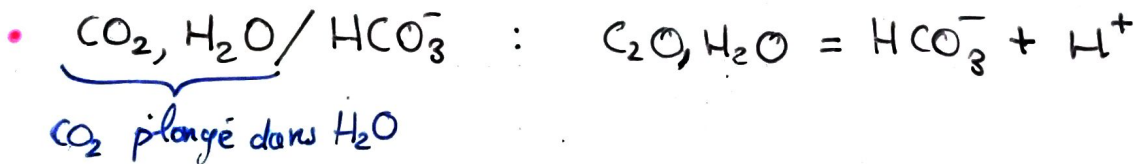


Équilibre Acido - Basique

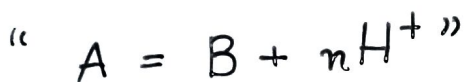
I Couples acide-base

thé de Brønsted

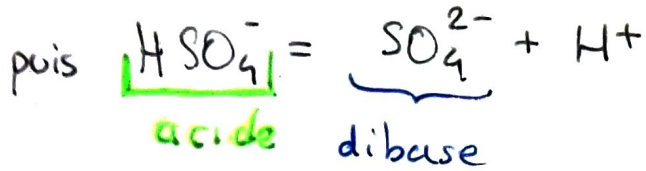
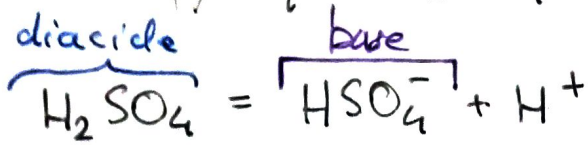
- **acide**: espèce chimique capable de céder un ion H^+
- **base**: capter



def poly {acides, bases}



- acide sulfurique H_2SO_4 :



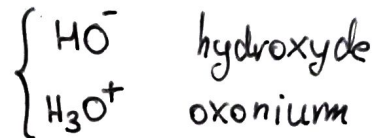
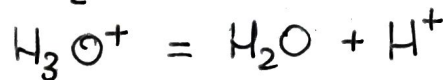
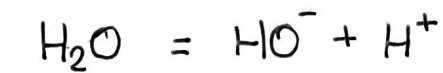
remq ampholyte H_2SO_4

est à la fois une base et un acide

III Couples acide-base de l'eau

L'eau est un ampholyte car c'est

- l'acide conjugué de la base HO^-
- la base conjuguée de l'acide H_3O^+



En solution aqueuse, les ions H_3O^+ , HO^- sont en équilibre suivant :



La constante de cet équilibre

$$Q_{\text{eq}} = K^{\circ} = \frac{a_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) a_{\text{eq}}(\text{HO}^-)}{a_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O})}$$

$$= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^{\circ}} \cdot \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c^{\circ}}$$
$$=: K_e$$

produit ionique de l'eau

remq

$K_e \leftrightarrow T$ uniquement

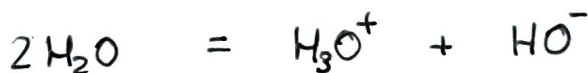
$$K_e = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ @ } 25^{\circ}\text{C}$$

$$K_e = 1,48 \cdot 10^{-14} \text{ @ } 30^{\circ}\text{C}$$

def

$$pK_e = -\log K_e = 14 \text{ @ } 25^{\circ}\text{C}$$

remq



équilibre
[mol·L⁻¹]

x_{eq} x_{eq}

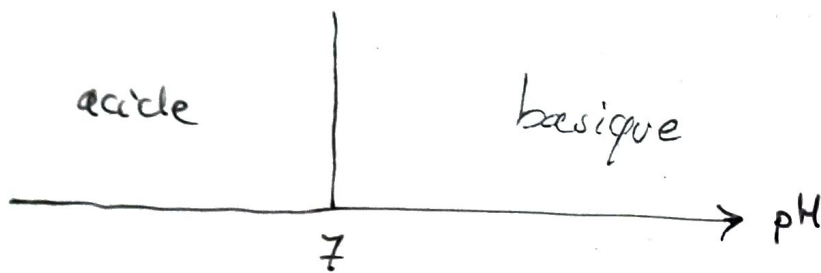
À l'équilibre:

