

Equilibres acide-base

Définition Arrhenius : réaction avec eau :

- acide $\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
- base $\rightarrow \text{OH}^-$

Théorie de Brønsted - Lowry

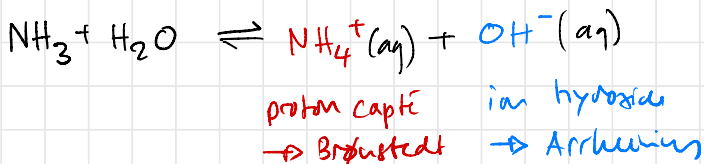
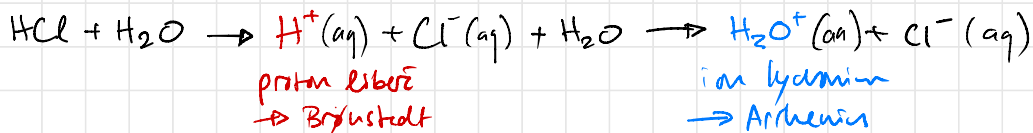
Acides :

- peut libérer un ou plus. H^+ / donneur H^+
- indépendant de l'eau

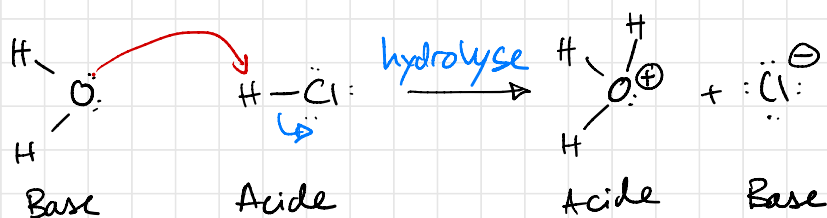
Bases :

- peut capter un ou plus. H^+ / accepteur H^+
- indep. de l'eau

Exemples :



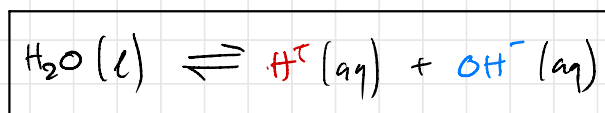
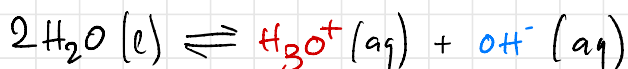
les réactions en détail :



Eau : • acide et base Brønsted !

• amphiprotique / ampholyte

→ même en l'absence d'un acide / base :



donneur

accepteur

Autoprotolyse de l'eau

• très vite !

• existe toujours dans l'eau

Produit ionique de l'eau

$$K_e = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} \cong \boxed{[\text{H}^+][\text{OH}^-] / (\text{c}^0)^2}$$

$a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ dans l'eau pure / solutions diluées

eau pure, $T = 25^\circ\text{C} \rightarrow a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 9.965 \cdot 10^{-8}$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \cong 10^{-7}$$

$$\Rightarrow K_e = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = (9.965 \cdot 10^{-8})^2$$

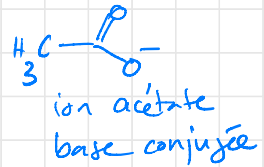
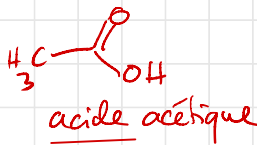
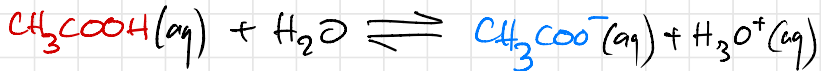
$$\boxed{K_e = 9.93 \cdot 10^{-15} \approx 10^{-14}}$$

à 25°C

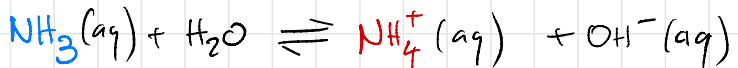
$\rightarrow$ déterminé par expérience

acide acétique

(acide faible)

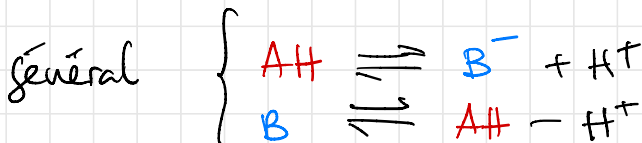


$\rightarrow$ couple acide - base

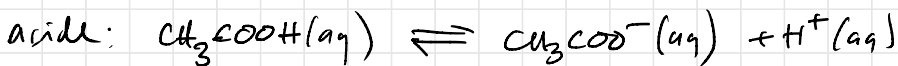


ammoniac
base

ion ammonium
acide conjugué



déscription des équilibres constantes d'équilibres.



