

# 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  $\text{H}^+$

Base = espèce moléculaire capable de capter un proton  $\text{H}^+$

**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  $\text{OH}^-$  ou du  $\text{H}_3\text{O}^+$

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.

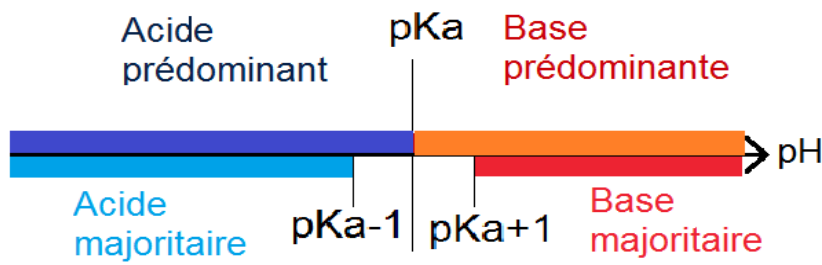
Constante d'acidité :  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$   $\longrightarrow K_a = 10^{-\text{pKa}}$

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

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

**Distribution des espèces selon le pH :**

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



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

Une espèce majoritaire prédomine mais la réciproque est fausse

## Calcul du pH avec une seule espèce en solution

**Acides et bases fortes**

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

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

$\text{C}_{\text{base}}$  et  $\text{C}_{\text{acide}}$  : 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  $\text{H}^+$  :  $K_a < 10^{-3}$   $\text{pKa} > 3$ )  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log(\text{C}_{\text{acide}}))$

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

**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 2<sup>nd</sup> 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 2<sup>nd</sup> degré à résoudre (résolution hors programme)

**Titrage 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

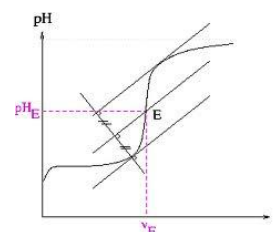
**Unique** : Seule la réaction de titrage doit affecter l'espèce titrée et l'espèce titrante pour avoir un résultat fiable.

**Propriété de l'équivalence:**

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

$$\begin{aligned} n(H_3O^+) &= n(HO^-) \\ C_{acide} \cdot V_{acide} &= C_{base} \cdot V_{equivalence} \\ C_{acide} &= \frac{(C_{base} \cdot V_{eq})}{V_{acide}} \end{aligned}$$

$V_{eq}$  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

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

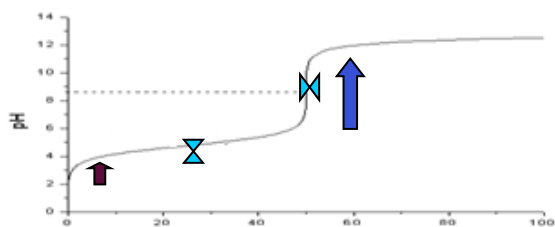
$V_{\text{base}} = V_{\text{eq}}$ , dans la solution, seule reste présente, la base faible conjuguée à l'acide faible de départ,

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

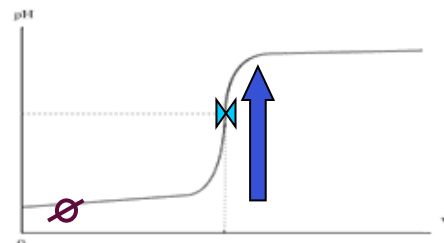
$V_{\text{base}} > V_{\text{eq}}$ , la base forte reprend le dessus et on retrouve la même expression que dans le cas

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



Titration d'un acide faible



Titration 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  $\frac{V_{\text{eq}}}{2}$

*Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite*