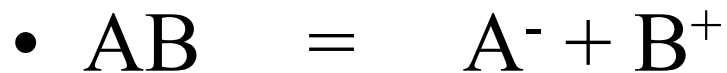


# Les équilibres ioniques

- Activités des ions : concentrations fictives qui vérifient les lois des équilibres dans tous les cas réels



$$K = \frac{(A^-)^* (B^+)}{(AB)} = \frac{\alpha[A^-]^* \alpha[B^+]}{\alpha[AB]}$$

- $\alpha$  dépend de la nature et de la concentration du milieu.

- $\alpha \rightarrow 1$  lorsque la dilution augmente.

- Dans les conditions idéales :  $K = \frac{[A^-]^* [B^+]}{[AB]}$

# Notions de Solutions

- soluté + un solvant.
- Si le soluté est sous forme ionique il s'agira d'un " Electrolyte ”
- $\text{NaCl}_{(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$
- Ces solutions sont conductrices du courant et le caractère dissociant du solvant  $\nearrow$  avec la cte dielectrique  $\epsilon$  du solvant.  $\epsilon$  est très grand pour l'eau.
- L'eau est à la fois un solvant dissociant et ionisant.

# Base et Acide

ARRHENWIS (1887)

Acides en solution aqueuse → présence  $H^+$

Bases en solution aqueuse → présence  $OH^-$

BRÖNSTED (1920)

Acides → Donneur de proton(s)

Bases → Accepteur de proton(s)

(Base)  $NH_3 + H^+ = NH_4^+$  (Acide)

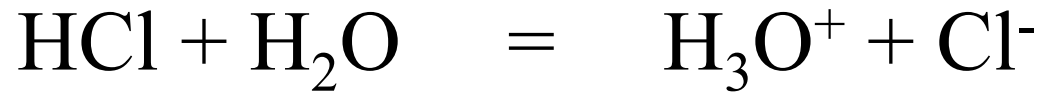
•  $H_2O + HCl = H_3O^+, Cl^-$

• L'eau se comporte à la fois comme "Base et Acide" <sub>3</sub>

# LEWIS (1923)

- Acide : substance présentant une lacune électronique  
→ Accepteur d' $e^-$
- ex :  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  etc C'est un " ELECTROPHILE "
- Base : entité possédant un ou plusieurs doublets d' $e^-$  libres
- ex :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , etc...
- C'est un donneur d' $e^-$  : c'est un " NUCLEOPHILE "
- Dans le cas particulier des solutions aqueuses, on considérera les solutions d'acides ou de bases au sens de BRÖNSTED

# Acides et bases conjuguées

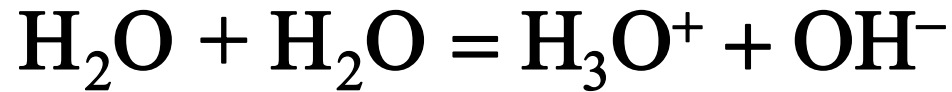


(Acide) (Base)      (Acide) (Base)

On dit que l'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  forment un couple Acide - Base conjuguée. Il en est de même pour  $\text{HCl} / \text{Cl}^-$

soit : **Acide(1)+Base(2) = Base(1)+Acide(2)**

# Autoprotolyse de l'eau

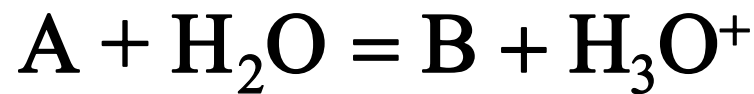


L'eau est à la fois un acide et une base

- Cette réaction particulière est appelée **équilibre d'autoprotolyse de l'eau**.
- Sa constante d'équilibre vaut  $10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$  ; **par convention elle est notée  $K_e$**  On aura donc à  $25^\circ\text{C}$   
 $\text{p}K_e = 14$

- A l'état d'équilibre, on aura
  - $K_e = (a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}) / a_{\text{H}_2\text{O}}^2$
- soit
  - $K_e \approx [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  à 298K
- il y a formation de la même quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que d'ions  $\text{OH}^-$  et donc que l'équation ci-dessus devient :
  - $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

- Si on introduit un acide **A** appartenant au couple acide base A/B
- dans l'eau, il se produit une réaction acido-basique avec la base  $\text{H}_2\text{O}$  appartenant au couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  soit :



- A réaction est notée la **constante d'acidité  $K_a$** .  
Les  $K_a$  permettent de comparer les acides entre eux et les bases entre elles. les chimistes utilisent la notation  $\text{p}K_a = -\log(K_a)$ .