$$\text{LAN: } x_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

def pH d'une solution aqueuse contenant des ions H_3O^+

$$pH = -\log a(H_3O^+)$$

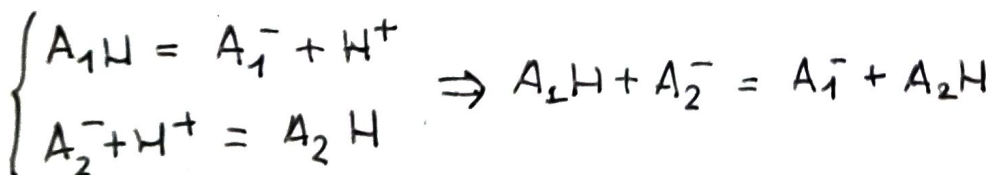
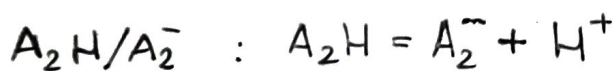
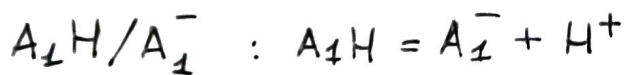
$$= -\log [H_3O^+] \quad \text{par abus}$$



III Réaction acido-basiques

def

Échange de protons H^+ entre un acide (donneur) A_1H et une base (accepteuse) A_2^-



À l'équilibre, $K^{\circ} = Q_{\text{eq}} = \frac{[A_1^-]_{\text{eq}} [A_2H]_{\text{eq}}}{[A_1H]_{\text{eq}} [A_2^-]_{\text{eq}}}$

Pour déterminer K° et prévoir le sens d'évolution de la réaction, on classe les acides des couples suivant leur force

def force d'un couple

Aptitude à échanger des protons

1 Constante d'acidité

Si on met HA dans l'eau :



la constante de cet équilibre s'appelle

def constante d'acidité

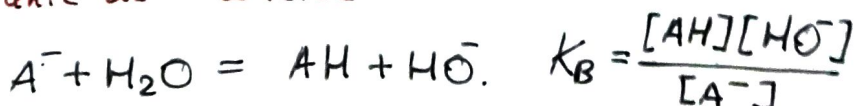
$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

et $pK_A = -\log K_A$

$$[H_3O^+] = \frac{K_A [HA]}{[A^-]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

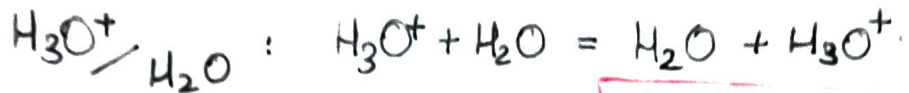
$$= pK_A + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

remq constante de basicité

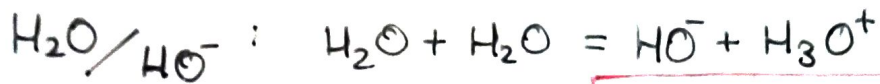


$$K_A K_B = K_e \Leftrightarrow pK_A + pK_B = pK_e$$

2 K_a des couples de l'eau



$$K_A = 1 \Rightarrow \boxed{pK_A(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0}$$



$$K_A = K_e \Rightarrow \boxed{pK_A(\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = pK_e = 14 @ 25^\circ\text{C}}$$

