

LES ACIDES ET LES BASES

Résumé du cours

* **Un monoacide** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant **céder** un ion hydrogène H^+ .



* **Une monobase** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant **capter** un proton.



* **Une réaction acide base** : C'est une réaction au cours de laquelle il y a transfert de protons H^+ sans transfert d'électrons.

1- **Réaction acide base** : $AH + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$, de constante d'équilibre

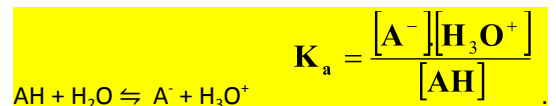
$$K = \frac{[A^-][BH^+]}{[AH][B]}$$

- Si $K \gg 1$ L'acide AH est plus fort que BH^+ et la base B est plus forte que A^- .

- Si $K \ll 1$ L'acide BH^+ est plus fort que AH et la base A^- est plus forte que B.

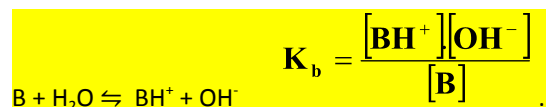
2- **Constante d'acidité K_a d'un couple acide base AH/A^-** :

C'est la constante d'équilibre relative à la réaction de l'acide AH avec l'eau

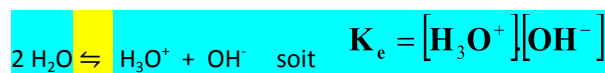


3- **Constante de basicité K_b d'un couple acide base BH^+/B** :

C'est la constante d'équilibre relative à la réaction de la base B avec l'eau



4- **Produit ionique de l'eau** : C'est la constante d'équilibre relative à la réaction d'ionisation propre de l'eau :



5- **Relation entre K_a et K_b d'un même couple acide-base** $K_a \cdot K_b = K_e$ et $pK_a + pK_b = pK_e$

$pK_a = -\log K_a$	$K_a = 10^{-pK_a}$
$pK_b = -\log K_b$	$K_b = 10^{-pK_b}$
$pK_e = -\log K_e = 14 \text{ à } 25^\circ C$	$K_e = 10^{-pK_e} = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$

6- **Comparaison des forces des acides et des bases** :

- L'acide le plus fort entre deux acides faibles est celui dont le k_a du couple associé est le plus grand donc le pK_a le plus faible.

- Pour plusieurs couples acide base faibles, plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est faible.

- La base la plus forte entre deux bases faibles est celle dont le k_a du couple associé est le plus faible et le pK_a le plus grand, soit le k_b le plus grand et le pK_b le plus faible

7- **Force des acides et des bases** :

- Un acide fort (s'ionise totalement dans l'eau) est un acide plus fort que H_3O^+ .

- Un acide faible (s'ionise partiellement dans l'eau) un acide plus faible que H_3O^+ et plus fort que H_2O .
- Un acide inerte (ne réagit pas avec l'eau) est un acide plus faible que l'eau.
- Un base forte (s'ionise totalement dans l'eau) est une base plus forte que OH^- .
- Un base faible (s'ionise partiellement dans l'eau) est une base plus faible que OH^- et plus forte que H_2O .
- Un base inerte (ne réagit pas avec l'eau) est une base plus faible que l'eau.
- L'acide conjugué d'une base forte est inerte.
- La base conjuguée d'un acide fort est inerte.
- L'acide conjugué d'une base faible est faible.
- La base conjuguée d'un acide faible est faible.

8-Equation d'ionisation d'un acide ou d'une base dans l'eau :

- Acide AH ou base B faible : l'ionisation est limitée (représentée par une double flèche)
 - $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
 - $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
- Acide ou base fort(e) : L'ionisation est totale (représentée par une seule flèche)
 - $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$
 - $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$

pH des solutions aqueuses

1-Relation avec la molarité des ions H_3O^+

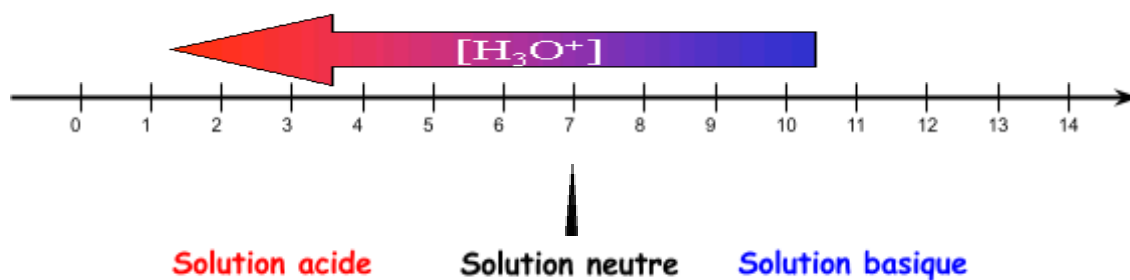
$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{ou} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

