

Equilibres acido-basique

I) Constante d'acidité–constante de basicité d'un couple acide/base AH/A⁻ :

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

- Constante d'acidité : c'est la constante d'équilibre de la réaction de AH avec H₂O

$$K_b = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

- Constante de basicité : c'est la constante d'équilibre de la réaction de A⁻ avec H₂O

- $K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-14}$ à 25 °C , c'est le produit ionique de l'eau .

- Classification des acides et des bases : - le couple ayant l'acide le plus fort possède K_a le plus élevé.

- le couple ayant la base la plus forte possède le K_b le plus élevé .
- le couple ayant l'acide le plus fort possède la base la plus faible .

$$K = \frac{[A_1^-] \cdot [A_2H]}{[A_1H] \cdot [A_2^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

- Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique : $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$:
- $K_a = 10^{-pK_a} \Rightarrow pK_a = -\log K_a$. $\Rightarrow$ le couple ayant l'acide le plus fort est celui ayant le pK_a le plus faible.
- $K_b = 10^{-pK_b} \Rightarrow pK_b = -\log K_b$. $\Rightarrow$ le couple ayant la base la plus forte est celui ayant le pK_b le plus faible.
- $pK_a + pK_b = pK_e = 14$ à 25 °C.

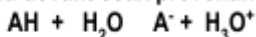
II) Acide fort –acide faible et Base forte–base faible:

- Un acide est dit fort s'il est plus fort que H₃O⁺ $\Leftrightarrow$ sa réaction avec l'eau est totale ($\tau_f = 1$) et il est dit faible dans le cas contraire ($\tau_f < 1$)
- Une base est dite forte si elle est plus forte que OH⁻ $\Leftrightarrow$ sa réaction avec l'eau est totale ($\tau_f = 1$) et elle est dite faible dans le cas contraire ($\tau_f < 1$)
- Si un acide est fort alors sa base conjuguée est inerte. Si une base est forte son acide conjugué est inerte.
- Si un acide est faible , sa base conjuguée est aussi faible .

pH des solutions aqueuses

I) pH d'une solution d'acide fort

On néglige les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'acide.



$t=0$: C excès 0 0

t_f : $C - y_f$ excès y_f y_f

la réaction étant totale : $C - y_f = 0$ $C = y_f = [H_3O^+]$ $C = 10^{-pH}$

pH = -log(C)

Dilution : $pH' = -\log = -\log(C) + \log n$

$pH' = pH + \log n$; Si $n = 10$: $pH' = pH + 1$

III) pH d'une solution de base forte

On néglige les ions OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de la base.



$t=0$: C excès 0 0

t_f : $C - y_f$ excès y_f y_f

la réaction étant totale : $C - y_f = 0$ $C = y_f = [OH^-]$ $C = 10^{pH - pK_e}$

pH = pK_e + log(C) Dilution : $pH' = pH - \log n$ Si

$n=10$: $pH' = pH - 1$

IV) pH d'une solution de base faible

- On néglige les ions OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de la base.

- La base est faiblement ionisée : $[BH^+] \ll [B]$; $\tau_f < 0,05$



$t=0$: C excès 0 0

t_f : $C - y_f$ excès y_f y_f

or $[BH^+] \ll [B]$ $y_f \ll C - y_f$ $y_f \ll C$ $C - y_f \approx C$

Dilution : $pH' = pH - \frac{1}{2} \log n$

Si $n = 10$: $pH' = pH - 1/2$

● Relation entre K_b et τ_f :

on montre que si la base est faiblement ionisée $\tau_f \ll 1$, on a

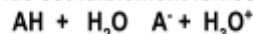
Conséquences :

- A concentrations égales la base la plus forte est celle ayant le τ_f le plus élevé. (le pH le + élevé)
- Si C diminue τ_f augmente : la dilution d'une base faible augmente son ionisation.
- Une base faible très diluée se comporte comme une base forte.
- $\Rightarrow$ pH égal la base ayant la concentration C la plus faible aura K_b le plus élevé et sera donc la base la plus forte

II) pH d'une solution d'acide faible

- On néglige les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'acide.

