

Partie III: Cours No 10.1 et 2
Acides, bases et équilibre acide/base

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

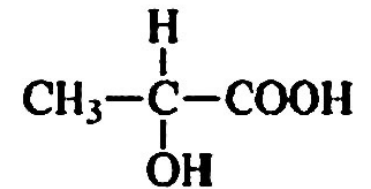


Table des matières

- Introduction, retour sur les équations chimiques
- Définition des acides et des bases
- Équilibres acidobasiques
 - Autoprotolyse de l'eau
 - Couple acide base conjugués
 - Constante d'acidité et basicité
 - Échelle pH
- Calcul du pH de solutions

Objectifs du cours

- Suite de la thermodynamique des systèmes réactifs.
- Comprendre l'influence de l'environnement sur les matériaux, au travers de plusieurs types de réactions, ici acide/base.
- Exemples de réactions:

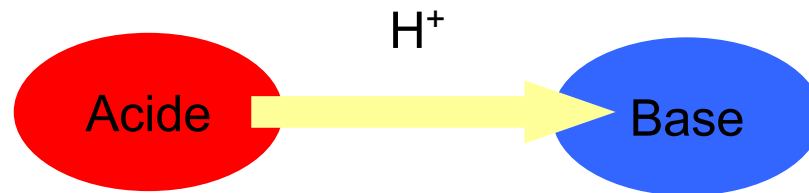


Introduction

Parmi les réactions chimiques, il y en a deux qui sont très importantes et correspondent à soit un échange de proton (H^+), soit un échange d'électron (e^-). Ce sont respectivement les réactions **d'acide/base**, et les réactions **d'oxydo/réduction** que l'on verra plus tard.

Acide: donneur de protons $\text{HA} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$

Base: accepteur de protons $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$



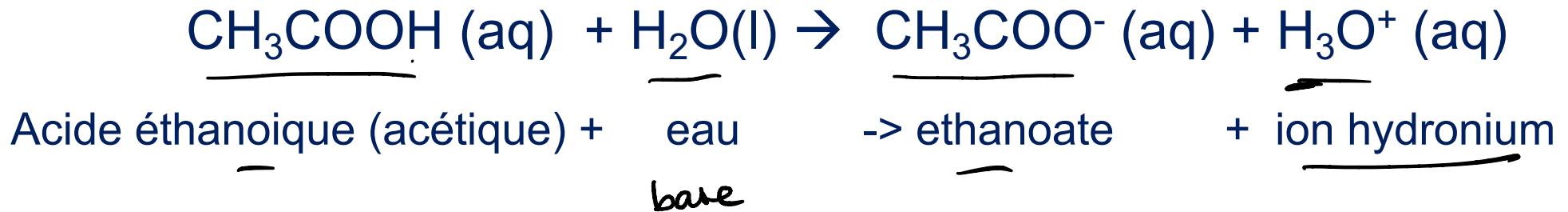
Définition selon Brønsted- Lowry

Une réaction acide/base est une réaction d'**échange de protons** **entre deux couples donneur/accepteur**. Défini en 1923 par deux chercheurs indépendants (DK, UK)



acide + base → base conjuguée + acide conjugué

Exemple:



Définition selon Brønsted- Lowry

Réaction aussi possible dans un milieu **non aqueux**

donneur (AH) + accepteur (B) \rightarrow accepteur (A⁻) + donneur (BH⁺)

acide + base \rightarrow base conjuguée + acide conjugué

Exemples:



Acide + base \rightarrow base conj.+ acide conj.

Dans l'eau, NH₃ est aussi une base:

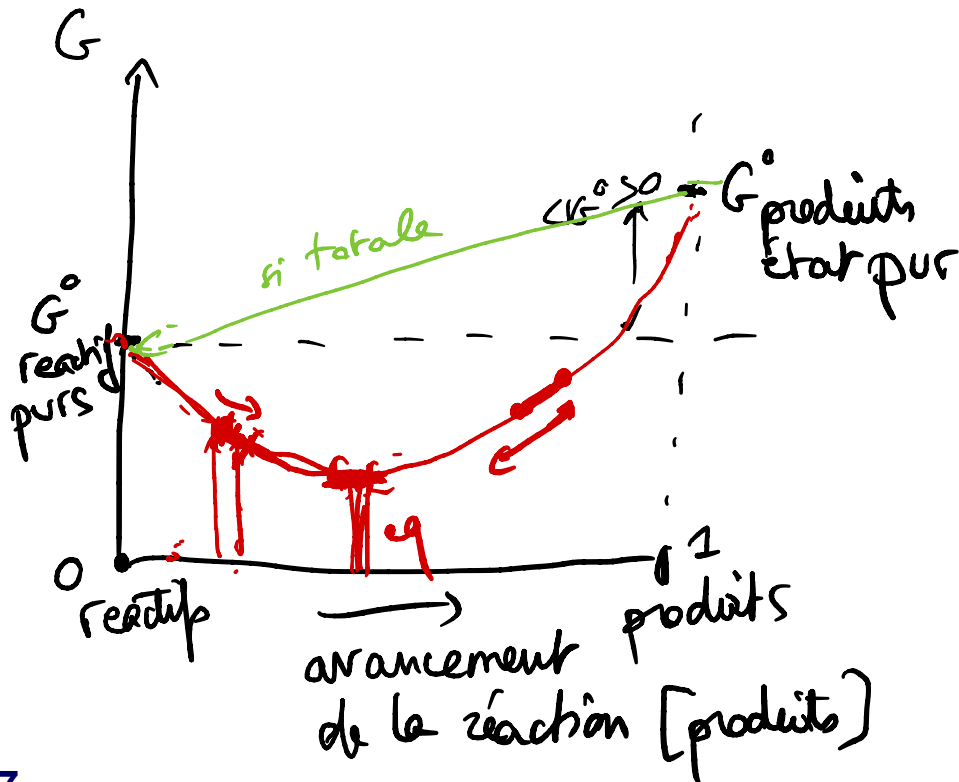


Acides, bases forts et faibles

Acide fort: se dissocie entièrement dans l'eau \rightarrow $\xrightarrow{+Cl}$ eq. \rightarrow que des produits

Base forte: se dissocie entièrement dans l'eau \rightarrow \xrightarrow{NaOH} eq. que des produits

Un acide faible ou une base faible: ne sont pas complètement ionisés dans l'eau et y subsistent sous forme moléculaire non dissociée, car la réaction atteint un équilibre.



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

n stochiométrique

$$Q = \frac{[\text{produits}]}{[\text{reactifs}]^{n_r}}$$

ΔG donné à 1 moment de la réaction entre 2 points proches

$$Q = K_{\text{équilibre}}$$

Acides, bases forts et faibles

Exemple du cours sur les équilibres:



Concentration à l'équilibre [mol/L]

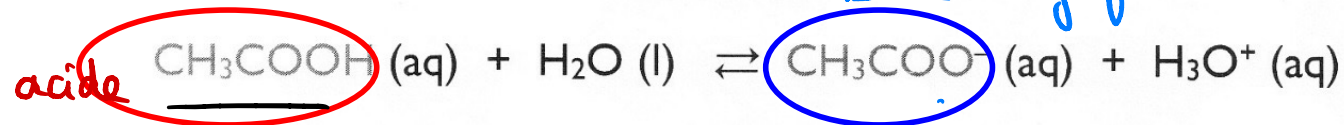
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}$$

à l'équilibre, les concentrations sont telles que $Q = K$.

Remarque: Si la réaction est inversée, la constante d'équilibre doit l'être aussi.

