

Equilibre Acide / Base

Introduction

pH : potentiel hydrogène donné par $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Le pH-mètre donnera le pH en mesurant une différence de potentiel entre 2 électrodes.

A 25°C : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} < 7 \rightarrow$ la solution est acide

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} = 7 \rightarrow$ la solution est neutre

$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} > 7 \rightarrow$ la solution est basique

Acide/Base selon Bronsted: Acide = espèce moléculaire capable de céder un proton H^+

Base = espèce moléculaire capable de capter un proton H^+

Espèce ampholyte : espèce capable de réagir à la fois en tant que base et en tant qu'acide

C'est le cas de l'eau qui peut devenir du OH^- ou du H_3O^+

Réaction d'autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Constante de réaction : indicateur de la force de l'acide ou de la base.

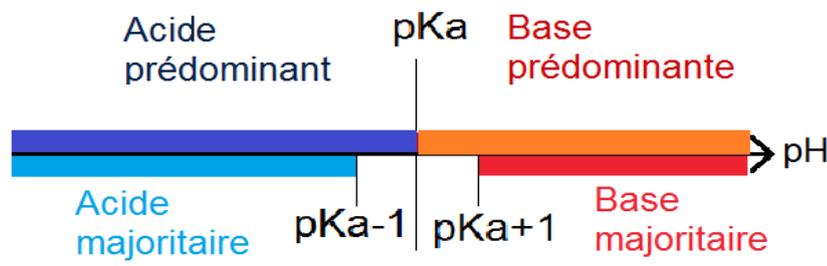
Constante d'acidité : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ $\rightarrow K_a = 10^{-\text{pKa}}$

Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constante de basicité : $K_b = \frac{[\text{HO}^-].[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_e}{K_a}$ $\rightarrow K_b = 10^{-\text{pKb}} = 10^{-14}.10^{\text{pKa}}$

Distribution des espèces selon le pH :

	Espèce prédominante	Espèce majoritaire
Définition	X prédomine sur Y si : $[X] > [Y]$	X est majoritaire devant Y si : $[X] > 10[Y]$
Acide	$[A] > [B] \rightarrow \text{pH} < \text{pKa}$	$[A] > 10[B] \rightarrow \text{pH} < \text{pKa} - 1$
Base	$[B] > [A] \rightarrow \text{pH} > \text{pKa}$	$[B] > 10[A] \rightarrow \text{pH} > \text{pKa} + 1$



Bases mathématiques : $\text{Log}(10^x) = x$ $10^x.10^y = 10^{x+y}$ $10^x/10^y = 10^{x-y}$ $(10^y)^x = 10^{x.y}$

Une espèce majoritaire prédomine mais la réciproque est fautive

Calcul du pH avec une seule espèce en solution

Acides et bases fortes

Acide : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(C_{\text{acide}})$

Base : $\text{pH} = 14 + \log(C_{\text{base}})$

C_{base} et C_{acide} : concentration de départ ou concentration obtenue de $[\text{HO}^-]$ ou de $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Acides faibles :

Faiblement dissocié (ne donne pas facilement leur H^+ : $K_a < 10^{-3}$ $\text{pKa} > 3$) $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log(C_{\text{acide}}))$

Fortement dissocié (donne facilement leur H^+ $K_a > 10^{-3}$ $\text{pKa} < 3$) Pour trouver le pH, il faut résoudre un polynôme du 2nd degré où $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$: $h^2 + K_a \times h - K_a \times C_{\text{acide}} = 0$

Bases faibles :

Faiblement protonée (récupère difficilement des H^+ : $K_b < 10^{-3}$ $pK_a < 11$)

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log(C_{base}))$$

Fortement protonée (récupère facilement des H^+ $K_b > 10^{-3}$ $pK_a > 11$) $pH \rightarrow$ résolution d'un polynôme du 2nd degré : $w^2 + K_b \cdot w - K_b \cdot C_{base} = 0$. On peut aussi l'écrire en remplaçant K_b par K_e/K_a

Polyacide / Polybase

Si $\Delta pK_a > 2 \rightarrow$ utiliser les formules pour les acides ou les bases faibles en ne tenant compte que de la première réaction.

Si $\Delta pK_a < 2 \rightarrow$ hors programme

Ampholyte

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

avec K_{a1} : Constante d'acidité de la réaction faisant intervenir l'espèce comme acide **ET** comme base et K_{a2} : Constante d'acidité de la réaction faisant intervenir l'espèce comme base

Calcul du pH pour un mélange d'espèce

2 acides

Si $\Delta pK_a > 2 \rightarrow$ on prendra seulement en compte le pK_a de l'acide le plus fort $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C_a))$

Exemple : 1 acide fort et 1 acide faible $pH = -\log(C_{acide\ fort})$

Si $\Delta pK_a < 2$ (différence très faible) $\rightarrow pH = -\frac{1}{2} \log(K_{a1} \cdot C_{acide1} + K_{a2} \cdot C_{acide2})$

Cas particulier : 2 acides forts : $pH = -\log(C_{acide1} + C_{acide2})$

1 acide et sa base conjuguée

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_{base}}{C_{acide}}\right)$$

1 acide et 1 base non conjuguée

Si $\Delta pK_a > 3 \rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) + \frac{1}{2} \log\left(\frac{C_2}{C_1}\right)$

Si $\Delta pK_a < 3 \rightarrow$ équation du 2nd degré à résoudre (résolution hors programme)

Titration acido-basique

Caractéristique de la réaction de titrage

Quantitative : disparition d'au moins un des réactifs $\rightarrow pK_a < 3$

Rapide : permet un changement brutal d'une des caractéristiques physico-chimique à l'équivalence

Unique : Seule la réaction de titrage doit affecter l'espèce titrée et l'espèce titrante pour avoir un résultat fiable.