$$\rightarrow K = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

si solution diluée
 $\gamma = 1$
 $\rightarrow a(\text{H}^+) \approx [\text{H}^+]$

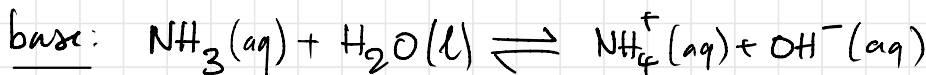
constante
d'acidité

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]/c^\circ \cdot [\text{H}^+]/c^\circ}{[\text{CH}_3\text{COOH}]/c^\circ}$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

en générale :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot c^\circ} \quad (\text{adimensionnel})$$



$$\rightarrow K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot c^\circ}$$

solutu diluée: $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$
& ne change pas

constante
de basicité

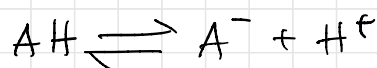
$$K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{et} \quad \text{p}K_b = -\log K_b$$

acide fort : $\text{p}K_a$ faible

acide faible : $\text{p}K_a$ élevée

Force d'un acide

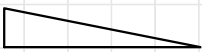


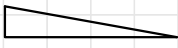
- I rompre liaison $A-H$
 $\Delta H > 0$
- II solvation des ions
 $A^- ; H^+$

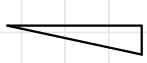
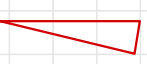
$$\rightarrow \Delta G_{\text{total}} < 0$$

déterminant de K_a

$\rightarrow$ énergie de la liaison $A-H$

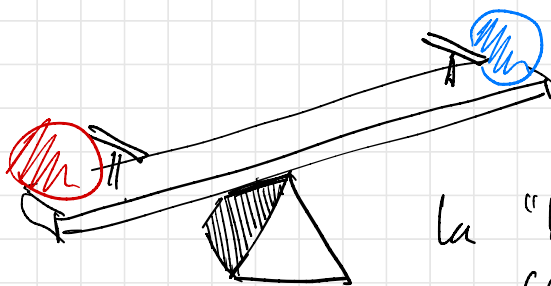
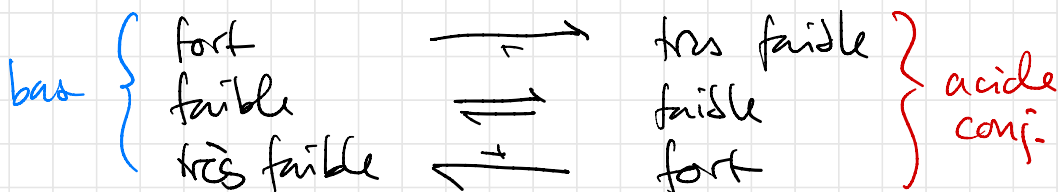
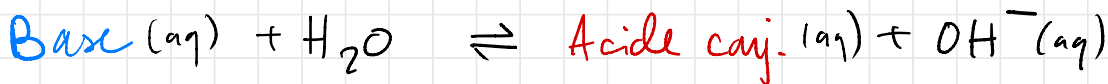
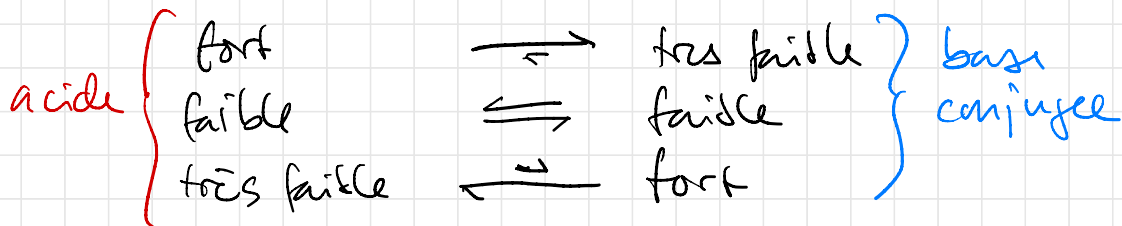
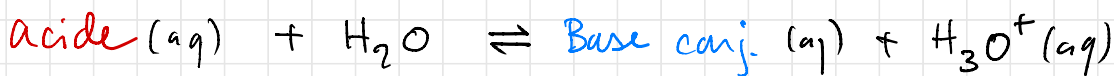
1) liaison covalent  polarisée
acide: faible  fort

