

ACIDES - BASES

1. Définitions

Selon Brönsted :

- un acide est une espèce susceptible de céder un H^+ .



- une base est une espèce susceptible de fixer un H^+ .



le pH est défini par : $pH = -\log[H_3O^+]$

Le produit ionique de l'eau est : $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ (à 25 °C)

Eau pure à 25 °C : $pH = 7$ Solution acide : $pH < 7$ Solution basique : $pH > 7$

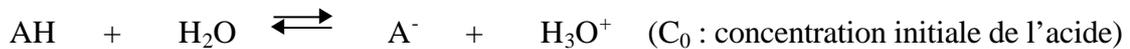
Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition de base, d'acide ou par dilution (dans des conditions modérées).

2. Équilibres acidobasiques

Quand un acide ou une base est mis en solution dans l'eau, il s'établit instantanément un équilibre de dissociation : forme acide + $H_2O \rightleftharpoons$ forme basique + H_3O^+

en plus de l'autoprotolyse de l'eau, toujours présente : $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

2.1. Cas d'un acide mis dans l'eau



- les constantes des deux équilibres sont : $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ et $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

- électroneutralité : $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$ et conservation de la matière : $C_0 = [AH] + [A^-]$

La résolution de ce système conduit à une équation du 3^{ème} degré en H_3O^+ .

Hypothèse 1 : la solution est acide donc $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ $[H_3O^+] = [A^-]$

2.1.1. Si l'acide est fort ($pK_a < 0$)

Hypothèse 2 : la dissociation est forte (quasi totale) donc $[A^-] \gg [AH]$ $[H_3O^+] = C_0$

d'où $pH = -\log C_0$

2.1.2. Si l'acide est faible ($pK_a > 0$)

Hypothèse 2 : la dissociation est faible donc $[AH] \gg [A^-]$ $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_0}$

d'où $pH = \frac{1}{2} [pK_a - \log C_0]$

2.2. Cas d'une base mise dans l'eau



- les constantes des deux équilibres sont : $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ et $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

mais on a aussi la constante de l'équilibre inverse : $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$ et donc $K_a \cdot K_b = K_e$

- électroneutralité : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$ et conservation de la matière : $C_0 = [BH^+] + [B]$

La résolution de ce système conduit toujours à une équation du 3^{ème} degré en H_3O^+ .

Hypothèse 1 : la solution est basique donc $[OH^-] \gg [H_3O^+]$ $[OH^-] = [BH^+]$

2.2.1. Si la base est forte ($pK_a > 14$)

Hypothèse 2 : la dissociation est forte (quasi totale) donc $[BH^+] \gg [B]$ $[H_3O^+] = \frac{K_e}{C_0}$

d'où $pH = 14 + \log C_0$

2.2.2. Si la base est faible ($pK_a < 14$)

Hypothèse 2 : la dissociation est faible donc $[B] \gg [BH^+]$ $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_0}}$

d'où $pH = 7 + \frac{1}{2} [pK_a + \log C_0]$

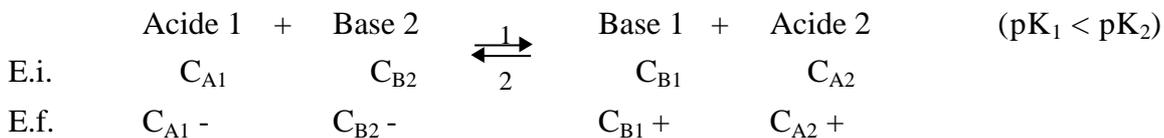
Une hypothèse $[A] \gg [B]$ est vérifiée si $[A]$ est 10 fois plus grand que $[B]$.

En dehors de toutes approximations, on a toujours la formule d'Henderson :

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

3. Réaction acidobasique

Quand un couple acide/base 1 est mis en présence d'un couple acide/base 2, il y a réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte :



Plus la différence de pK_a entre les couples 1 et 2 est élevée, plus la réaction est déplacée dans le sens 1.

Le pH d'un tel mélange est $pH = pK_1 + \log \frac{[C_{B1} +]}{[C_{A1} -]} = pK_2 + \log \frac{[C_{B2} -]}{[C_{A2} +]}$

On en déduit puis le pH en faisant, si nécessaire, les approximations voulues.

3.1. Mélange acide faible (C_A) - base forte (C_B)



E.i. C_A C_B -

E.f. $C_A - C_B$ 0 C_B - (si $C_A > C_B$)

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[C_B]}{[C_A - C_B]}$$

3.2. Mélange acide faible (C_A) - base faible (C_B)



E.i. C_A C_B

E.f. $C_A -$ $C_B -$

$$\text{pH} = \text{pK}_1 + \log \frac{[]}{[C_A -]} = \text{pK}_2 + \log \frac{[C_B -]}{[]} \text{ d'où on en déduit puis le pH.}$$

4. Solution tampon

Une solution tampon est obtenue par un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée (ou un mélange proche).

On a donc : $\text{pH} = \text{pK}_a$

Le pouvoir tampon, défini comme la quantité de H_3O^+ ou OH^- que l'on doit ajouter pour faire varier le pH d'une unité, est d'autant plus fort que la concentration du tampon est élevée.