e}}{C_B}$$

La base est forte $\alpha_f = 1$

$$10^{\text{pH} - \text{pK}_e} = C_B \quad \left\{ \begin{array}{l} \log(a \cdot b) = \log a + \log b \\ \log a^n = n \cdot \log a \\ \log 10 = 1 \end{array} \right.$$

$$\text{pH} - \text{pK}_e = \log C_B$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_B}$$



dilution d'une base

Conserve la quantité de matière

$$(s) \left\{ \begin{array}{l} C \\ v \end{array} \right. \xrightarrow[n \text{ fois}]{\text{dilution}} (s') \left\{ \begin{array}{l} C' = \frac{C}{n} \\ v' = n v \end{array} \right.$$

avant dilution

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_B$$

après dilution

$$\text{pH}' = \text{pK}_e + \log C'_B$$

$$= \text{pK}_e + \log \frac{C_B}{n}$$

$$= \text{pK}_e + \log C_B - \log n$$

$$\text{pH}' = \text{pH} - \log n$$

variation de pH

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}' - \text{pH} = -\log n < 0$$

⇒ pour une solution basique, la dilution entraîne la diminution de pH.

Remarque

pour une dilution de 10 fois

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}' - \text{pH} = -1$$

$$\text{pH}' = \text{pH} - 1$$

pH d'une solution de base faible



at=0 C_B excès

si C_B - y_f excès

0 10^{-pK_e}

y_f 10^{pH-pK_e}

$$\Rightarrow \tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}{C_B} < 1$$

⇒ si $\tau_f < 0,05$ la base est faiblement dissociée

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot (C_B - y_f)}{y_f}$$

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} (C_B - C_B \cdot \tau_f)}{C_B \cdot \tau_f}$$

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} (1 - \tau_f)}{\tau_f}$$

Remarque si $\tau_f \ll 1$

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}}}{\tau_f} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot C_B}{10^{\text{pH}-\text{pK}_e}}$$

$$K_a = 10^{-2\text{pH} + \text{pK}_e} \cdot C_B$$

$$\log K_a = -2\text{pH} + \text{pK}_e + \log C_B$$

$$2\text{pH} = \text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C_B$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C_B)$$

pH d'une solution d'acide fort



at=0 C_A excès

si C_A - y_f excès

(en mol L⁻¹)

y_f

10^{-pK_e}

10^{-pH}

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_s = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Ac}}$$

$$= [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Le milieu est acide (C_A > 10⁻⁶) et

pour pH < 6 on a [OH⁻] << [H₃O⁺]

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

$$10^{-\text{pH}} = y_f$$

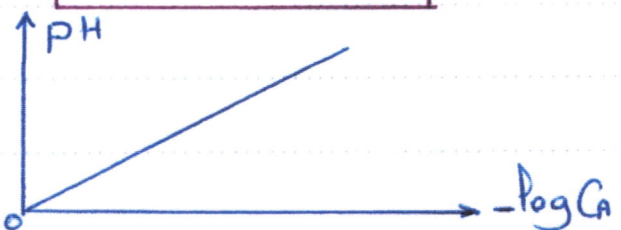
$$\Rightarrow \tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A}$$

⇒ L'acide est fort $\tau_f = 1$

$$10^{-\text{pH}} = C_A$$

$$-\text{pH} = \log C_A$$

$$\text{pH} = -\log C_A$$



dilution d'un acide

$$(S_1) \left\{ \begin{array}{l} C_1 \\ V_1 \end{array} \right\} \xrightarrow[n \text{ fois}]{\text{dilution}} (S_2) \left\{ \begin{array}{l} C_2 = \frac{C_1}{n} \\ V_2 = n V_1 \end{array} \right.$$

• avant dilution

$$pH = -\log C_1$$

• après dilution

$$pH_2 = -\log C_2 = -\log \frac{C_1}{n}$$

$$= -\log C_1 + \log n$$

$$pH_2 = pH_1 + \log n$$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = \log n > 0$$

⇒ la dilution d'une solution acide entraîne l'augmentation de pH

Remarque

pour une dilution de 10 fois

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1 = 1$$

$$pH_2 = pH_1 + 1$$

pH d'une solution d'acide faible



$$C_0 = C_A \text{ excès} \quad 10^{-\frac{pK_a}{2}} \quad 0$$

$$\Delta f \quad C_A - y_f \text{ excès} \quad 10^{-pH} \quad y_f$$

$$y_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{10^{-pH}}{C_A} < 1$$

si $y_f < 0,05$ l'acide est faiblement

dissocié.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{10^{-pH} \cdot y_f}{C_A - y_f}$$

$$= \frac{10^{-pH} C_A \cdot y_f}{C_A - C_A \cdot y_f} = \frac{10^{-pH} \cdot y_f}{y_f (1 - y_f)}$$

$$K_a = \frac{10^{-pH} \cdot y_f}{1 - y_f}$$

Remarque si $y_f \ll 1$

$$K_a = 10^{-pH} \cdot y_f$$

$$= 10^{-pH} \cdot \frac{10^{-pH}}{C_A}$$

$$K_a = \frac{10^{-2pH}}{C_A}$$

$$10^{-2pH} = C_A \cdot K_a$$

$$-2pH = \log C_A + \log K_a$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_A)$$

Fin

Remarque

préparation d'une solution diluée

$$(S_0) \begin{cases} C_0 = 0,1 \text{ mol/L} \\ V_0 \end{cases} \text{ solution mère}$$

$$\text{prélever de } (S_0) \begin{cases} C_0 \\ V_{pr} \end{cases} \xrightarrow{\text{dilution}} (S_1) \begin{cases} C_1 = 0,01 \text{ M} \\ V_1 = 250 \text{ mL} \end{cases}$$

• Déterminons V_{pr} : volume prélevé de (S_0)
La dilution conserve la quantité de matière

$$C_0 \cdot V_{pr} = C_1 \cdot V_1$$

$$V_{pr} = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_0}$$

$$V_{pr} = \frac{0,01 \times 0,25}{0,1} = 0,025 \text{ L} = 25 \text{ mL}$$

choix du verre

fiole jaugée de 250 mL
pipette jaugée de 25 mL

protocole

On prélève 25 mL de la solution (S_0) à l'aide d'une pipette jaugée de 25 mL, que l'on introduit dans la fiole jaugée de 250 mL, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge tout en agitant.

Fin

Remarque

* pour connaître la force d'un acide

→ on compare $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ et C

• si $[H_3O^+] = C$: l'acide est fort

• si $[H_3O^+] < C$ l'acide est faible

→ on utilise la relation de pH d'un acide fort $pH = -\log C$

• si elle est vérifiée : l'acide est fort

• si elle n'est pas vérifiée : l'acide est faible

* Comparaison des forces des acides

• pour les mêmes concentrations initiales,

l'acide le plus fort est celui qui a la valeur de pH la plus faible

• à concentration égale

Acide (1) $\Rightarrow \alpha_1$

Acide (2) $\Rightarrow \alpha_2$ si $\alpha_1 > \alpha_2$

alors l'acide (1) est plus fort que l'acide (2).

* Effet de la dilution sur l'ionisation

• pour un acide fort la dilution n'a aucun effet sur l'ionisation car il est totalement dissocié ($\alpha = 1$)

• pour un acide faible la dilution augmente son ionisation car $\alpha \uparrow$

* Pour même pH :

• l'acide le plus fort est celui qui a la concentration la plus faible

• la base la plus forte est celle qui a la concentration la plus faible

Fin