2- pH d'une solution et son caractère :

- Une solution est dite acide si $[H_3O^+] > [OH^-]$ soit $pH < \frac{pK_e}{2}$

- Une solution est dite basique si $[H_3O^+] < [OH^-]$ soit $pH > \frac{pK_e}{2}$

- Une solution est dite neutre si $[H_3O^+] = [OH^-]$ soit $pH = \frac{pK_e}{2}$



Notons que lorsque le pH augmente, la concentration en H_3O^+ diminue.

3- pH des solutions aqueuses d'acide

1^{ère} approximation : Pour les solutions d'acide pas trop diluées $pH < 6$ ou $C > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ On négligera la présence des ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'ionisation de l'acide AH.

a) pH d'une solution d'un acide fort :

Equation de la réaction	$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$
-------------------------	--------------------------------------

Etat du système	Avancemen t	Concentration en mol.L ⁻¹			
Initial	0	C	Excès	0	0
Intermédiaire	y	C-y	Excès	y	y
Final	y _f	C- y _f	Excès	y _f	y _f

L'acide est fort donc la réaction est totale et y_f = y_{max} d'où $[H_3O^+] = C$ et $pH = -\log C$

b) pH d'une solution d'un acide faible :

Equation de la réaction		AH + H₂O ⇌ A⁻ + H₃O⁺			
Etat du système	Avancemen t	Concentration en mol.L ⁻¹			
Initial	0	C	Excès	0	0
Intermédiaire	y	C-y	Excès	y	y
Final	y _f	C- y _f	Excès	y _f	y _f

$$\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{y_f}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C} \quad \text{soit } y_f = C \cdot \tau_f, \quad K_a = \frac{y_f^2}{C - y_f}$$

2^{ème} approximation : On suppose que l'acide est faiblement dissocié donc $\tau_f \ll 1$ donc $y_f \ll C$

donc $K_a = \frac{y_f^2}{C} = \frac{[H_3O^+]^2}{C} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a \cdot C$ et $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$

4- pH des solutions aqueuses de base

1^{ère} approximation : Pour les solutions de base pas trop diluées pH > 8 ou C > 10⁻⁶ mol.L⁻¹ On négligera la présence des ions OH⁻ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux provenant de l'ionisation de la base B.

a) pH d'une solution d'une base forte :

Equation de la réaction		B + H₂O → BH⁺ + OH⁻			
Etat du système	Avancemen t	Concentration en mol.L ⁻¹			
Initial	0	C	Excès	0	0
Intermédiaire	y	C-y	Excès	y	y
Final	y _f	C- y _f	Excès	y _f	y _f

La base est forte donc la réaction est totale et y_f = y_{max} d'où $[OH^-] = C = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{C}$

$$pH = pK_e + \log C$$

b) pH d'une solution d'une base faible :

Equation de la réaction		$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$			
Etat du système	Avancement t	Concentration en mol.L ⁻¹			
Initial	0	C	Excès	0	0
Intermédiaire	y	C-y	Excès	y	y
Final	y _f	C-y _f	Excès	y _f	y _f

$$\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{y_f}{C} = \frac{[OH^-]}{C} \quad \text{soit } y_f = C \cdot \tau_f, \quad K_b = \frac{y_f^2}{C - y_f}$$

2^{ème} approximation : On suppose que la base est faiblement dissociée donc $\tau_f \ll 1$ donc $y_f \ll C$

$$K_b = \frac{y_f^2}{C} = \frac{[OH^-]^2}{C} \Rightarrow \frac{K_e}{K_a} = \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2 \cdot C} \quad [H_3O^+]^2 = \frac{K_a \cdot K_e}{C} \quad \text{et} \quad \boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e + \log C)}$$

5- Comparaison des forces des acides et des bases selon les pH des solutions

a) A concentrations initiales égales et des pH différents :

- La solution de l'acide le plus fort possède le pH le plus faible.

- La solution de la base la plus forte possède le pH le plus grand.

b) A concentrations initiales différentes et des pH égaux :

- L'acide le plus fort possède la concentration initiale de sa solution la plus faible.

- La base la plus forte possède la concentration initiale de sa solution la plus faible.

c) A concentrations initiales différentes et des pH différents :

Le problème se ramène à un calcul et une comparaison soit :

- Des pKa des couples acide base mis en jeu.