- L'acide est faiblement ionisé : $[A^-] \ll [AH]$; $\tau_f < 0,05$



$t=0$: C excès 0 0

t_f : $C - y_f$ excès y_f y_f

or $[A^-] \ll [AH]$ $y_f \ll C - y_f$ $y_f \ll C$ $C - y_f \approx C$

Dilution : $pH' = pH + \frac{1}{2} \log n$

Si $n = 10$: $pH' = pH + 1/2$

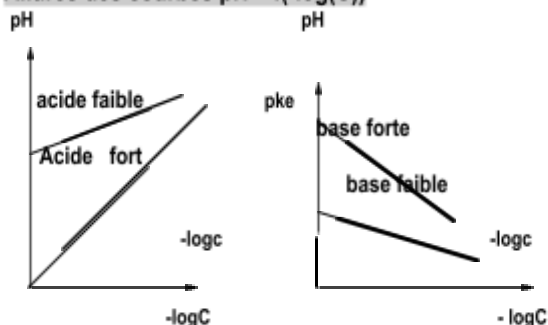
● Expression de K_a en fonction de τ_f :

or pour un acide faiblement ionisé $\tau_f \ll 1$

Conséquences :

- A concentrations égales l'acide le plus fort est celui ayant le τ_f le plus élevé. (le pH le - élevé)
- Si C diminue τ_f augmente : la dilution d'un acide faible augmente son ionisation.
- Un acide faible très dilué se comporte comme un acide fort.
- $\Rightarrow$ pH égal l'acide ayant la concentration C la plus faible aura le K_a le plus élevé et sera donc l'acide le plus fort

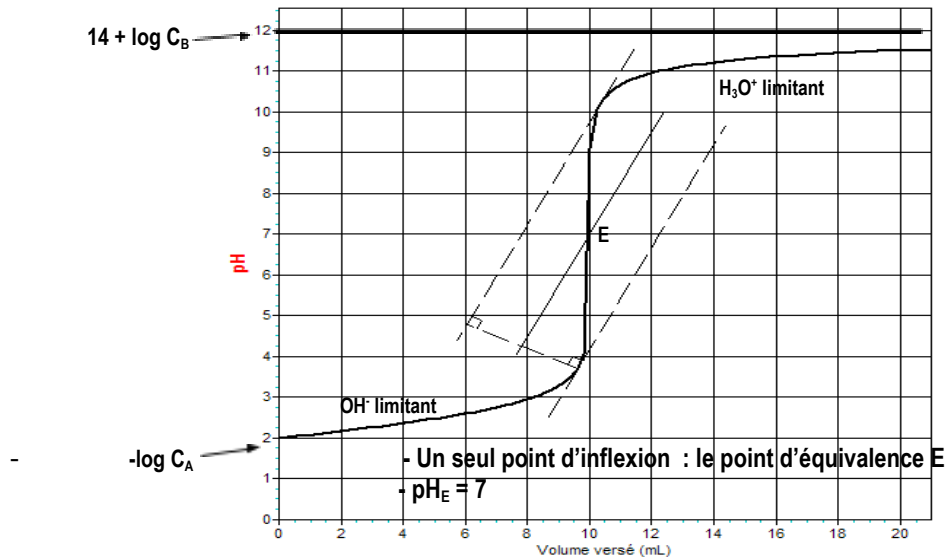
V) Allures des courbes pH = f(-log(C))



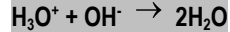
Dosage acido-basique

I) Dosage d'un acide fort par une base forte :

1. Allure de la courbe et points particuliers



2. Réaction du dosage :



3. Equivalence :

• Définition :

L'acide et la base sont dans les proportions stoechiométriques : $n_{\text{acide}}(\text{initial}) = n_{\text{base}}(\text{ajoutée})$

$$\Rightarrow C_A V_A = C_B V_{Be}$$

• pH à l'équivalence :

A l'équivalence, tous les H_3O^+ apportés par l'acide ont été consommés par les OH^- apportés par la base et ils n'en restent que ceux apportés par l'ionisation propre de l'eau $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$