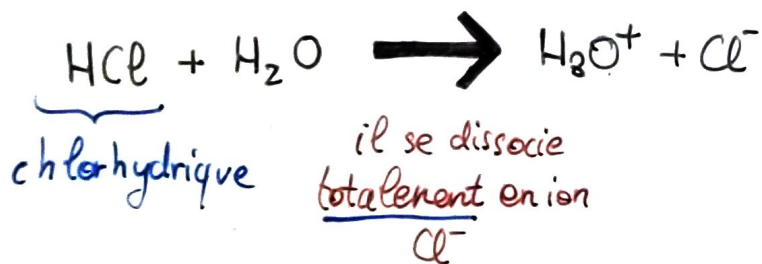
3 Classement des couples acide/base

- Cas particulier des acides forts, bases fortes

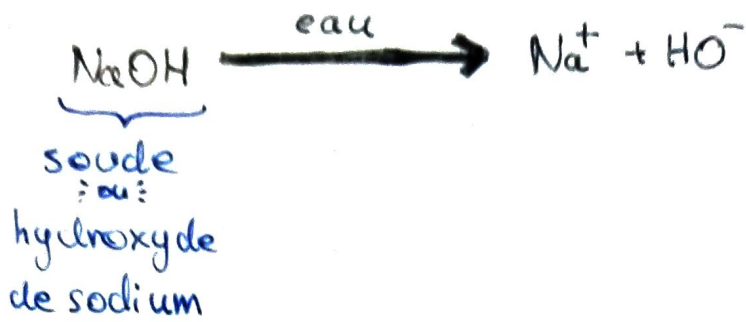
def

Leur réaction sur l'eau est totale

ex acide fort



ex base forte



- Acide faible

def

Leur réaction sur l'eau est partielle

On va classer

— les acides faibles: force $\uparrow \Rightarrow$ dissoc importante $\Rightarrow K_A \uparrow$
 $\Rightarrow pK_A \downarrow$



$$pK_A + pK_B = pK_e$$

4 Prédiction d'une réaction acido-basique



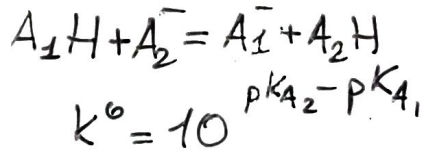
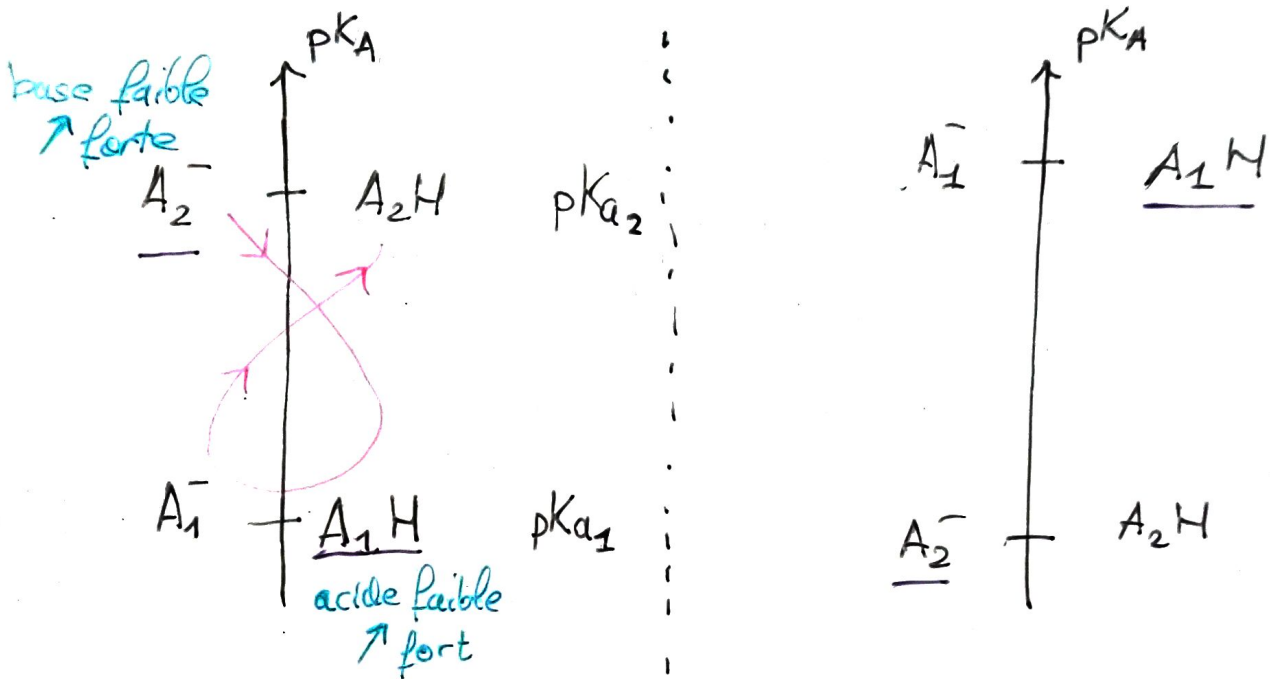
LAM:

$$K^0 = Q_{\text{eq}} = \frac{[A_1^-]_{\text{eq}} [A_2H]_{\text{eq}}}{[A_1H]_{\text{eq}} [A_2^-]_{\text{eq}}} \cdot \frac{[H_2O^+]_{\text{eq}}}{[H_3O^+]_{\text{eq}}}$$

