

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 H_2O

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

- Constante de basicité : c'est la constante d'équilibre de la réaction de A^- avec H_2O

- $K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-14}$ 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.

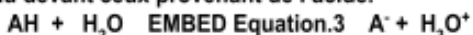
II) Acide fort –acide faible et Base forte–base faible:

- Un acide est dit fort s'il est plus fort que H_3O^+ $\Leftrightarrow$ 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 : $C - y_f = 0$ EMBED Equation.3 $C =$

$y_f = [H_3O^+]$ EMBED Equation.3 $C = 10^{-pH}$ EMBED

Equation.3 $pH = -\log(C)$

Dilution : EMBED Equation.3 EMBED Equation.3 $pH' = -$

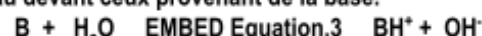
$\log$ EMBED Equation.3 $= -\log(C) + \log n$

EMBED Equation.3 $pH' = pH + \log n$; 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 : $C - y_f = 0$ EMBED Equation.3 $C =$

$y_f = [OH^-]$ EMBED Equation.3 $C = 10^{pH-pK_e}$ EMBED

Equation.3 $pH = pK_e + \log(C)$ Dilution : EMBED

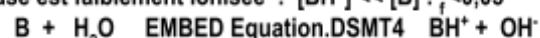
Equation.3 EMBED Equation.3 $pH' = pH - \log n$ EMBED

Equation.3 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

EMBED Equation.3 EMBED Equation.3 EMBED Equation.3

or $[BH^+] \ll [B]$ EMBED Equation.3 $y_f \ll C - y_f$ EMBED

Equation.3 $y_f \ll C$ EMBED Equation.3 $C - y_f$ EMBED

Equation.3 C

EMBED Equation.3

EMBED Equation.3 EMBED Equation.3

Dilution : EMBED Equation.3 EMBED Equation.3 $pH' =$

$pH - \frac{1}{2} \log n$

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 EMBED Equation.3

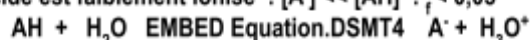
Conséquences :

- 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.
- EMBED Equation.3 = EMBED Equation.DSMT4
EMBED Equation.DSMT4 à 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

EMBED Equation.3 EMBED Equation.3 EMBED Equation.3

or $[A^-] \ll [AH]$ EMBED Equation.3 $y_f \ll C - y_f$ EMBED

Equation.3 $y_f \ll C$ EMBED Equation.3 $C - y_f$ EMBED

Equation.3 C

EMBED Equation.3

EMBED

Equation.3

Dilution : EMBED Equation.3 EMBED Equation.3 $pH' =$

$pH + \frac{1}{2} \log n$

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

● Expression de K_a en fonction de τ_f :

EMBED Equation.3 or pour un acide faiblement ionisé τ_f

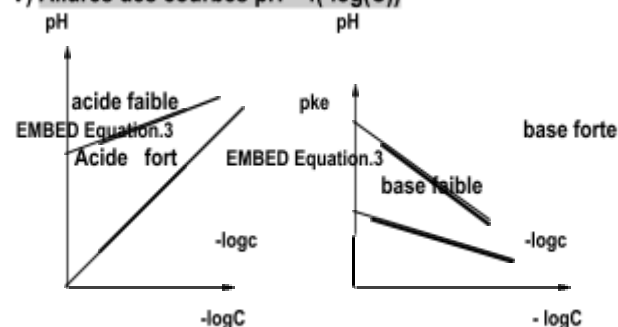
$\ll 1$

EMBED Equation.3 EMBED Equation.3

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.
- EMBED Equation.3 = EMBED Equation.DSMT4
EMBED Equation.DSMT4 à 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