2) électro-négativité de A fort  faible
acide fort  faible

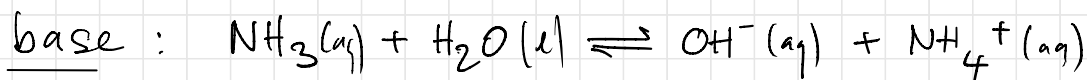
3) rayon ionique petit  grand
acide faible  fort

$\rightarrow$ exemples sur ppt.

relation force d'acide / base :

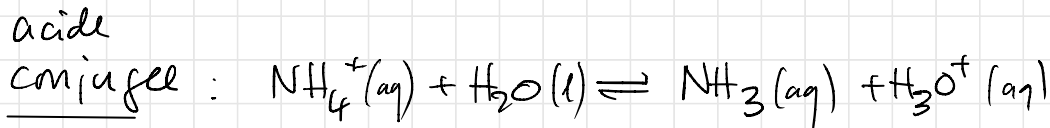


la "bascule"
conjugée



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot c^0}$$

acide



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot c^0}$$

↳ couple conjugué

$$\begin{aligned} K_a \cdot K_b &= \frac{[\cancel{\text{NH}_4^+}][\text{OH}^-]}{[\cancel{\text{NH}_3}]c^0} \cdot \frac{[\cancel{\text{NH}_3}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\cancel{\text{NH}_4^+}] \cdot c^0} \\ &= \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{(c^0)^2} \end{aligned}$$

↙
 K_e

$$\Rightarrow \boxed{K_a \cdot K_b = K_e}$$

produit ionique de l'eau

↳ pour tous les couples conjugués.

comment indiquer l'acidité d'une solution?

$$a(H^+) = \gamma \cdot [H^+] / c^\circ$$

eg. $5 \cdot 10^{-6}$

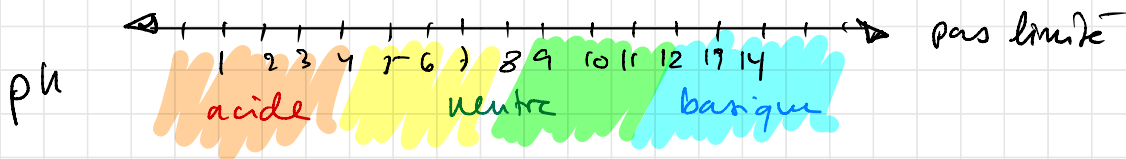
pH: $pH = -\log a(H^+) = -\log(\gamma [H^+] / c^\circ)$

si solution est diluée $\rightarrow \gamma = 1$ et $a(H^+) = [H^+]$

$$\rightarrow pH \approx -\log([H^+] / c^\circ)$$

eau pure à 25°C $\rightarrow [H^+] = 10^{-7} M$

$$pH = -\log(10^{-7}) = 7 \quad (\text{à } 25^\circ C)$$



ex: solution acide $[H^+] > 10^{-7} M$
 $pH < 7.0$

solution basique $[H^+] < 10^{-7} M$
 $pH > 7.0$

échelle pH non limitée, pH peut être > 14 !
ou négatif!

en général :

$$\begin{aligned} pX &= -\log a(X) \\ &= -\log(\gamma(X)/c^\circ) \\ &= -\log([X]/c^\circ) \end{aligned}$$

solut. diluées

$\Rightarrow$

$$pOH = -\log([OH^-]/c^\circ)$$

$$pK_e = -\log K_e = -\log(10^{-14}) = 14$$

$$pK_e = -\log\left(\underbrace{[H_3O^+]}_{\rightarrow pH} \cdot \underbrace{[OH^-]}_{\rightarrow pOH} / (c^\circ)^2\right)$$

$$pK_e = pH + pOH = 14$$

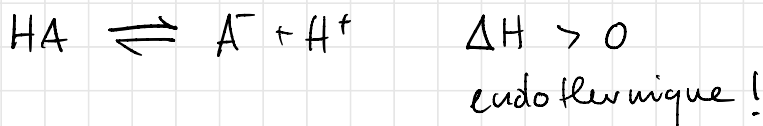
Exemple

solution de KOH $10^{-4} M$

$$[OH^-] = 10^{-4} M \quad pOH = 4$$

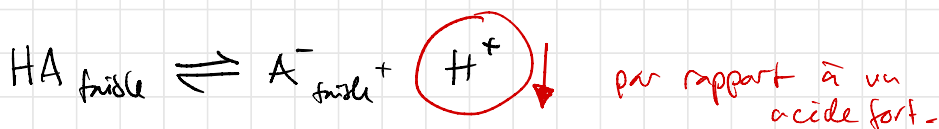
$$pH = pK_e - pOH = 14 - 4 = \underline{10}$$