K_{A1}
 $\frac{1}{K_{A2}}$

$$K^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{-pK_{A1} + pK_{A2}}$$

$$\Leftrightarrow K^0 = 10^{pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{acide})}$$



$$K^0 > 1$$

et $|pK_{A2} - pK_{A1}| > 4 \Rightarrow K^0 \gg 1$
 \Rightarrow totale

$$K^0 < 1$$

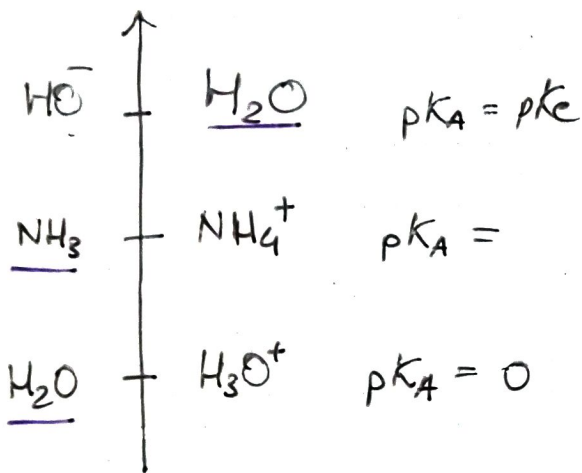
et $|pK_{A2} - pK_{A1}| > 4 \Rightarrow K^0 \ll 1$
 \Rightarrow quasi-nulle

La réaction thermodynamiquement favorisée est celle qui a la const la plus grande:

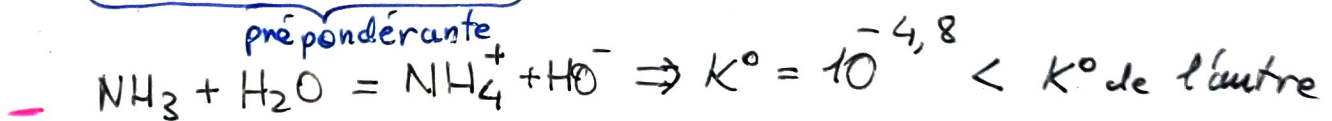
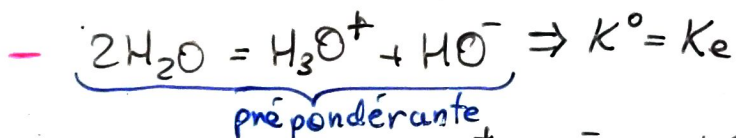
- qui a lieu entre {l'acide, la base} le plus fort
- respecte la règle du δ

ex NH_3 avec de l'eau

$$pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$



2 réactions possibles:



def réaction prépondérante

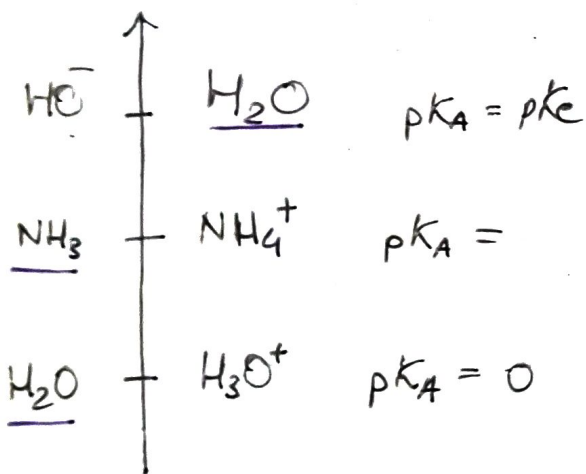
Celle qui a le plus grand K°

La réaction thermodynamiquement favorisée est celle qui a la const la plus grande:

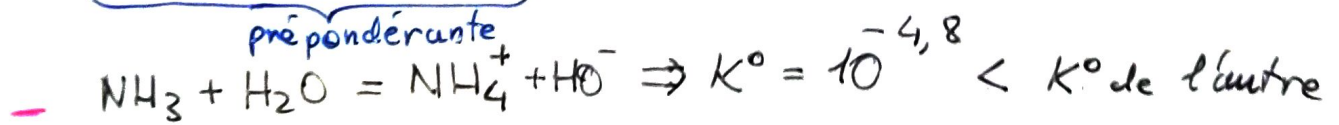
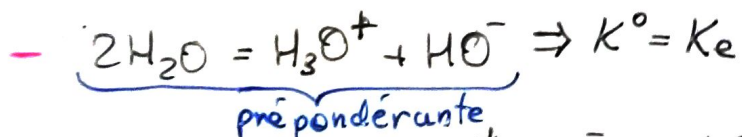
- qui a lieu entre {l'acide, la base} le plus fort
- respecte la règle du δ

ex NH_3 avec de l'eau

$$pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$



2 réactions possibles:



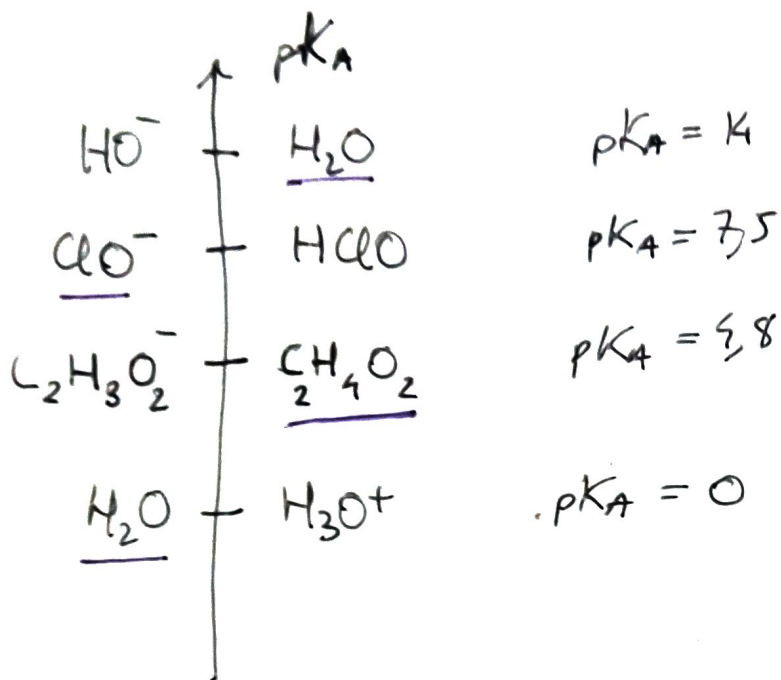
def réaction prépondérante

Celle qui a le plus grand K°

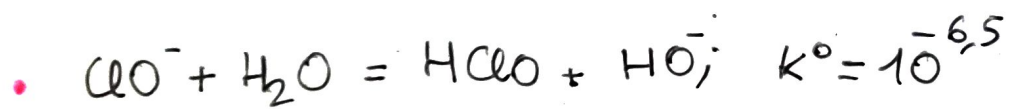
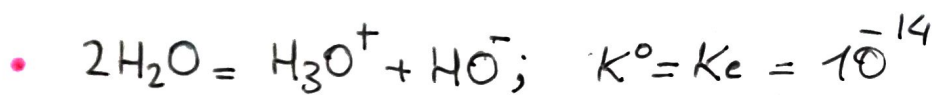
ex CH_3COOH avec ClO^-

$$pK_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

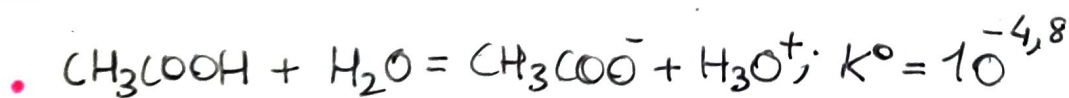
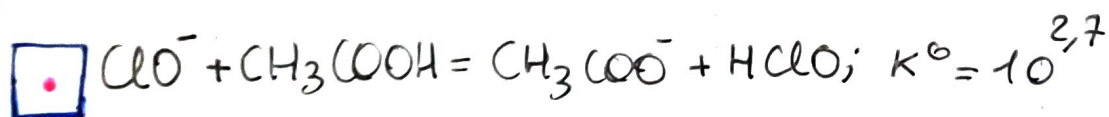
$$pK_A(\text{HClO} / \text{ClO}^-) = 7,5$$