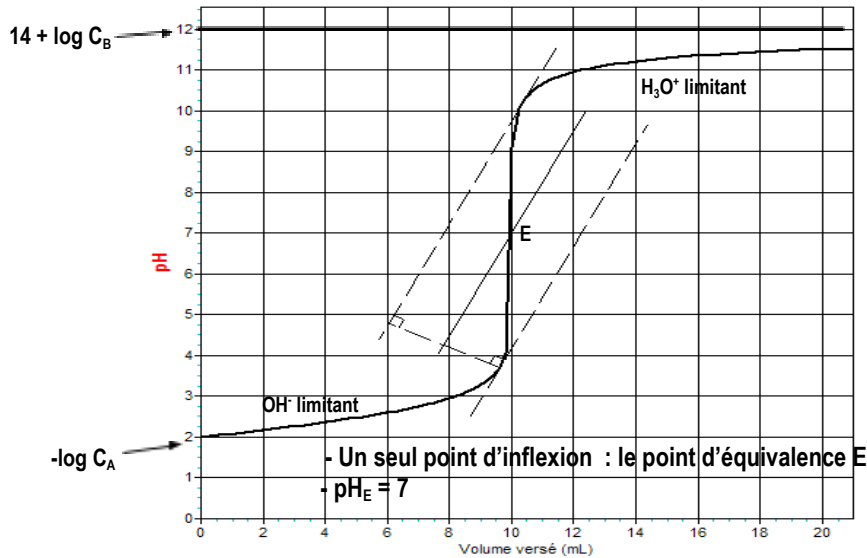
V) Allures des courbes $pH = f(-\log(C))$



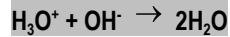
Dosage acido-basique

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 $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7$

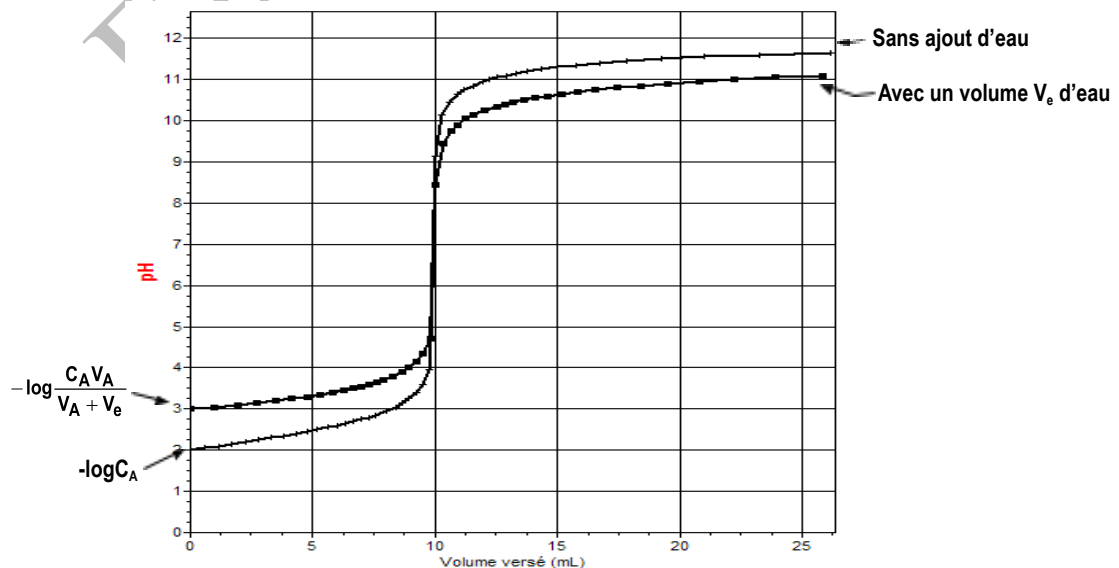
• Nature de la solution à l'équivalence :

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 :