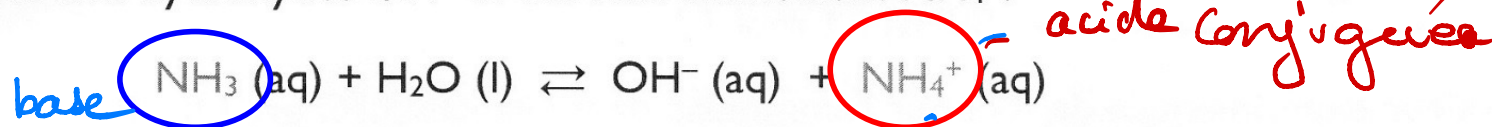
Acides et bases conjugués

Lorsqu'on dissout, par exemple, l'acide acétique CH_3COOH dans l'eau, on obtient des ions hydronium H_3O^+ et des ions acétate:

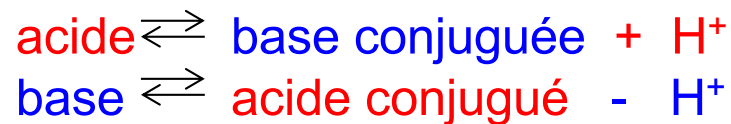


Dans la réaction en retour, l'ion acétate peut capter un proton H^+ pour reformer l'acide acétique. L'ion acétate est donc une base. Comme l'ion acétate dérive de l'acide acétique par perte d'un proton, on dit qu'il est la **base conjuguée** de l'acide acétique.

De même, lorsqu'on dissout, par exemple, de l'ammoniac NH_3 dans l'eau, on obtient des ions hydroxydes OH^- et des ions ammonium NH_4^+ :

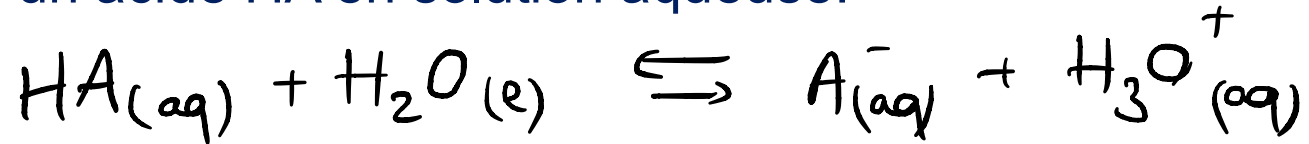


Dans la réaction en retour, l'ion ammonium peut libérer un proton H^+ pour reformer l'ammoniac. L'ion ammonium est donc un acide. Comme l'ion ammonium forme l'ammoniac par libération d'un proton, on dit qu'il est l'**acide conjugué** de l'ammoniac.



Constantes d'acidité et de basicité

Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des constantes d'équilibre K_a , K_b pour un acide HA en solution aqueuse:



pour une solution suffisamment diluée, l'activité de H_2O est égale à 1, donc :

constante
d'acidité (HA / A⁻)

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

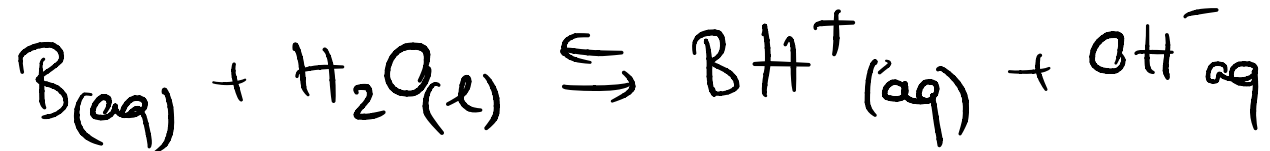
définition

$$pK_a = -\log K_a = -\log \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = -\log[A^-] - \log[H_3O^+] + \log[HA]$$

base 10

Constantes d'acidité et de basicité

Les équilibres de transfert de proton sont décrits par des constantes d'équilibre K_a , K_b pour une base B en solution aqueuse:



constante de basicité (B / BH⁺)

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad \text{néglige } [H_2O] \sim 1$$

$$pK_B = -\log K_B$$

$$\text{quand } K_B = 1 \quad pK_B = 0$$

$$K_B \text{ grand} \quad pK_B < 0$$

$$K_B \text{ petit} \quad pK_B > 0$$

Exemples de constantes à 25° C

Acide fort: $K_a \gg 1$, $pK_a < 0$

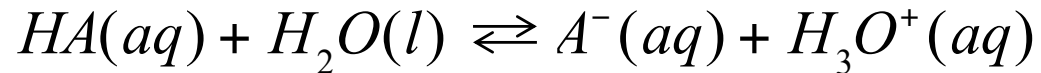
$$pK_a = -\log_{10}(K_a)$$



Nom	Formule	K_a	pK_a
Ac. chlorhydrique	HCl	10^8	-8
Ac. nitrique	HNO ₃	100	-2
Ac. acétique	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Ac. hypochloreux	HCIO	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,40
Ac. cyanhydrique	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Ac. phosphorique	H ₃ PO ₄	$6,9 \cdot 10^{-3}$	2,16
	H ₂ PO ₄ ⁻	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	HPO ₄ ²⁻	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,32
Ac. sulfurique	H ₂ SO ₄	10^3	-3
	HSO ₄ ⁻	10^{-2}	2

Relations entre K_a et K_b couples conjugués

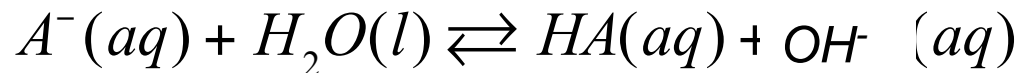
A tout acide fort correspond une base conjuguée faible et vice versa.



acide

base conjuguée

$$K_a = \frac{([A^-]/1M) \cdot ([H_3O^+]/1M)}{([HA]/1M)}$$



base

acide conjugué

$$K_b = \frac{([HA]/1M) \cdot ([OH^-]/1M)}{([A^-]/1M)}$$

Pour un acide et sa base conjuguée, les constantes d'équilibre sont reliées au produit ionique de l'eau par l'expression:

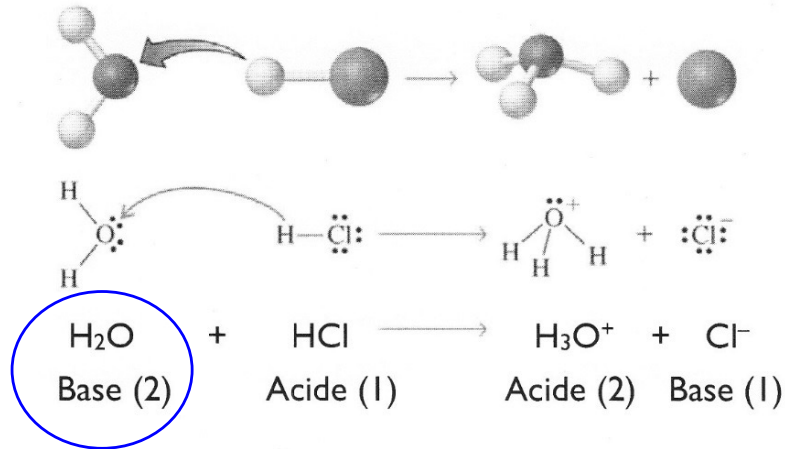
$$\underline{K_a} \cdot \underline{K_b} = \frac{[H_3O^+]}{1M} \cdot \frac{[OH^-]}{1M} = \underline{K_e} = 10^{-14} \quad \text{à } T = 25^\circ \text{ C}$$