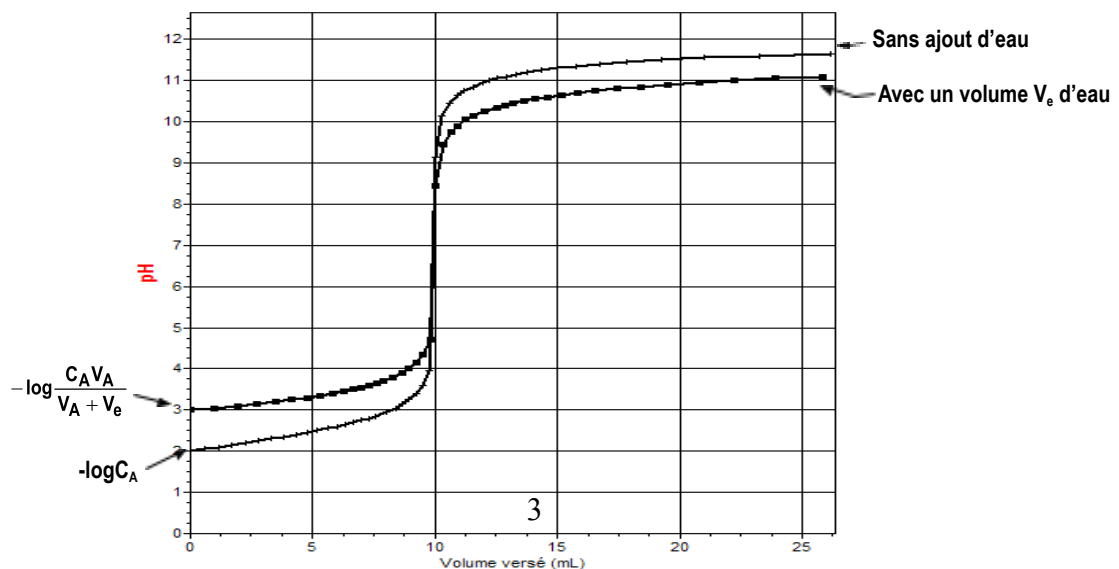
• Nature de la solution à l'équivalence :

Si l'acide fort est HCl et la base forte NaOH, à l'équivalence on aura $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ et la solution est une solution de chlorure de sodium NaCl qu'on peut récolter si on évapore l'eau de la solution.

4. Effet de la dilution :

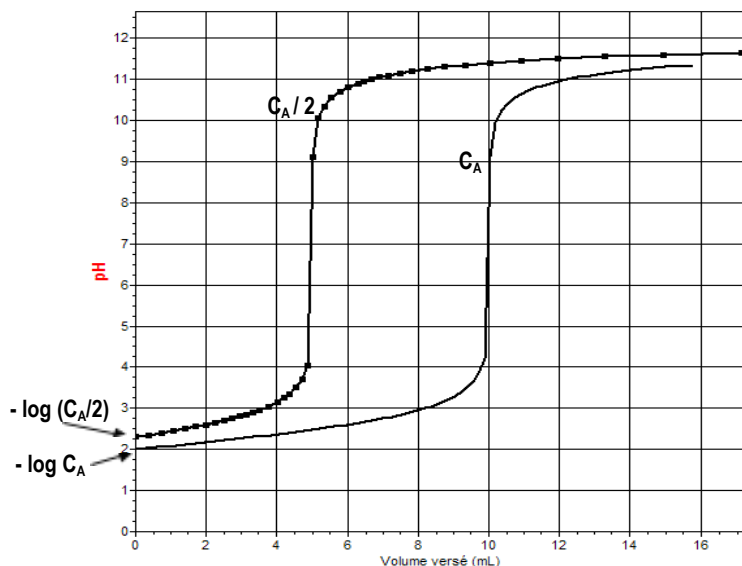
a) Dilution gardant V_{Be} constant

On verse un volume V_e d'eau dans le bécher avant d'effectuer le dosage pour assurer une bonne immersion de la sonde pH-métrique



- La quantité de matière d'acide dans le bécher ne varie pas $\Rightarrow C_A'V_A' = C_A V_A \Rightarrow V_{Be}$ ne varie pas
- Le pH à l'équivalence reste égal à 7.
- La limite de la courbe reste la même, puisque après l'équivalence, le pH est imposé par la base qui est la même.

a) Dilution modifiant la valeur de V_{Be}



Si l'acide est trop concentré et qu'on dose avec la même base, V_{Be} serait trop grand
inconvenients :