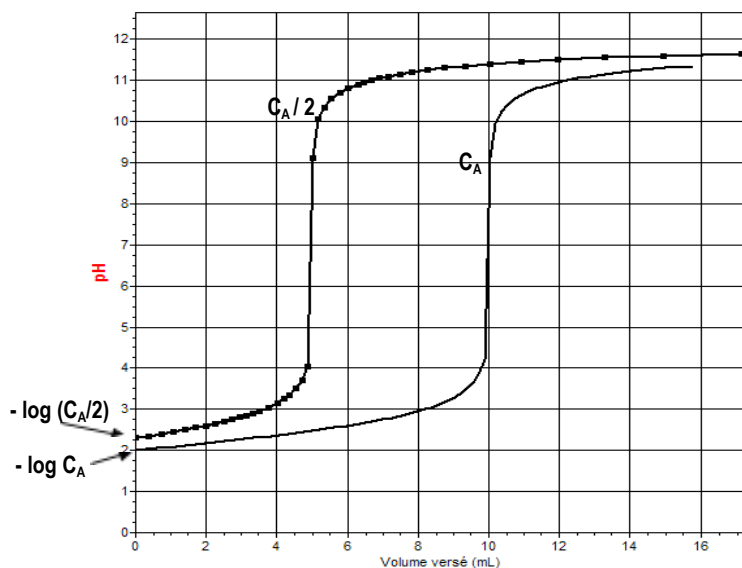
a) Dilution gardant V_{Be} constant

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

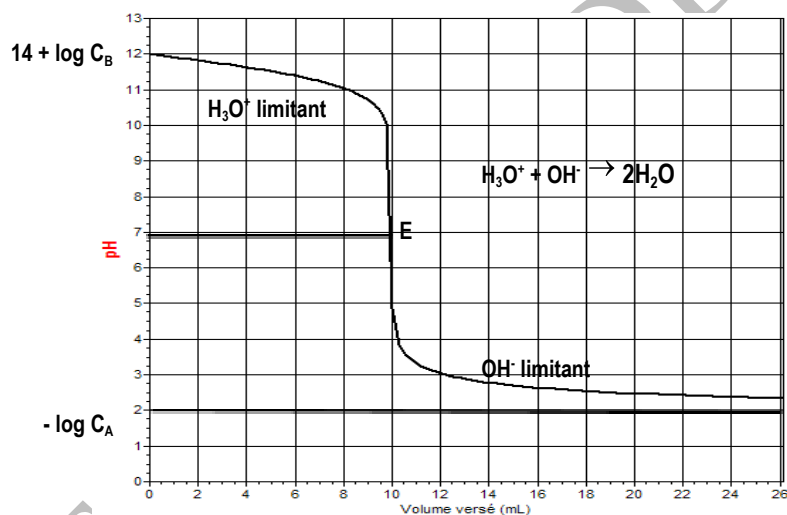
EMBED Equation.3 inconvénients :

- 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.

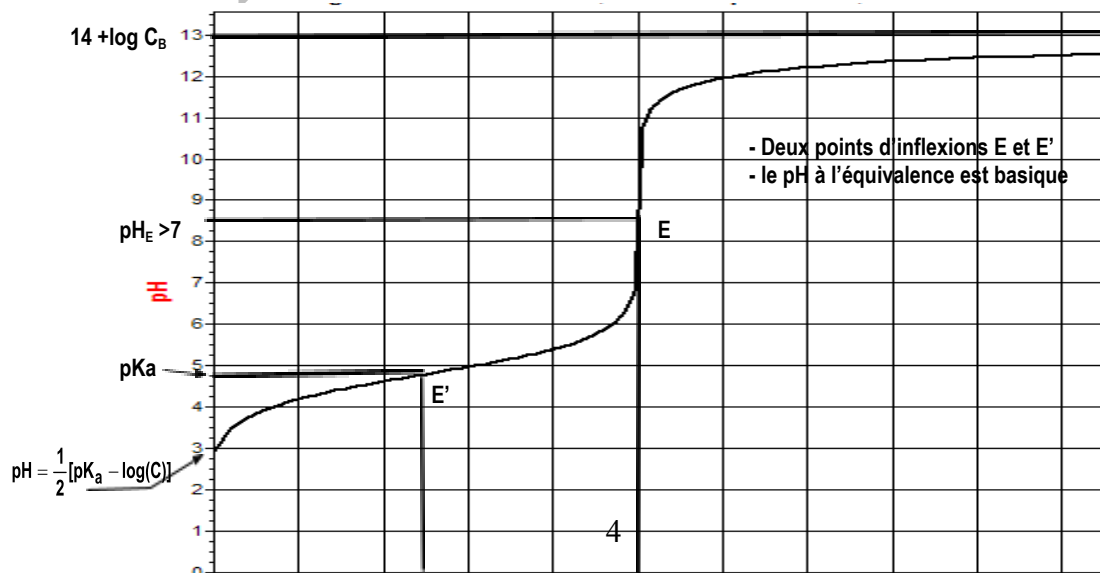
Si $C_A' = C_A/n$ EMBED Equation.3 $C_A' \cdot V_A = C_B \cdot V_{Be}'$
EMBED Equation.3 $V_{Be}' =$ EMBED Equation.3