$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14}$$

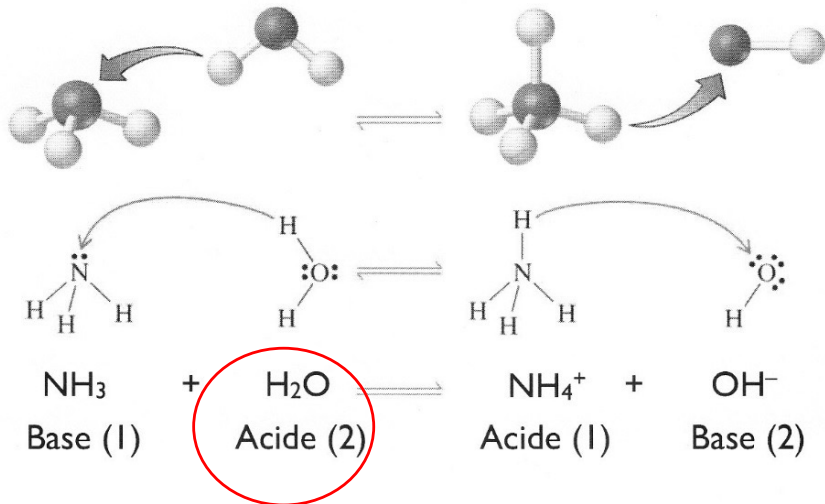
$$pK_a + pK_b = 14$$

Cette relation importante s'applique à tous les couples conjugués acide-base en solution aqueuse

L'eau: amphotère



HCl est un acide fort.
Sa réaction avec l'eau
(=hydrolyse) est complète.
H₂O agit comme une base.



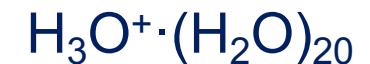
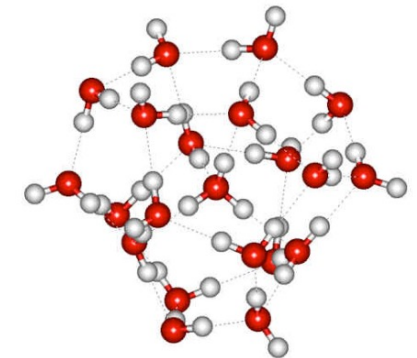
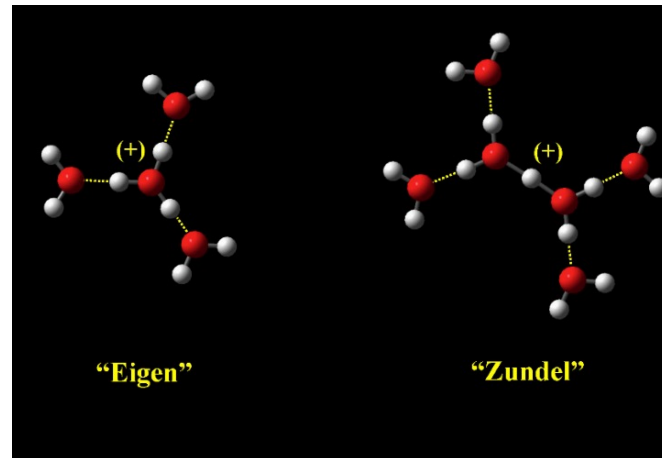
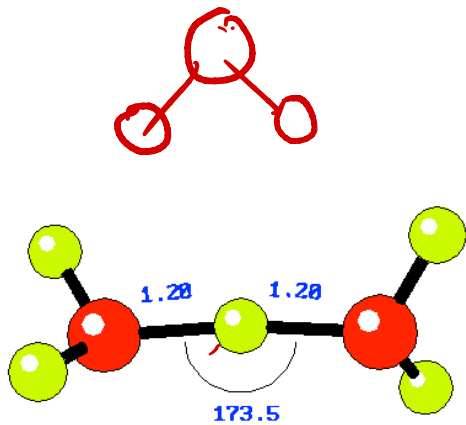
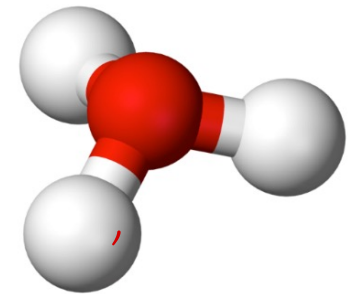
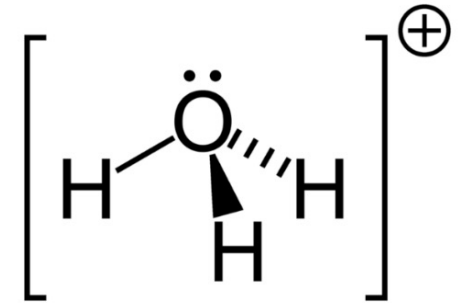
NH₃ est une base faible. Son
ionisation est partielle et un
équilibre s'établit avec les produits
de l'hydrolyse. H₂O agit comme un
acide dans cet équilibre.

H₂O peut à la fois agir comme une base ou un acide de Brønsted.
H₂O est dite **amphotère** (ou amphiprotique car c'est un solvant ou
ampholyte)

L'ion hydronium

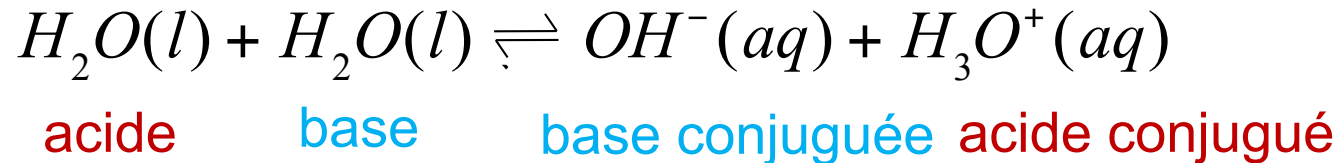


Les chimistes utilisent $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ d'une façon interchangeable. En réalité, le proton hydraté peut être lié à d'autres molécules H_2O par des ponts hydrogène, sous forme d'agrégats $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$



Autoprotolyse de l'eau

H₂O peut agir comme un **acide** ou comme une **base**, et se dissocie toute seule:



produit ionique de l'eau K_e: (activité de l'eau ~ 1; liquide pur) à T = 25° C

$$K_e = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-) \cong [H_3O^+] \cdot [OH^-] \cdot 1M^{-2} \cong 10^{-14}$$

$$pK_e = -\log K_e = 14.0$$

Dans l'eau pure à 25 °C:

$$[H_3O^+] = [OH^-] \cong 10^{-7} M$$

La concentration en ions H₃O⁺ et OH⁻ est très basse dans l'eau pure.
=> **faible conductivité de l'eau distillée**

Force relative des paires acide/base conjuguées

Acides forts

Acides faibles

Acides très faibles
(acidité négligeable)

	ACID	BASE		
100% ionized in H ₂ O	Strong	HCl	Cl ⁻	Negligible
		H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
		HNO ₃	NO ₃ ⁻	
		H ₃ O ⁺ (aq)	H ₂ O	
↑ Acid strength increases	Weak	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Weak
		H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
		HF	F ⁻	
		HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
		H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
		H ₂ S	HS ⁻	
		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
		NH ₄ ⁺	NH ₃	
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
		HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
		H ₂ O	OH ⁻	
Negligible	Strong	OH ⁻	O ²⁻	100% protonated in H ₂ O
		H ₂	H ⁻	
		CH ₄	CH ₃ ⁻	

Bases très faibles
Basicité négligeable

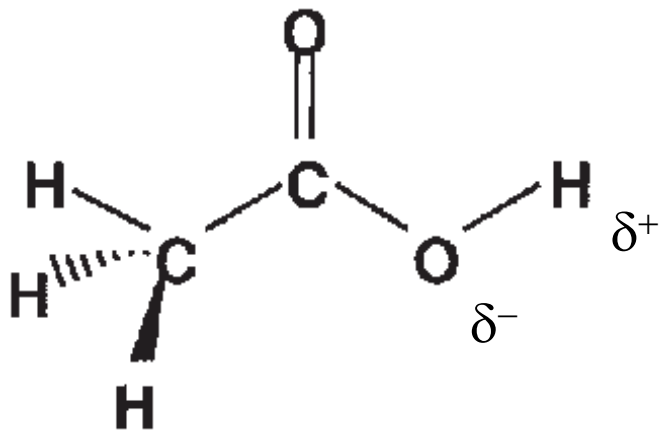
Bases faibles

Bases fortes
(KOH, NaOH)

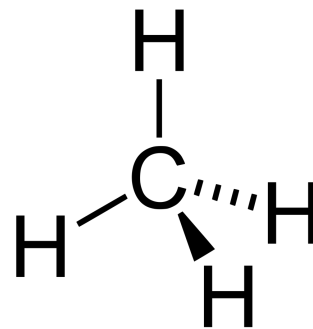
Relation avec la structure

Comment savoir si une molécule est un acide ou une base et si elle va se dissocier facilement?