4 réactions:



prépondérante



IV Domaines de prédominance

def A prédomine B

$$[A] > [B]$$

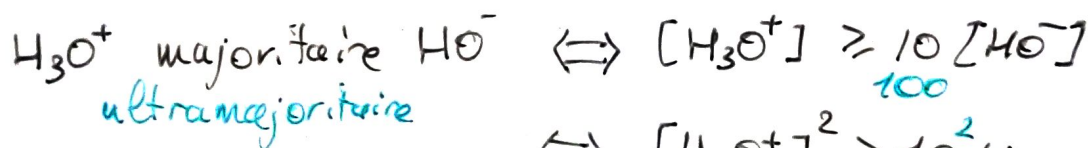
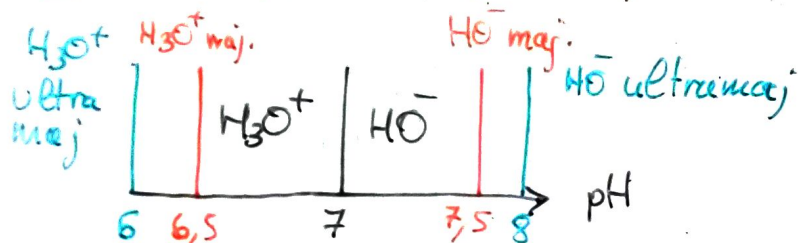
def A majoritaire B

$$[A] \geq 10[B]$$

def A ultramajoritaire B

$$[A] \geq 100[B]$$

ex solution $\supset \{H_3O^+, HO^-\}$



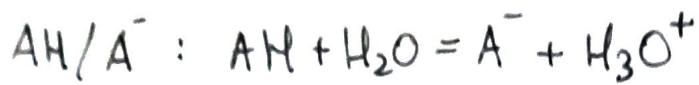
$$\Leftrightarrow [H_3O^+]^2 \geq 10^2 K_e$$

$$\Leftrightarrow [H_3O^+] \geq \sqrt{10^2 K_e}$$

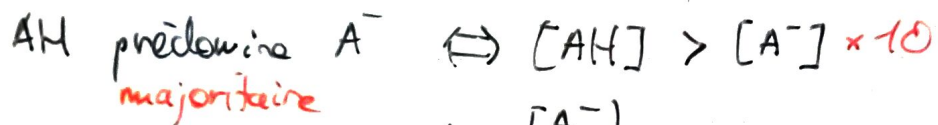
$$\Leftrightarrow [H_3O^+] \geq 10^{\frac{6,5}{6}}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} \leq \frac{6,5}{6}$$

Pour un couple acide/base



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

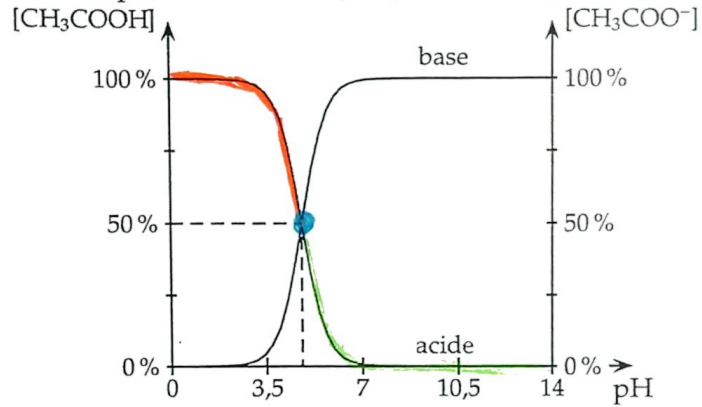


$$\Leftrightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1/10$$

$$\Leftrightarrow \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 0 - 1$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} < \text{pK}_a - 1$$

Diagramme de distribution pour le couple A/B acide éthanoïque/ion éthanoate ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) :



À 50%, à l'intersection des courbes, on effectue la lecture graphique de :

$$pK_A = \text{pH}(50\%) = \underline{4,8}$$

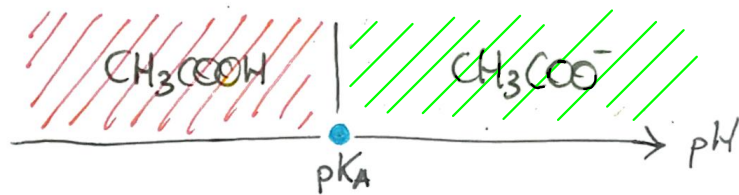


Diagramme de distribution de l'acide malonique (diacide)