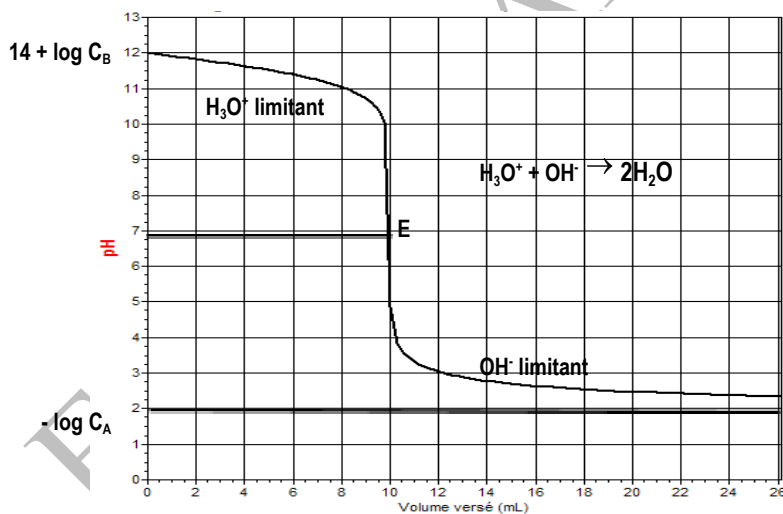
- gaspillage de la solution dosante.
- perte de temps.

Dans ce cas on peut diluer l'acide dans une fiole jaugée, on en extrait un même volume V_A et on dose avec la même base.

$$\text{Si } C_A' = C_A / n \quad C_A' \cdot V_A = C_B \cdot V_{Be}'$$

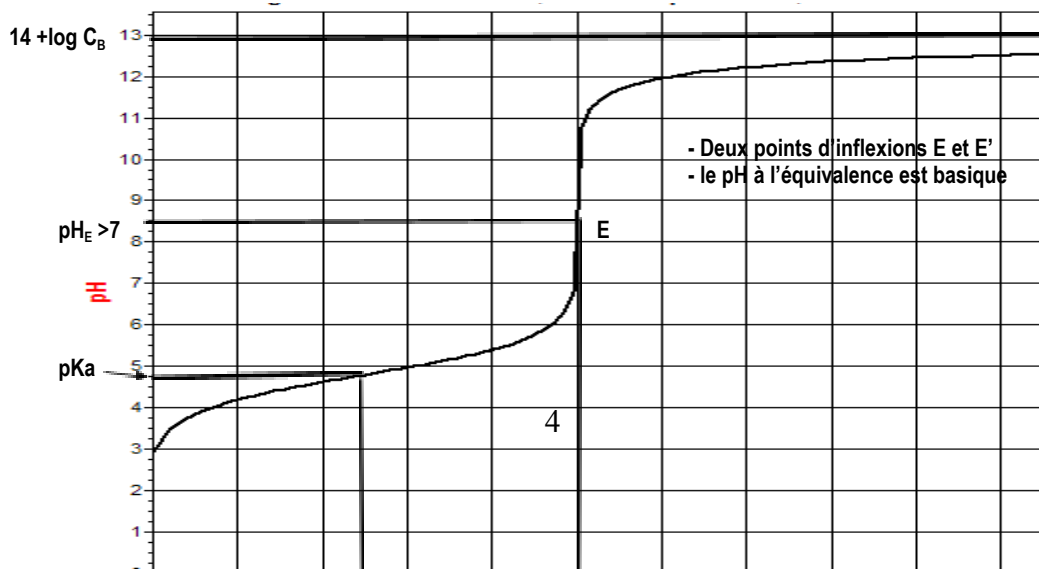
$$V_{Be}' =$$

II) Dosage d'une base forte par un acide fort :



III) Dosage d'un acide faible AH par une base forte (NaOH) :

1. Allure de la courbe et points particuliers



E'

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{pK}_a - \log(C)]$$

$V_{\text{Be}} / 2$

V_{Be}

2. Réaction du dosage : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

3. Caractère et nature de la solution à l'équivalence :

A l'équivalence pratiquement tous les AH ont été transformés en A^- ; les ions présents en quantités non négligeables sont donc Na^+ (inertes) et A^- (base faible), il s'établit donc l'équilibre : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{AH} \Rightarrow [\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$, la solution à l'équivalence est donc basique et le pH est donc imposé par les ions A^- qui est une base faible : $\Rightarrow$

$$\text{pH}_E = \frac{1}{2} [\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log[\text{A}^-]_{\text{equiv}}] \quad \text{avec} \quad [\text{A}^-]_{\text{equiv}} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{\text{Be}}}$$

A l'équivalence, on a $[\text{A}^-] = [\text{Na}^+]$ et la solution est une solution de sel (Na^+ , A^-).

