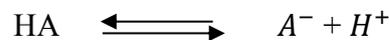


Rappel sur les Acides et les Bases

1. Définitions de la théorie de Brønsted - Lowry

En 1923, les deux chimistes J.N. Bronsted (Danemark) et J.M. Lowry (Angleterre) ont proposé simultanément une définition de la notion d'acide et de base, reposant sur les échanges de protons entre espèces.

- ✓ Un acide (noté HA) est un donneur de proton (s), c'est-à-dire une espèce susceptible de libérer (céder) un ou plusieurs proton H^+ :

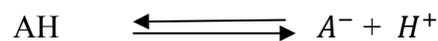


Une base (noté A^-) au contraire est une accepteuse de proton (s), donc une espèce susceptible de capter un ou plusieurs proton H^+ :



2. Couples acide-base en solution aqueuse

Lorsque l'espèce AH cède un proton, se forme une espèce basique, qui sera notée A^- un échange d'un proton entre l'acide AH et la base A^- selon la réaction suivante :

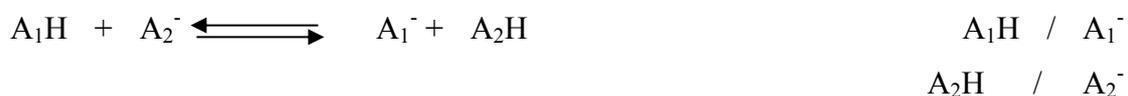


On dit alors que A^- est la base conjuguée de AH. Inversement, AH est l'acide conjugué de la base A^- . Le couple HA/A^- forme un couple **acide / base**.

Remarque: Certains éléments se comportent à la fois comme un acide et une base, on l'appelle amphotère. L'eau est amphotère. Elle joue le rôle de base dans le couple: H_3O^+ / H_2O et le rôle d'acide dans le couple: H_2O / OH^-

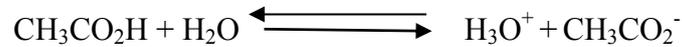
3. Equation de réaction acido-basique

Toute réaction acido-basique est un transfert de proton(s) mettant en jeu deux couples. Si un acide A_1H réagit avec une base A_2^- , L'équation s'écrira :



Exemple: l'acide éthanoïque réagit avec l'eau:
 $\text{CH}_3\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2^- ; \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

L'équation est donc:



4. Définition

a/ pH d'une solution

L'acidité d'une solution au sens de Brønsted est liée à la concentration en ions H_3O^+ . On évalue l'acidité d'une solution en utilisant le pH (pour « potentiel Hydrogène »), dont la définition a été proposée par Sorensen en 1909 :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{donc : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

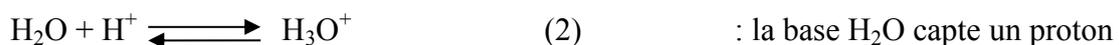
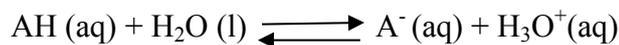
b/ Echelle de pH

une solution aqueuse neutre si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ alors $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$: $\text{pH} = 7$

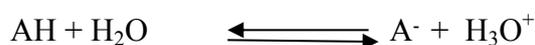
- Une solution est dite **acide** si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$: le $\text{pH} < 7$
- Une solution est dite **basique** si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$: le $\text{pH} > 7$
- Le **pH** d'une solution **aqueuse** est compris **entre 0 et 14**

c/ constante d'acidité K_a

On appelle constante d'acidité K_a du couple **acide/base** la constante d'équilibre de la réaction :



Réaction acido-basique entre AH et H_2O à partir de (1) + (2):



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

Plus la valeur de K_a sera élevée, plus l'équilibre acido-basique sera déplacé en sens direct (vers la formation des produits), et **plus l'acide sera fort**.

Par définition, un acide fort est totalement dissocié en solution ($K_a \gg 10^3$). On définit le pK_a du couple AH/A⁻ par la relation :

$$pK_a = -\log(K_a) \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

- ✓ Plus le K_a est élevé (pK_a petit) plus l'acide a la tendance de céder son proton à l'eau plus il est fortement ionisé.
- ✓ Plus le K_a est petit (pK_a grand) moins l'acide est ionisé en solution aqueuse.