- Des taux d'avancement finaux τ_f (l'acide ou la base ayant τ_f le plus grand est le plus fort ou la plus forte)

Pour les acides on compare $[H_3O^+]$ à C

$$\begin{cases} \text{si } [H_3O^+] = C & \text{l'acide est fort} \\ \text{si } [H_3O^+] \ll C & \text{l'acide est faible} \end{cases}$$

Pour les bases on compare $[OH^-]$ à C

$$\begin{cases} \text{si } [OH^-] = C & \text{la base est forte} \\ \text{si } [OH^-] \ll C & \text{la base est faible} \end{cases}$$

5- La dilution :

a) Le nombre de dilution : C'est l'ajout d'un volume V_e d'eau pure à un prélèvement. Soient :

V le volume de la solution de concentration C (Avant la dilution). V' le volume de la solution de concentration C' (Après la dilution). $V' = V + V_e$. pH et pH' sont respectivement le pH de la solution avant et après la dilution.

La quantité de matière (Avant la dilution) = La quantité de matière (Après la dilution)

Soit $C \cdot V = C' \cdot V'$, on définit le nombre de dilution n par $n = \frac{V'}{V} = \frac{C}{C'}$ donc $n \geq 1$

b) Influence de la dilution n fois sur le pH d'une solution :

Solution	$\Delta pH = pH' - pH$
Acide fort	$\log n$
Acide faible	$\frac{1}{2} \log n$
Base forte	$-\log n$
Base faible	$-\frac{1}{2} \log n$

- La dilution d'un milieu acide entraîne une augmentation du pH .

- La dilution d'un milieu basique entraîne une diminution du pH .

6) Solution Tampon :

a) Définition : C'est une solution tel que la concentration de l'acide faible qu'elle contient est égale à la concentration de sa base conjuguée $[AH] = [A^-]$ ou $[B] = [BH^+]$

b) Conséquence : $pH = pKa$

c) Propriétés : Le pH ne varie pratiquement pas par addition d'une quantité modérée d'une solution d'un acide fort ou d'une base forte ou par dilution.

Dosage acide base

Solution à doser : La solution contenue du bêcher ou de l'erenmayer.

Solution dosante : Solution ajoutée progressivement contenue de la burette graduée.

$pH_{initial}$ = pH de la solution à doser. (le volume de la solution dosante est nul)

pH_{final} = pH de la solution dosante (La solution dosante est ajoutée en excès)

Un indicateur coloré de pH c'est un couple acide / base noté $HInd / Ind^-$ d'acide faible ou de base faible dont les formes acide $HInd$ et basique Ind^- ont des couleurs différentes.

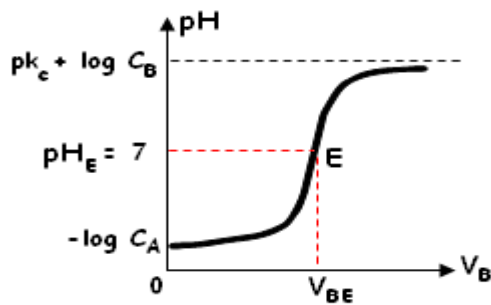
Teinte sensible de l'indicateur: C'est la couleur intermédiaire entre celle de la forme acide et celle de la forme basique

Zone de virage : C'est l'intervalle pour lequel l'indicateur change de couleur.

Le dosage acide base : C'est la détermination de la concentration d'une solution d'un acide ou d'une base à partir d'une dose.

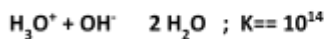
L'indicateur coloré le mieux utilisé au cours d'un dosage est tel que le pH à l'équivalence appartient à sa zone de virage.

Variations du pH au cours du dosage d'une solution d'un acide fort ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$) par une base forte (Na^+, OH^-)

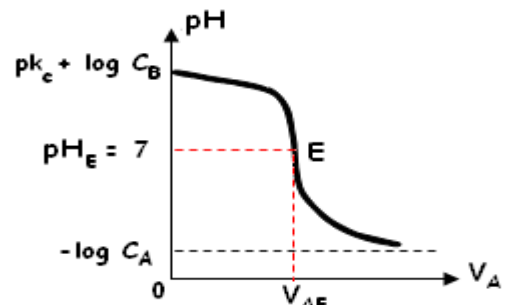


Relation d'équivalence
 $C_A V_A = C_B V_{BE}$

La courbe $\text{pH} = f(V_B)$ admet un seul point d'inflexion c'est le point d'équivalence où $\text{pH}_E = 7$