Voir si la molécule comporte un ou plusieurs atomes de H **ionisables**, selon sa position et selon l'électronégativité de la molécule.



Ionisable



pas ionisable

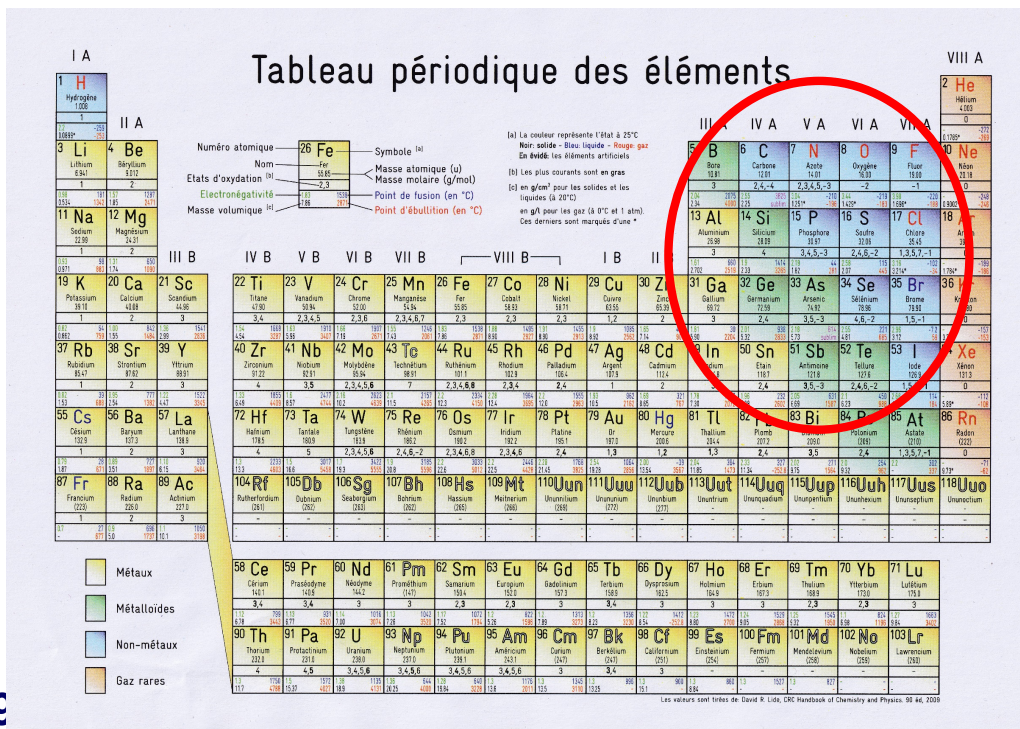
Attention:
 $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$,
 $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

Relation avec la structure

Comment savoir si une molécule est un acide ou une base et si elle va se dissocier facilement?

Acide binaire: hydrogène plus un non-métal, A
 Formule: HA, H₂A ou H₃A, si A appartient au groupe VII A, VI A ou V A

Plus l'énergie de liaison est faible, plus l'acide est fort.



	HF	HCl	HBr	HI
Energie (kJ/mol)	569	431	368	297
Rayon de l'ion(pm)	136	181	195	216
K _a	6.6 10 ⁻⁴	10 ⁶	10 ⁸	10 ⁹

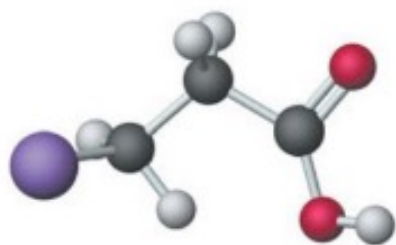
Relation avec la structure

Comment savoir si une molécule est un acide ou une base et si elle va se dissocier facilement?

Différence d'électronégativité:

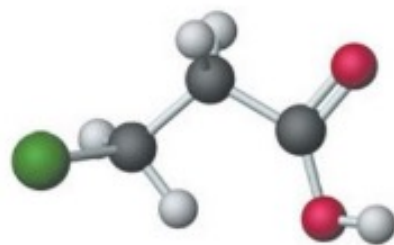
Exemple oxacide: H-O-E (E non métal), plus E est électronégatif, plus l'acide est fort.

Acide carboxyliques: R-COOH, si R est une chaîne hydrocarbonée simple, plus d'influence. Si R contient des atomes électronégatifs, cela affaiblit la liaison OH et rend l'acide plus fort.



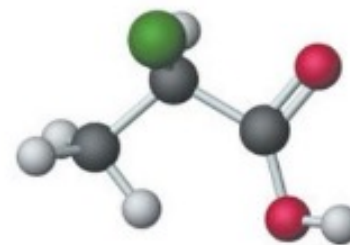
Acide 3-iodopropanoïque

$K_a = 8,3 \times 10^{-5}$ <



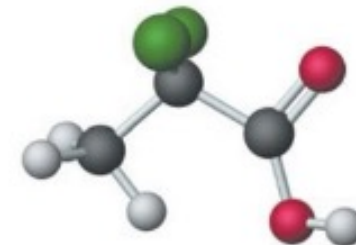
Acide 3-chloropropanoïque

$K_a = 1,0 \times 10^{-4}$ <



Acide 2-chloropropanoïque

$K_a = 1,4 \times 10^{-3}$ <



Acide 2,2-dichloropropanoïque

$K_a = 8,7 \times 10^{-3}$

Force croissante des acides

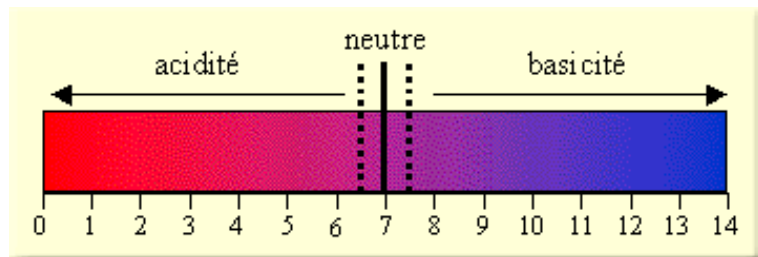


Le pH d'une solution

Indication de l'acidité d'une solution: molarité des ions H^+ , échelle logarithmique:

$$pH = -\log ([H_3O^+]/1M) \text{ et } pOH = -\log ([OH^-]/1M)$$

Plus la solution est acide, plus la concentration en H^+ est grande et donc plus la valeur du pH est basse.