L'expression de la constante d'équilibre K_a peut être modifiée afin de faire apparaître le pH :

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

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

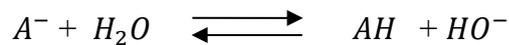
$$\Rightarrow pH = pK_a + \text{Log} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

- Si $pH = pK_a \Rightarrow [AH] = [A^-] \Rightarrow$ la concentration de l'acide et sa base conjuguée sont identiques.
- Si $pH > pK_a \Rightarrow [A^-] > [AH] \Rightarrow$ La base conjuguée est prédominante sur la forme acide.
- Si $pH < pK_a \Rightarrow [A^-] < [AH] \Rightarrow$ L'acide est prédominant sur la forme basique.

d/ Constante de basicité Kb



(1) + (2) : réaction acido-basique entre A^- et H_2O :



La constante thermodynamique d'équilibre K_b de cette réaction s'écrit:

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

On définit le pK_b du couple AH/A^- par la relation : $pK_b = -\log(K_b)$

On a aussi : $pOH = -\log [OH^-]$

L'expression de la constante d'équilibre K_a peut être modifiée afin de faire apparaître le pOH :

$$pOH = pK_b + \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

Les deux constantes sont liées par la relation:

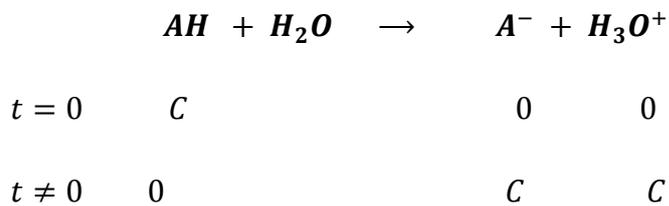
$$K_a \times K_b = K_e = 10^{-14}$$

$$pK_e = pH + pOH = 14$$

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

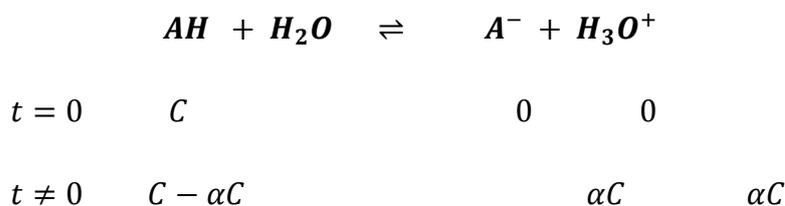
5. Comment calculer le pH

a- Acide fort :



$$pH = -\text{Log} [H_3O^+] = -\text{Log} C$$

b- Acide faible :



$$\alpha: \text{ le degré de dissociation} = \frac{[]_{\text{ionisé}}}{[]_{\text{départ}}}$$

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

D'après la conservation de charge :

$$[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

Puisque le milieu est acide donc $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

Donc :

$$[A^-] = [H_3O^+]$$

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

$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]}$$

D'après la conservation de masse :

$$C = [HA] = [HA]_{reagit} + [HA]_{restante}$$

$[HA]_{reagit}$ est négligeable

Donc :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a \times C \Rightarrow [H_3O^+] = (K_a \times C)^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+] = -\text{Log}(K_a \times C)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(-\text{Log} K_a - \text{Log} C)$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(p K_a - \text{Log} C)$$

c- Base forte :

La même chose qu'un acide fort

$$pOH = -\log C_b$$

$$\Rightarrow pH = 14 + \log C_b$$

d- Base faible :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b} \Rightarrow pOH = \frac{1}{2}(-\text{Log} K_b - \text{Log} C_b)$$

$$\Rightarrow pH = 14 - \frac{1}{2}(p K_b + \text{Log} C_b)$$

Et on a

$$p K_a + p K_b = 14 \Rightarrow p K_b = 14 - p K_a$$

$$\Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2} p K_a + \frac{1}{2} \text{Log} C_b$$

6. pH d'un mélange acido-basique :

Lorsqu'on a un mélange entre un acide et une base on obtient **un sel** (à la fin de l'expérience).

a- Si l'acide fort et la base forte donc :

- La base conjuguée de l'acide fort est **inactif**.
- L'acide conjugué de la base forte est **inactif**.

Donc le pH du mélange est **neutre pH = 7**.

b- Si l'acide fort et la base faible donc :

- La base conjuguée de l'acide fort est **inactif**.
- L'acide conjugué de la base faible est **un acide faible**.

Donc le pH du mélange (du sel) est **le pH d'un acide faible**.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \text{Log } C_a) \quad C_a = \frac{n_a}{V_T}$$

c- Si la base forte et l'acide faible donc :

- L'acide conjugué de la base forte est **inactif**.
- La base conjuguée de l'acide faible est **une base faible**.

Donc le pH du mélange (du sel) est **le pH d'une base faible**.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \text{Log } C_b \quad C_b = \frac{n_b}{V_T}$$

d- Si la base faible et l'acide faible donc :

Donc le pH du mélange (du sel) :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Dr. KAABI ILHEM