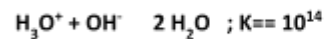


Variations du pH au cours du dosage d'une solution d'une base forte (Na^+, OH^-) par d'un acide fort ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$)

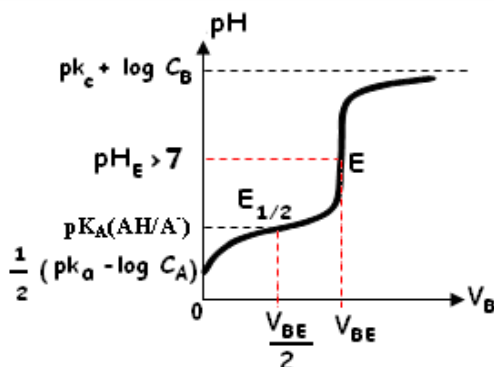


Relation d'équivalence
 $C_B V_B = C_A V_{AE}$

La courbe $\text{pH} = f(V_A)$ admet un seul point d'inflexion c'est le point d'équivalence où $\text{pH}_E = 7$

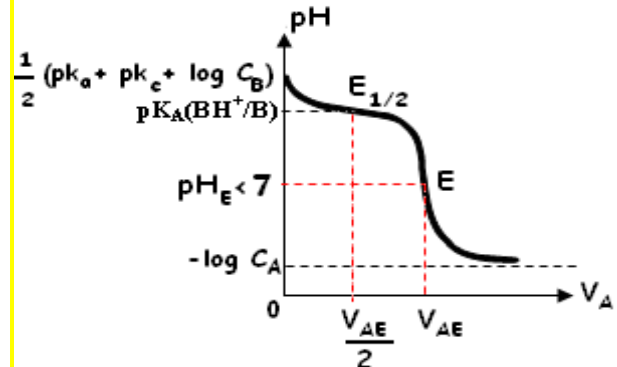


Variations du pH au cours du dosage d'une solution d'un acide faible AH par une base forte (Na^+, OH^-)



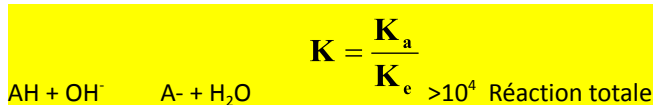
Relation d'équivalence
 $C_A V_A = C_B V_{BE}$

Variations du pH au cours du dosage d'une solution d'une base faible B par un acide fort ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$)



Relation d'équivalence
 $C_B V_B = C_A V_{AE}$

Equation de la réaction du dosage :



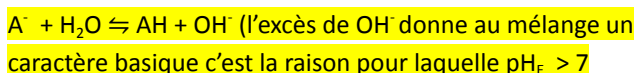
* La courbe $\text{pH} = f(V_B)$ admet deux points d'inflexion :

- Un point d'équivalence où $\text{pH}_E > 7$.
- Un point de demi-équivalence.

** A l'équivalence le milieu est basique et la base

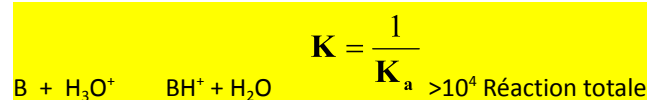
faible A^- est la responsable de ce caractère qui peut

réagir avec l'eau suivant la réaction d'équation :



vu que l'acide conjugué de la base forte est inerte qui ne peut pas réagir avec l'eau et ne peut pas donner au milieu son caractère acide

Equation de la réaction du dosage :



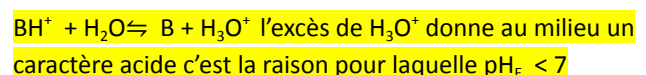
* La courbe $\text{pH} = f(V_A)$ admet deux points d'inflexion :

- Un point d'équivalence où $\text{pH}_E < 7$.
- Un point de demi-équivalence.

** A l'équivalence le milieu est acide et l'acide faible BH^+

est le responsable de ce caractère qui peut réagir avec l'eau

suivant la réaction d'équation :



vu que la base conjugué de l'acide fort est inerte qui ne peut pas réagir avec l'eau et ne peut pas donner au milieu son caractère basique

$$pH_E = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log(\frac{C_A V_A}{V_A + V_{BE}}))$$

$$pH_E = \frac{1}{2} (pK_a - \log(\frac{C_B V_B}{V_B + V_{AE}}))$$

A la demi *équivalence* $[AH] = [A^-]$ donc $pH = pK_a_{(AH/A^-)}$

A la demi *équivalence* $[B] = [BH^+]$ donc $pH = pK_a_{(BH^+/B)}$