Effet de la température



Le Chatelier : $T \uparrow$ $pK_a \downarrow$ même pour pK_e
 $\rightarrow$ slide, T-dep de l'eau

Degré d'ionisation / protonation



Exemple : $[\text{HCl}]_a = 0.01 \text{ M}$
 $\swarrow$ concentration analytique ou initiale (Ca)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 2$$

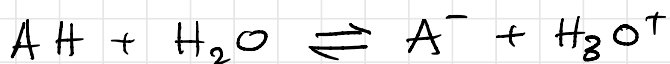
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_a = 0.001 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 3$$

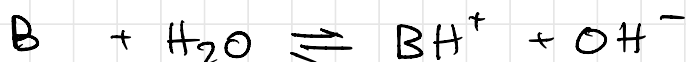
$$\rightarrow \text{pour } \text{pH} = 2.5 \quad [\text{HCl}]_a = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_a \approx \underline{\underline{1 \text{ M}}}$$

fraction de l'acide dissocié ?



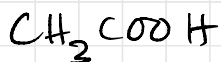
$$\alpha = \frac{[A^-]}{[AH]}_a = \frac{[A^-]}{C_a} \quad \alpha: \text{degré d'ionisation}$$



$$\alpha = \frac{[BH^+]}{[B]}_a = \frac{[BH^+]}{C_a} \quad \text{degré de protonation}$$

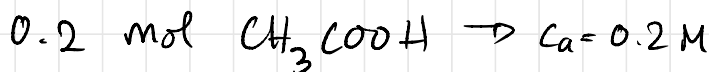
→ α change avec $[AH]_a$!

Exercice G.6



$$pK_a = 4.75$$

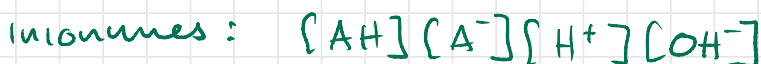
a) 1 L eau



→ fraction acide non-dissocié ?



Equilibres simultanés !



4 inconnues
→

système de 4 équations

$$(1) \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}] \cdot c_a} = 10^{-4.75} = 1.78 \cdot 10^{-5}$$

$$(2) \quad K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / (c_o)^2 = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$(3) \quad \text{bilan des charges : } [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}^+]$$

$$(4) \quad c_a = [\text{AH}] + [\text{A}^-] = 0.2 \text{ M}$$

bilan d'espèces (de A^- , AH)

n eq. avec n inconnues $\Rightarrow$ équation de n-1 degré
ici : 3ème degré

$\Rightarrow$ Approximation

à priori : hypothèse
à posteriori : contrôler hypothèse

H: contribution à $[H^+]_{H_2O}$ de l'auto protolyse de l'eau est négligeable

$$[H^+]_{H_2O} + [H^+]_{AH} \simeq [H^+]$$

$$H: [H^+]_{H_2O} \ll [H^+]_{AH} \Rightarrow [H^+]_{H_2O} = [OH^-]$$
$$[A^-] = [H^+]_{AH}$$

$\rightarrow [OH^-] \ll [A^-]$

$\Rightarrow$ bilan des charges:

$$\underbrace{[OH^-] + [A^-]}_{\approx [A^-]} = [H^+]$$
$$\approx [A^-] = [H^+]$$

subst. dans (4): $C_A = [A^-] + [AH]$

$$[A^-] = [H^+] = C_A - [AH]$$

subst. dans (1):

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[AH] \cdot C^0} = \frac{[H^+]^2}{(C_A - [H^+]) \cdot C^0}$$

$$K_a (C_A - [H^+]) C^0 = [H^+]^2$$

$$K_a C_A C^0 - K_a C^0 [H^+] = [H^+]^2$$

$$0 = [H^+]^2 + [H^+]K_a c_0 - K_a c_0 c_0$$

$$[H^+] = -\frac{1}{2}K_a c_0 + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{K_a^2 c_0^2 + 4K_a c_0 c_0}$$

$$[H^+] = 1.89 \cdot 10^{-3} M \approx [A^-] \quad [AH] = 0.2 M - [A^-]$$

$$= 0.198 M$$

pas dissocié : $1 - \alpha = \frac{[AH]}{c_a}$

$$1 - \alpha = \frac{[AH]}{c_a} = \underline{\underline{0.99}}$$

b) $c_a = 2 \cdot 10^{-6} M$ α (non-dissocié) ?

$$[A^-] = 1.81 \cdot 10^{-6} M \quad [HA] = 1.9 \cdot 10^{-7}$$

$$\alpha = \frac{[HA]}{c_a} = \underline{\underline{0.09}}$$