pH = 7 : pH de l'eau pure

Solution acide : pH < 7

Solution basique : pH > 7

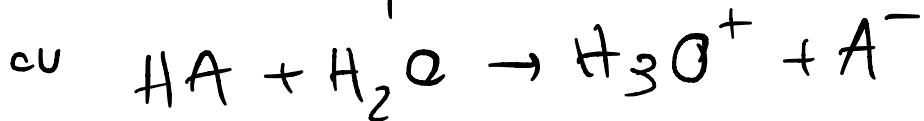
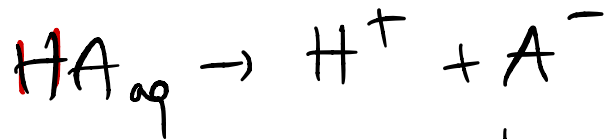
	$[H^+]$ (M)	pH	pOH	$[OH^-]$ (M)
	$1 (1 \times 10^{-0})$	0.0	14.0	1×10^{-14}
Gastric juice	1×10^{-1}	1.0	13.0	1×10^{-13}
Lemon juice	1×10^{-2}	2.0	12.0	1×10^{-12}
Cola, vinegar	1×10^{-3}	3.0	11.0	1×10^{-11}
Wine	1×10^{-4}	4.0	10.0	1×10^{-10}
Tomatoes	1×10^{-4}	4.0	10.0	1×10^{-10}
Banana	1×10^{-5}	5.0	9.0	1×10^{-9}
Black coffee	1×10^{-5}	5.0	9.0	1×10^{-9}
Rain	1×10^{-6}	6.0	8.0	1×10^{-8}
Saliva	1×10^{-6}	6.0	8.0	1×10^{-8}
Milk	1×10^{-7}	7.0	7.0	1×10^{-7}
Human blood, tears	1×10^{-7}	7.0	7.0	1×10^{-7}
Egg white, seawater	1×10^{-8}	8.0	6.0	1×10^{-6}
Baking soda	1×10^{-8}	8.0	6.0	1×10^{-6}
Borax	1×10^{-9}	9.0	5.0	1×10^{-5}
Milk of magnesia	1×10^{-10}	10.0	4.0	1×10^{-4}
Lime water	1×10^{-11}	11.0	3.0	1×10^{-3}
Household ammonia	1×10^{-12}	12.0	2.0	1×10^{-2}
Household bleach	1×10^{-13}	13.0	1.0	1×10^{-1}
NaOH, 0.1 M	1×10^{-13}	13.0	1.0	1×10^{-1}
	1×10^{-14}	14.0	0.0	$1 (1 \times 10^{-0})$

pour une solution aqueuse, pH + pOH = 14

Calcul du pH d'une solution d'un acide fort

L'acide fort est entièrement dissocié dans l'eau, $[H^+] = [HA]^0$
avec $[HA]^0$ la concentration initiale:

$$[H^+] = [HA]^0 = \underline{C_a}$$



dissociation complète !

$$pH = -\log\left[\frac{[H^+]}{1M}\right] = -\log\left[\frac{C_a}{1M}\right]$$

⚠ pour $[HA]^0 > 10^{-6} M$

$$0.1M \text{ de HCl} \rightarrow pH = -\log(0.1) = 1$$

$$10^{-3}M \text{ de HCl} \rightarrow pH = -\log(10^{-3}) = 3$$

Attention: Dans le cas où $[HA]^0 > 10^{-6} M$, les ions H^+ en solution proviennent essentiellement de la dissociation de HA, on peut donc négliger l'autodissociation de l'eau, **mais** pas pour les solutions diluées $[HA]^0 < 10^{-6} M$

Calcul du pH d'une solution diluée d'un acide fort

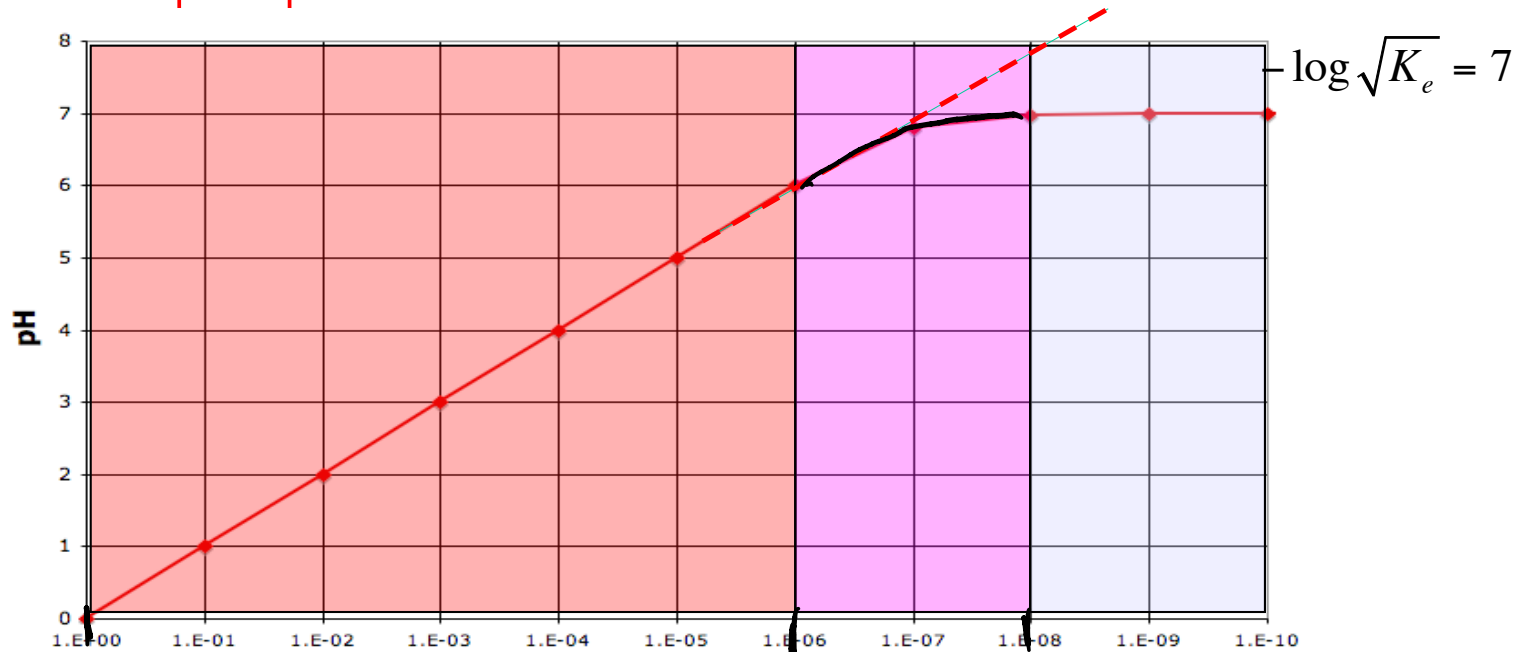


pour $c_a < 10^{-6}$ on ne peut pas négliger la dissociation de l'eau !

$c_a > 10^{-6} \Rightarrow [\text{H}^+] = c_a$

$[\text{H}^+] = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2}$

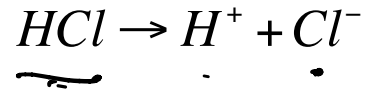
$c_a < 10^{-8} \Rightarrow [\text{H}^+] \cong 10^{-7}$



$\leftarrow c_a \rightarrow$

Solution diluée

Calcul du pH d'une solution en général



Remarque par souci de simplicité, on exprime ici K_a et K_e à partir des concentrations des espèces chimiques. Pour retrouver les constantes d'équilibre adimensionnelles, il faut diviser chaque concentration par 1 M

$$[HCl]_0 = c_a$$

4 équations: K_a , K_e , concentration initiale d'acide c_a donnée; H^+ , OH^- , HA , A^- cherchés

1. Equilibre dissociation:

$$K_a = \frac{[Cl^-][H^+]}{[HCl]}$$

2. Autoprotolyse de l'eau:

$$K_e = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

3. Bilan des masses:
(conservation de masse)

$$c_a = [HCl]_0 = [HCl] + [Cl^-] \rightarrow \text{dissocié } c_a = [Cl^-]$$

acide fort.