- De même, si l'on introduit une base **B** appartenant au couple acide – base **A / B** dans l'eau, il se produit une réaction acido-basique avec l'acide **H<sub>2</sub>O** appartenant au couple **H<sub>2</sub>O / OH<sup>-</sup>** soit
  - $B + H_2O = A + OH^-$
- La constante d'équilibre de cette réaction est appelée la **constante de basicité** notée  $K_b$ .
- $K_b$  est lié à  $K_e$  par la relation  $K_e = K_a \cdot K_b$ 
  - $pK_e = pK_a + pK_b = 14$  à  $25^\circ C$  .

# Force des acides et des bases

Un acide est d'autant plus fort que  $K_a$  est GRAND  
ou son  $pK_a = -\log K_a$  PETIT

- Plus un acide est fort et plus sa base conjuguée est faible et inversement

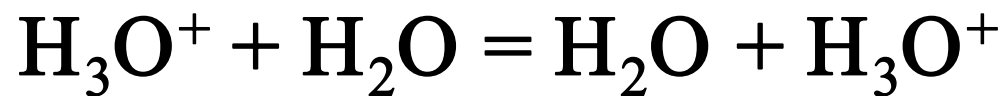
ex :

- $\text{HCl} / \text{Cl}^-$   $pK_a = -7$
- $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  *non aq.*  $pK_a = -1,7$
- $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$   $pK_a = 4,75$

# Ajout d'un acide dans l'eau

La réaction d'acidité d'un acide A appartenant au couple A / B est  $A + H_2O = B + H_3O^+$

La réaction d'acidité de l'acide  $H_3O^+$  appartenant au couple  $H_3O^+ / H_2O$  sera donc :



Cette réaction d'acidité a une constante d'acidité égale à 1.

on a pour l'acide  $H_3O^+$   $Q = K_a = 1$  ou encore  $pK_a = 0$

# Force des acides

- Un acide A appartenant à un couple acide-base de pKa négatif sera donc totalement transformé en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  : on dit qu'il s'agit alors d'un acide fort.
- Un acide A appartenant à un couple acide-base de pKa positif ne sera que partiellement transformé en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  : on dit qu'il s'agit alors d'un acide faible.

# Conséquences

**Un acide fort A est totalement dissocié.**

la base conjuguée **B** d'un acide fort **A** est inerte c'est une base " nulle "

**Un acide faible A est partiellement dissocié.**

la base conjuguée **B** d'un acide faible **A** est une base faible.

**aucun acide plus fort que  $\text{H}_3\text{O}^+$  n'existe en solution**

# Bases fortes et faibles

Une base B appartenant à un couple acide-base de  $pK_a$  supérieur à 14 sera donc totalement transformée en ions  $\text{OH}^-$  : on dit qu'il s'agit alors d'une **base forte**.

Une base B appartenant à un couple acide-base de  $pK_a$  positif ne sera que partiellement transformé en ions  $\text{OH}^-$  : on dit qu'il s'agit alors d'une **base faible**.

# Conséquences

une **base forte** est totalement dissociée.

l'acide conjugué d'une base forte est inerte (acide "nul")

une **base faible** est partiellement dissociée.

l'acide conjugué d'une base faible est un acide faible

**aucune base plus forte que  $\text{OH}^-$  n'existe en solution dans l'eau.**

# Définition du pH

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\text{ou } a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] / c^\circ \text{ avec } c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

A 25°C, une solution acide aura un pH inférieur 7 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et une solution basique un pH supérieur à 7 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

le pH peut varier de valeurs légèrement négatives à des valeurs légèrement supérieures à 14 .

# Définition

On dira qu'une solution aqueuse est :

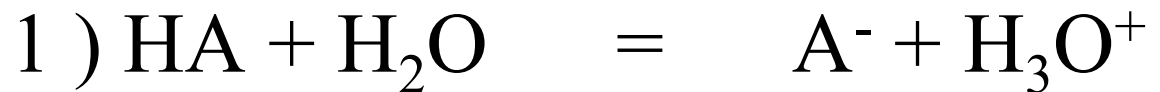
Acide si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$        $\text{pH} < 7$

Basique si  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$        $\text{pH} > 7$

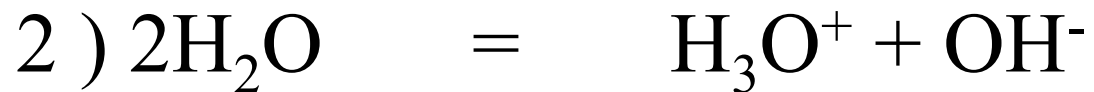
Neutre si  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$        $\text{pH} = 7$

# Calculs de pH, acides forts

Il s'agit de déterminer  $[H_3O^+]$  dans une solution aqueuse de concentration  $C$ , provenant à la fois de la dissociation de l'acide.



et de l'eau



Nous avons trois espèces ioniques en présence :



# Relations entre concentrations

1 )  $[H_3O^+] [OH^-] = K_e$  (éq. 2 )