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



$$V_{Be} / 2$$

$$V_{Be}$$

2. **Réaction du dosage :** $AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$

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 : $A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + AH \Rightarrow [OH^-] > [H_3O^+]$, la solution à l'équivalence est donc basique et le pH est donc imposé par les ions A^- qui est une base faible : $\Rightarrow$

$$pH_E = \frac{1}{2} [pK_a + pK_e + \log[A^-]_{equiv}] \quad \text{avec} \quad [A^-]_{equiv} = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{Be}}$$

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

4. **Demi-équivalence:**

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

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow K_a = [H_3O^+] \quad \text{et}$$

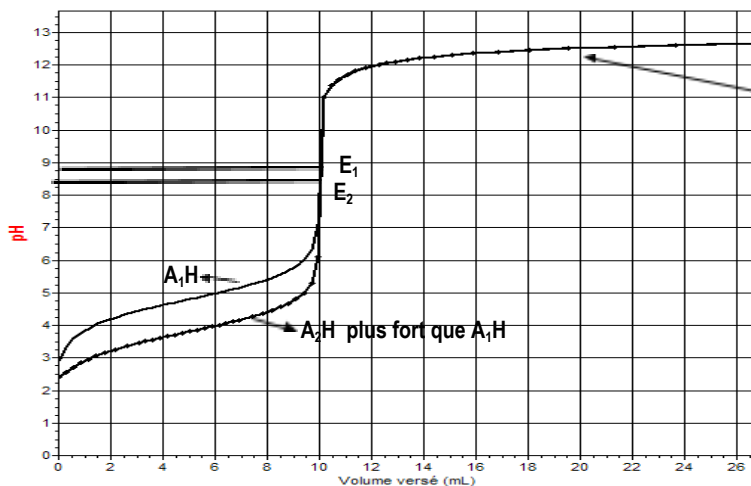
Conclusion : à la demi-équivalence on a $n_{A^-} = n_{AH}$ et donc $[A^-] = [AH]$ et comme finalement on a $pH = pK_a$

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.

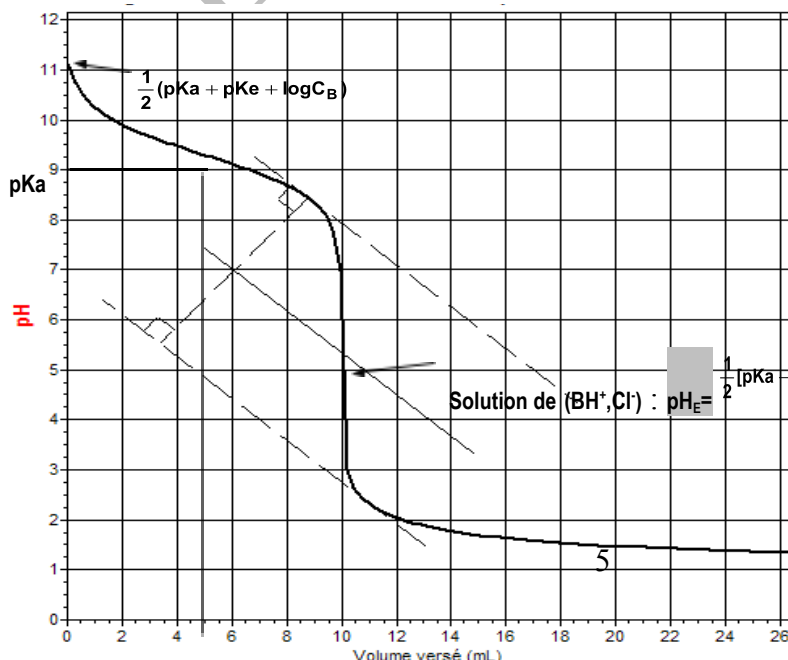
Remarques :

- 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.

- $pH_E < 7$

- réaction du dosage : $B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$

$$pH_E = \frac{1}{2} [pK_a + \log(\frac{C_B V_B}{V_B + V_{Ae}})]$$

EZ.MOKADDAM