4. Electroneutralité:
(conservation de charge)

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

Calcul du pH d'une solution diluée d'un acide fort

$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ dissolution complète de l'acide HCl à une conc. C_a

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ autoprotolyse de l'eau

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{donc(4)} \rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} + C_a$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_e + C_a[\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+]^2 - C_a[\text{H}^+] - K_e = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$x = -\frac{b \pm \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2}$$

Calcul du pH d'une solution diluée d'un acide fort

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



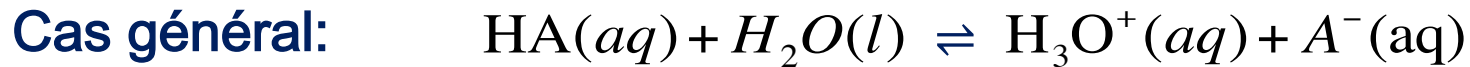
dissolution complète de l'acide HCl à une conc. C_a



autoprotolyse de l'eau

Calcul du pH d'une solution d'un acide faible

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA de concentration analytique $c_a = \text{concentration initiale } [HA]_0$
dissociation partielle $K_a \ll 1$ $pK_a > 0$



Système de 4 équations à résoudre pour trouver le pH de la solution, qui donne une équation du 3^{ième} degré en $[H_3O^+]$:



Calcul du pH d'une solution d'un acide faible

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA de concentration analytique $c_a =$ concentration initiale $[HA]_0$. **Si c_a est suffisamment grande** alors on peut dire



$$[HA]_{\text{équilibre}} = [HA]_0 - [H^+]$$

En négligeant l'autoprotolyse de l'eau

$$K_a \ll 1$$

$$pK_a > 0$$

Exemple: CH₃COOH : pK_a = 4.75 dissociation

	HA	H ₃ O ⁺	A ⁻
Concentration initiale	c_a	0	0
Variation des concentrations	c_a $-x$	$+x$	$+x$
Concentration finale	$c_a - x$	x	x

x : fraction de A⁻ et [H₃O⁺] formée

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x \cdot x}{c_a - x} = \frac{x^2}{c_a - x} \rightarrow x^2 = K_a(c_a - x)$$

$$\rightarrow x^2 + K_a x - K_a c_a = 0$$

instant donnée à l'équilibre

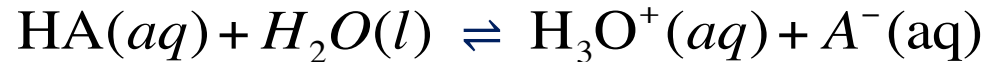
$$[H^+] = x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2} \quad \text{générale}$$

28 Si $[HA]_0 > 100 K_a$
 $x = [H^+] = \sqrt{K_a c_a} \rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a + \log c_a)$

Calcul du pH d'une solution d'un acide faible

Soit une solution aqueuse diluée d'un acide faible HA de concentration analytique $c_a = \text{concentration initiale } [HA]_0$

dissociation partielle



$$K_a \ll 1$$

$$pK_a > 0$$

$$\text{Si } [HA]_0 \gg K_a$$

Calcul du pH d'une solution d'une base forte

Soit une solution aqueuse d'une base forte B avec $c_b = [B]_0$
concentration initiale de B

dissociation complète ! $B(aq) + H_2O(aq) \rightarrow BH^+(aq) + OH^-(aq)$

$$\frac{[B^+][OH^-]}{[B]} = K_b \gg 1$$

concentration initiale $c_b = [B]_0$

$$pOH = -\log(c_b)$$

$$pH = 14 - pOH$$

Exemples: 0.1 M NaOH : $pOH = -\log(0.1) = 1.00$ $pH = 14 - pOH = 13$
 10^{-3} M NaOH, $pOH = -\log(10^{-3}) = 3.00$ $pH = 14 - pOH = 11$

Attention: $c_b < 10^{-6}$ l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable !

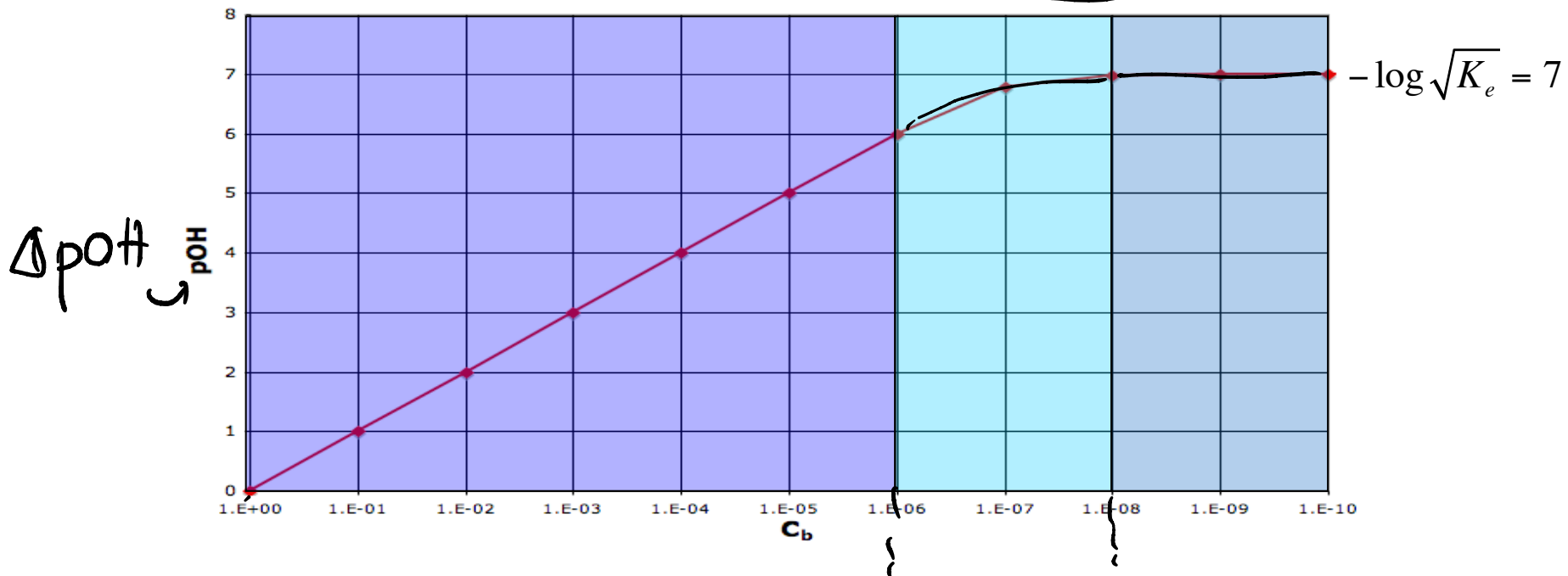
pOH d'une solution aqueuse diluée de base forte

$pOH = -\log[OH^-]$ $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ Dissolution complète de la base

$pH = 14 - pOH$ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ autoprotolyse de l'eau

$$c_b > 10^{-6} \Rightarrow [OH^-] = c_b$$

$$[OH^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_e}}{2} \quad c_b < 10^{-8} \Rightarrow [H^+] \cong 10^{-7}$$



pour $c_b < 10^{-6}$ on ne peut pas négliger la dissociation de l'eau !