2 )  $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$  Electroneutralité

3 )  $C = [HA] \cong [A^-]$  Conservation des Masses

$[OH^-] = [H_3O^+] - C$  (Electroneutr. + C.M.)

soit  $[H_3O^+] ([H_3O^+] - C) = K_e$  (éq. 1)

$[H_3O^+]^2 - C[H_3O^+] - K_e = 0$

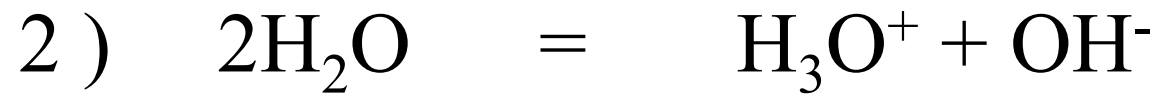
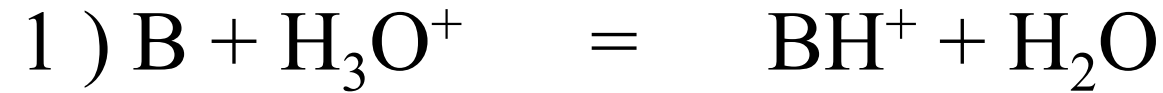
$$[H_3O^+] = \frac{C \pm \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

Pour des solutions où  $C > 10^{-5}$  M, on peut négliger  $K_e$  devant  $C$

$[H_3O^+] \cong 2C/2 = C$

**pH = -log C : acides forts**

# Bases fortes



on a :1)  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$

$$2) \quad [\text{B}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$3) \quad [\text{B}^+] \cong [\text{BOH}] = C$$

soit  $[\text{H}_3\text{O}^+](C + [\text{H}_3\text{O}^+]) = K_e$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

~Tous les  $\text{OH}^-$  proviennent de la base (forte)

soit  $[\text{OH}^-] \cong C \quad \Rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] * C = K_e$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/C$$

$$\underline{\text{pH} = 14 + \log C}$$

# Acides Faibles

- $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$
- $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$
- $K_e = [H_3O^+] * [OH^-]$  et  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$
- $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \rightarrow [A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$
- $[AH] = C - [A^-] = C - [H_3O^+] + [OH^-]$  soit
- $[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - K_eK_aC[H_3O^+] - K_eK_a = 0$
- **équation du 3<sup>ème</sup> degré**

# Acide faibles : 1ère approximation

- La solution est assez acide pour négliger  $[\text{OH}^-]$  vis à vis de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$
- soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{A}^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+]$
- et donc  $[\text{AH}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+]$  d'où

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{soit}$$

- $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C = 0$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}$$

# Acides faibles : 2ème approximation

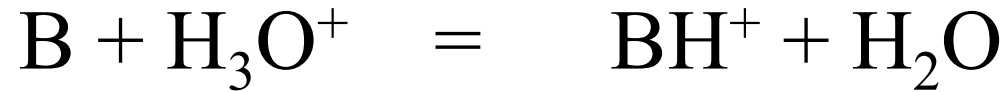
Si on a un acide faible la dissociation est faible et

$$C - [\text{H}_3\text{O}^+] \cong C$$

$$\text{soit } K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / C \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C^{1/2}$$

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

# Bases faibles



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

$$K_a =$$

$$\frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

$$[OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+] \Rightarrow [BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$[B] = C - [BH^+] \Rightarrow [B] = C - [OH^-] + [H_3O^+]$$

Nous retrouvons une équation du 3ème degré

**1ère approximation :**  $[OH^-] - [H_3O^+] \cong [OH^-]$

soit  $C[H_3O^+]^2 - K_e[H_3O^+] - K_eK_a = 0$

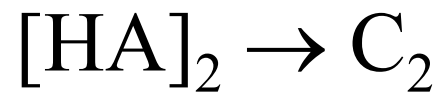
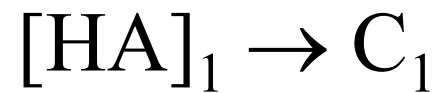
# Bases faibles

- $[H_3O^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 - 4K_eK_aC}}{2C}$
- 2ème approximation : si base faible, peu dissociée  
et  $C - [OH^-] \cong C$
- $K_a = \frac{C[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{C[H_3O^+]^2}{K_e}$
- $[H_3O^+] = (K_eK_a / C)^{1/2}$
- $pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C)$
- $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C)$

# mélange de deux acides

Il suffit de déterminer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  qui est en général dépendant de la force des deux acides.