4. Demi-équivalence:

$$\text{A la demi-équivalence : } V_B = \frac{V_{\text{Be}}}{2} \Rightarrow n_{\text{A}^-} = n_{\text{OH}^-} = C_B V_B = \frac{C_B V_{\text{Be}}}{2} \quad \text{et} \quad n_{\text{AH}} = C_A V_A - C_B V_B = C_B V_{\text{Be}} - \frac{C_B V_{\text{Be}}}{2} = \frac{C_B V_{\text{Be}}}{2}$$

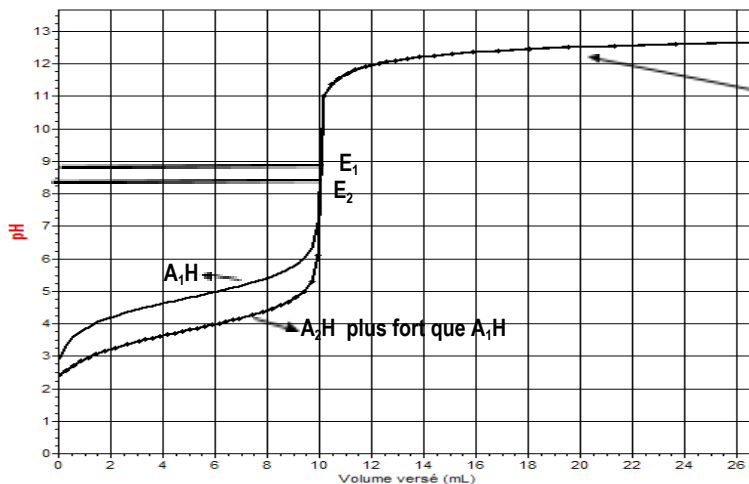
$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \Rightarrow K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et finalement on a $\text{pH} = \text{pK}_a$

5. Effet de la dilution:

Sous l'effet de la dilution, le pH pour $V_B = 0$ augmente et le pH_E diminue se rapprochant de 7.

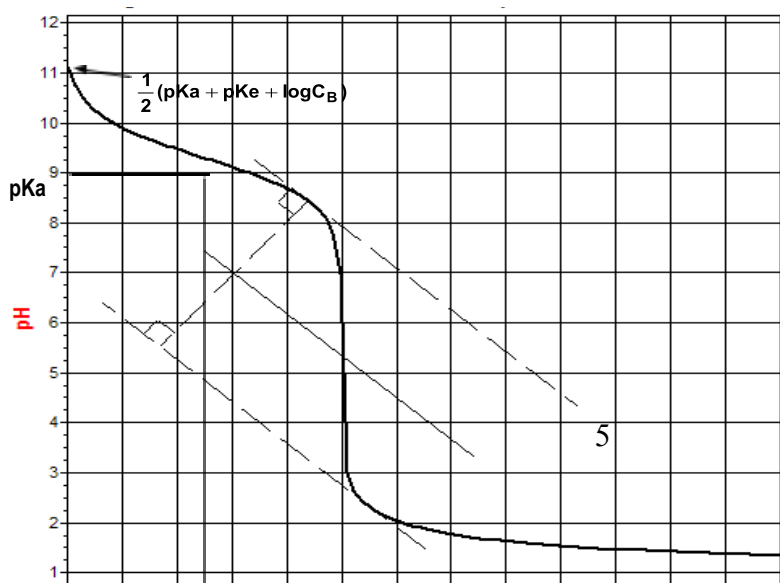
Remarques :

- Autant l'acide est dilué autant pH_E se rapproche de 7.
- A concentration égale, l'acide le plus fort est celui ayant pH_E le plus faible.



Les deux courbes sont confondues car après l'équivalence, le pH est imposé par la base qui est la même.

III) Dosage d'une base faible B par un acide fort(HCl) :



- Deux points d'inflexions.

- $\text{pH}_E < 7$

- réaction du dosage : $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$

←

Solution de (BH^+, Cl^-) : $pH_E = \frac{1}{2} [pK_a - \log(\frac{C_B V_B}{V_B + V_{Ae}})]$

$-\log C_A$

EZ.MOKADDAM