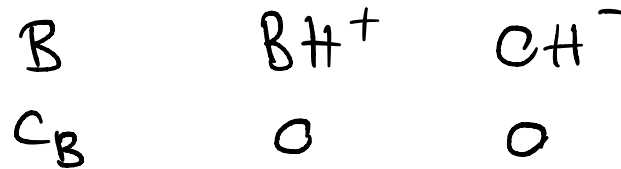
Calcul du pH d'une solution d'une base faible

Soit une solution aqueuse diluée d'une base faible B. Concentration initiale $[B]_0 = c_b$

dissociation partielle $K_b \ll 1$



Concentration initiale



variation à t donné



Concentration finale



$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{c_B - x} \rightarrow x^2 - K_B(c_B - x) = 0$$

$$\text{générale: } x = [OH^-]^+ = \frac{-K_B \pm \sqrt{K_B^2 + 4K_B c_B}}{2}$$

si $[B]_0 > 100 K_b$

$$x = [OH^-] \approx \sqrt{K_b c_B} \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log c_{B0})$$

Calcul du pH d'une solution d'une base faible

Soit une solution aqueuse diluée d'une base faible B. Concentration initiale $[B]_0 = c_b$. Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau:

dissociation partielle $K_b \ll 1$ $B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$

Exemple: c_b M solution de B::

	B	BH ⁺	OH ⁻
Concentration initiale	c_b	0	0
Variation des concentrations	-x	+x	+x
Concentration finale	$c_b - x$	x	x

A l'équilibre:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{c_b - x} \Rightarrow x^2 - K_b \cdot (c_b - x) = 0$$

$général : x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_b}}{2}$

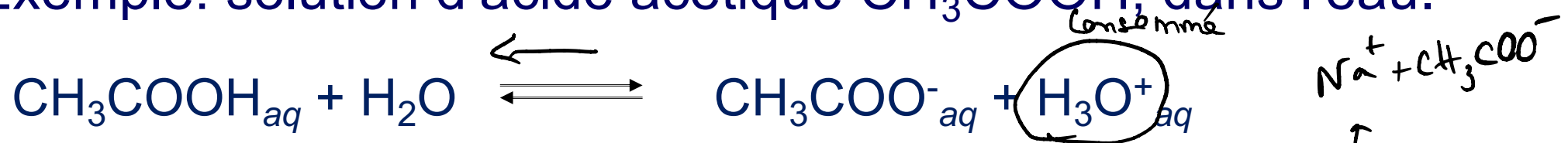
Si $[B]_0 > 100 K_b : x = [OH^-] = \sqrt{K_b c_b}$

avec $pK_a + pK_b = 14$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log[B]_0)$$

Acide base: ion commun

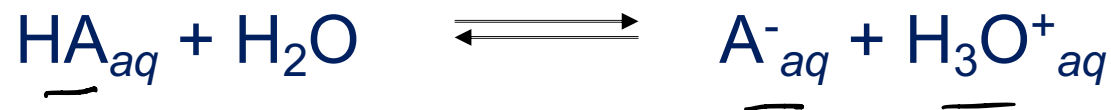
Exemple: solution d'acide acétique CH_3COOH , dans l'eau.



Si on dissout dans cette solution de l'acétate de sodium, NaCH_3COO , CH_3COONa , il va se dissocier complètement en $\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq}$ et Na^+ , le sodium dissout ne fait rien, mais les ions $\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq}$ vont participer à la réaction ci-dessus, et par le principe de Le Chatelier, l'équilibre se déplacera vers la gauche. Cela aura tendance à diminuer les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{aq}$ et donc **à augmenter** le pH de la solution. L'ion acétate est un «ion commun», dont la présence par le biais de l'acétate de sodium change l'équilibre acide/base.

Acide base: solutions tampon

Exemples: acide faible AH et sel de sa base conjuguée, Na^+A^- , de concentration c_a et c_b .



$c_a = [\text{HA}]_0$
 $c_b = [\text{NaA}]_0$ initiales
 $\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$

Si HA est faiblement dissocié, alors en première approximation:

$$[\text{HA}] \approx c_a \text{ et } [\text{A}^-] \approx c_b$$

$$[\text{HA}] = c_a - x$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \approx K_a \frac{c_a}{c_b}$$

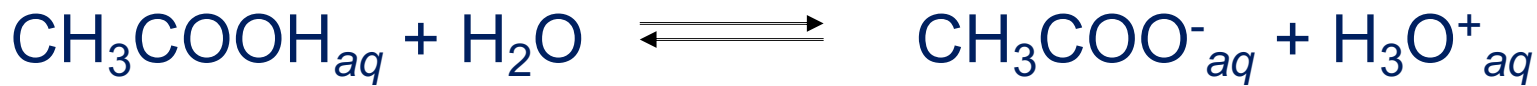
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \text{ donc } \text{pH} \approx \text{p}K_a - \log(c_a/c_b)$$

Equation de Henderson-Hasselbalch

Acide base: solutions tampon

1M: 1mol/l

Exemples: acide acétique 1M, et de l'acétate de sodium 1M, la réaction s'écrit



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

à l'équilibre $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{1}{1} \approx K_a$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 4.74$$

0.1 mol de HCl dans l'eau pure initialement à pH=7 \rightarrow pH = 1

0.1 mol de HCl dans la solution tampon 1M acétate + 1M acide acétique

$$\text{pH} = 4.74 - \log \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}$$

$$= 4.74 - \log \frac{1.1}{0.9} = \underline{4.66}$$

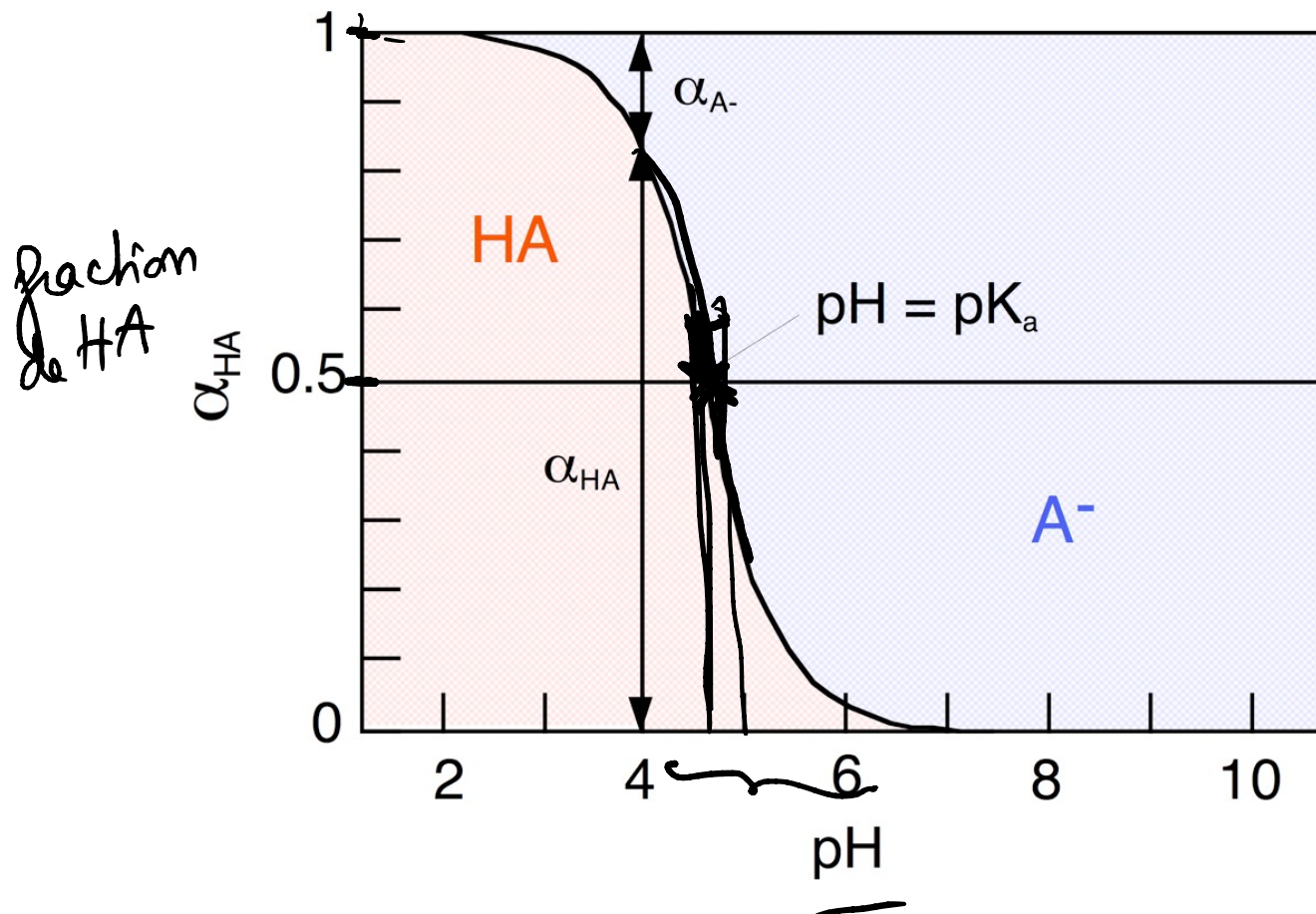
$$[\text{acide}] = 1\text{M} + 0.1\text{M} \approx 1.1\text{M}$$

acétique HCl

$$[\text{base}] = 1\text{M} - 0.1\text{M} = 0.9\text{M}$$

Acide base: solutions tampon

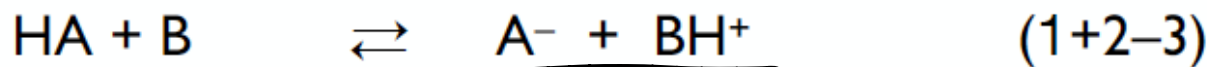
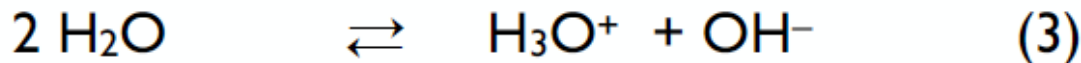
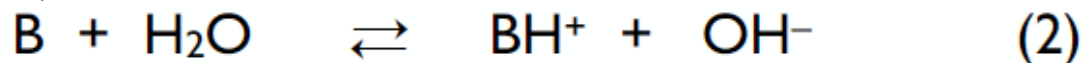
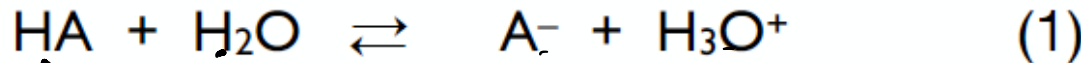
$\alpha(\text{HA})$, fraction d'acide non dissocié = $\frac{[\text{HA}]}{c_a + c_b} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$.



Acide base: pH de 2 couples acide/base

si 2 acides et bases fortes \rightarrow dissocié
 \rightarrow neutralise

HA avec B, (ou A^- avec BH^+):



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$K_a' = K_e / K_b' = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

$$K_e \rightarrow [H_3O^+][OH^-] / [H_2O]^2$$

$$K_g$$

$$K_g = \frac{K_e}{K_a'}$$

résultante \rightarrow

Il faut faire la liste des espèces présentes dans la solution, écrire les relations entre les concentrations, et tout exprimer en fonction de $[H_3O^+]$ pour trouver le pH...équation du 4ième degré.

Cas particulier: mélange équimolaire, $c_a = c_b$, et on suppose peu de réaction globale (K_g petit), alors $K_a \cdot [HA] \gg K_e$ et $[B] \gg K_a'$

Donc $pH \approx 1/2 (pK_a + pK_a')$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a K_a'}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_a')$$

$$K_a K_a' = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

$$c_a = [HA]_0 = [HA] + [A^-]$$

$$c_b = [B]_0 = [BH^+] + [B]$$

$$\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \approx [H_3O^+]^2$$

A retenir du cours d'aujourd'hui

- *Identifier les couples conjugués acido-basiques*
- *Reconnaître et écrire les réactions acide – base*
- *Utiliser la constante d'autoprotolyse de l'eau K_e pour relier les concentrations des ions H^+ et OH^- dans les solutions aqueuses des acides et des bases*
- *Déterminer le pH d'une solution à partir d'une concentration connue d'acide ou de base*
- *Utiliser les valeurs K_a et K_b pour déterminer les forces relatives des acides et des bases*
- *Calculer le pH des solutions d'acides ou de bases fortes et faibles (diluées ou concentrées)*
- *Savoir ce qu'est une solution tampon*

Résumé

- Selon la définition de Brønsted-Lowry, un acide est un donneur de proton (ion hydrogène) et une base est un accepteur de proton. Deux substances liées par le transfert d'un proton forment une paire acide-base conjuguée ou base-acide conjugué.
- L'eau est amphiprotique. Dans l'eau, les concentrations des ions hydronium (H^+) et des ions hydroxyde (OH^-) sont toujours telles qu'elles vérifient la constante d'autoprotolyse. Il existe deux types d'échelles logarithmiques acide-base: le pH et le pOH. A $25^\circ C$, la somme du pH et pOH donne toujours 14.
- Dans une solution, un acide fort s'ionise complètement, alors qu'un acide faible ne s'ionise que partiellement. En général, plus un acide est fort, plus la base conjuguée est faible, et vice versa. Le degré de dissociation d'un acide faible se quantifie avec la constante d'acidité K_a qui est la constante d'équilibre de l'ionisation de l'acide faible.
- Dans une solution d'acide fort, la concentration d'ions hydrogène est égale à la concentration initiale d'acide. Dans une solution d'acide faible, la concentration $[H^+]$ est inférieure à la concentration initiale d'acide. Une base forte se dissocie complètement, contrairement à une base faible. La plupart des bases faibles produisent des ions hydroxyde par suite de l'ionisation de l'eau. La constante de basicité d'une base K_b , décrit le degré de dissociation.

Exemples (de Hill, Chapitre 4)

Acide	Base conjuguée
HI (acide iodhydrique)	I^- (ion iodure)
HBr (acide bromhydrique)	Br^- (ion bromure)
HCl (acide chlorhydrique)	Cl^- (ion chlorure)
H_2SO_4 (acide sulfurique)	HSO_4^- (ion hydrogénosulfate)
HNO_3 (acide nitrique)	NO_3^- (ion nitrate)
H_3O^+ (ion hydronium)	H_2O (eau)
HSO_4^- (ion hydrogénosulfate)	SO_4^{2-} (ion sulfate)
HNO_2 (acide nitreux)	NO_2^- (ion nitrite)
HF (acide fluorhydrique)	F^- (ion fluorure)
CH_3COOH (acide acétique)	CH_3COO^- (ion acétate)
H_2CO_3 (acide carbonique)	HCO_3^- (ion hydrogénocarbonate)
NH_4^+ (ion ammonium)	NH_3 (ammoniac)
HCO_3^- (ion hydrogénocarbonate)	CO_3^{2-} (ion carbonate)
H_2O (eau)	OH^- (ion hydroxyde)
CH_3OH (méthanol)	CH_3O^- (ion méthanolate)

Force croissante des acides ↑

↓ Force croissante des bases