1er cas de 2 acides forts



$$\text{pH} = -\log (\text{C}_1 + \text{C}_2)$$

# 2ème cas d'1 Ac. Fort et d'1 Ac. faible

- si  $K_a$  est petit, il suffira de déterminer  $[H_3O^+]$  provenant de l'acide fort :
- $pH \cong -\log C_{\text{FORT}}$

## 3ème cas de 2 acides faibles

Retrouver toutes les équations nécessaires pour calculer  $[\text{H}_3\text{O}^+]$

a)  $K_1 \gg K_2$  si  $C_1 \neq C_2$  on a

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong K_1 C_1$$

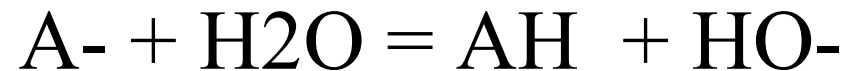
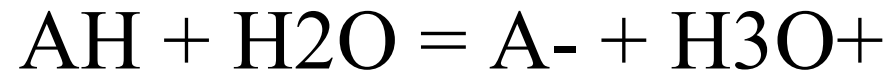
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 - \log C_1)$$

b)  $K_1 \neq K_2$   $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong (K_1 C_1 + K_2 C_2)^{1/2}$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log (K_1 C_1 + K_2 C_2)$$

# Mélange acide / base conjuguée

Mélange d'un acide [HA] et de sa base conjuguée [A-]



Approximation : on admet que [HA] = Ca et [A-] = Cb

on écrit Ka de la réaction  $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[A]} \quad [H_3O^+] = K_a \cdot C_a / C_b$$

$$\underline{\text{pH} = \text{pKa} + \log C_b / C_a}$$

# Application : « effet tampon »

- Principe : solution d'un mélange acide faible / base conjuguée (comme précédemment)
- Si ajout d'un acide ou d'un base dans cette solution :
  - l'acidité est compensée par la base
  - la basicité compensée par l'acide
- le rapport  $[AH]/[A]$  varie, mais le pH dépend de son log...
- Par dilution,  $[AH]/[A]$  ne varie pas :  $pH = cste$

# Effet tampon

- Critère d'une solution tampon : ajout d' $1 \cdot 10^{-3}$  mole d'acide, provoque une variation de pH de 0,01.
- Il existe des solutions tampons de différents pH selon le rapport  $[AH]/[A]$

# Mélange A/B // A/B'

- Exemple mélange de deux acides faibles :
  - comprend aussi les bases conjuguées.
- Cas où les concentrations sont identiques:
  - $A^- + H_2O = AH + OH^-$
  - $BH^+ + H_2O = B + H_3O^+$
  - Conservation de la matière, électroneutralité et  $K_e$  : Eq. du 4<sup>ième</sup> degré...

# Mélange A/B // A/B'

- Si concentration  $\sim$ faible ( $10^{-5}$  mol/L $^{-1}$ )
  - Electroneutr :  $[BH^+] = [A^-]$
  - qu'on remplace dans conservation de la matière ( $[AH] + [A^-] = C$  et  $[BH^+] + [B] = C$ )  
 $-[A^-] + [B] = C$  et  $[B] = [AH]$
- En écrivant  $K_a \cdot K_a'$  on trouve à la fin :
- $[H_3O^+]^2 = K_a K_a'$  : **pH = 1/2 (pKa + pKa')**
- **penser à vérifier les approximations !!!**

# Neutralisation acide - base

- Mélange d'un acide fort et d'une base forte
  - si quantités égales = pH final = 7 (évident !!)
    - ex : HCl et NaOH
      - $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \underline{\text{H}}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
      - $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \underline{\text{OH}}^- + \text{H}_2\text{O}$
- mélange acide **F** / base *f*: pH final = Acide (<7)
- mélange acide *f*/ base **F** : pH final = Basique (>7)

# Neutralisation A/B

- Acide + Base = Sel + Eau  
–  $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Les sels sont des composés qui libèrent des ions différents de  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  en solution aqueuse.  
(exemple: Cl dans  $\text{NaCl}$  ou Ca dans  $\text{CaCO}_3$ )

# Les antiacides

- L'effet des antiacides se manifeste sur le surplus d'acidité dans l'estomac.
  - Suc gastrique = pH 1 à 2 (dû à HCl)
    - Les antiacides doivent être légèrement basiques pour empêcher la neutralisation totale du contenu gastrique.
- les hydroxydes de magnésium et d'aluminium forment une couche gélatineuse qui se dépose sur la muqueuse gastro-intestinale et la protègent de l'acidité

**Alka-Seltzer** = bicarbonate de sodium,  $\text{NaHCO}_3$ .

inconvenient = dégagement de gaz carbonique dans l'organisme.

**Bicarbonate de sodium**  $\text{NaHCO}_3$ . = sel à caractère basique de Brönsted .



**Eno ou Sel Eno** : acide citrique  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{COOOH}$  (acide faible) et de son sel, le citrate de sodium,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  = effet tampon.

**Lait de magnésie** :  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

**Pepto-Bismol** : carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  + Bi

**Roloids**  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$