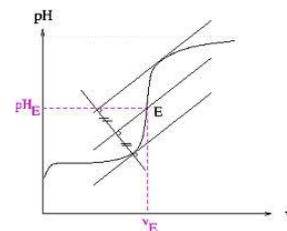
Propriété de l'équivalence:

$$\text{or } C = \frac{n}{V}$$

$$n(H_3O^+) = n(HO^-)$$

$$C_{acide} \cdot V_{acide} = C_{base} \cdot V_{equivalence}$$

$$C_{acide} = \frac{(C_{base} \cdot V_{eq})}{V_{acide}}$$



V_{eq} étant donnée par la méthode des tangentes (ou celle des dérivées)

Cas d'un titrage d'un acide fort par une base forte :

$V_{\text{base}} = 0$, la solution contient uniquement un acide fort \Rightarrow $\text{pH} = -\log(C_{\text{acide}})$

$V_{\text{base}} < V_{\text{eq}}$, la quantité d'acide diminue, mais seul l'acide est toujours présent et fixe le pH

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \left(C_{\text{base}} \cdot \frac{V_{\text{eq}} - V_{\text{base}}}{V_{\text{acide}} + V_{\text{base}}} \right)$$

$V_{\text{base}} = V_{\text{eq}} \Rightarrow \text{pH} = 7$

$V_{\text{versée}} > V_{\text{eq}}$, l'acide a totalement disparu, la base fixe donc le pH

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \left(C_{\text{base}} \cdot \frac{V_{\text{base}} - V_{\text{eq}}}{V_{\text{acide}} + V_{\text{base}}} \right)$$

Cas d'un titrage d'un acide faible par une base forte :

Propriété du point de demi-équivalence : à $\frac{V_{\text{eq}}}{2}$: $\text{pH} = \text{pK}_a$

$V_{\text{base}} = 0$, la solution contient uniquement un acide faible \Rightarrow $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_a)$

$V_{\text{base}} < V_{\text{eq}}$, la quantité d'acide diminue, mais seul l'acide est toujours présent et fixe le pH

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{V_b}{V_{\text{eq}} - V_a} \right)$$

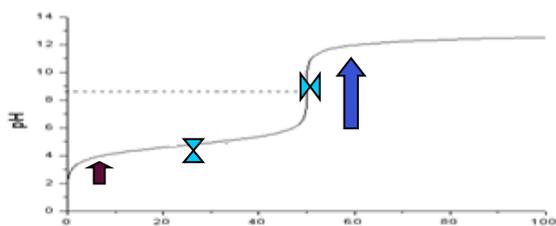
$V_{\text{base}} = V_{\text{eq}}$, dans la solution, seule reste présente, la base faible conjuguée à l'acide faible de départ,

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log (C_{b'})$$

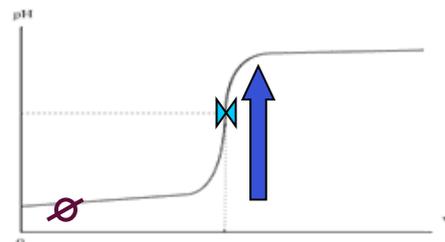
$V_{\text{base}} > V_{\text{eq}}$, la base forte reprend le dessus et on retrouve la même expression que dans le cas

précédent \Rightarrow $\text{pH} = 14 + \log \left(C_{\text{base}} \cdot \frac{V_{\text{base}} - V_{\text{eq}}}{V_{\text{acide}} + V_{\text{base}}} \right)$

Comparaison du titrage d'un acide fort et d'un acide faible



Titrage d'un acide faible



Titrage d'un acide fort

Il existe deux points d'inflexion pour l'acide faible et un seul pour l'acide fort.

Le saut de pH est beaucoup plus important pour l'acide fort que pour l'acide faible.

Il y a une augmentation initiale du pH uniquement pour l'acide faible.

Solution tampon

Définition : solution acido/basique dont varie peu lors de :

-L'ajout modéré d'acide ou de base (qu'ils soient forts ou faibles).

-L'ajout modéré d'eau.

Différents types de solution tampon :

L'acide faible et sa base conjuguée mélangée de façon équimolaire (ou dans des concentrations avoisinantes)

Une base faible à laquelle on ajoute un acide fort jusqu'à $\frac{V_{\text{eq}}}{2}$

Un acide faible auquel on ajoute une base forte jusqu'à $\frac{V_{\text{eq}}}{2}$