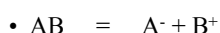


Les équilibres ioniques

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



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

- α dépend de la nature et de la concentration du milieu.
- $\alpha \rightarrow 1$ lorsque la dilution augmente.
- Dans les conditions idéales : $K = \frac{[A^-] \cdot [B^+]}{[AB]}$

1

Notions de Solutions

- soluté + un solvant.
- Si le soluté est sous forme ionique il s'agira d'un " Electrolyte "
- $NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{aq} + Cl^-_{aq}$
- Ces solutions sont conductrices du courant et le caractère dissociant du solvant \nearrow avec la cte dielectrique ϵ du solvant. ϵ est très grand pour l'eau.
- L'eau est à la fois un solvant dissociant et ionisant.

2

Base et Acide

ARRHENWIS (1887)

Acides en solution aqueuse \rightarrow présence H^+

Bases en solution aqueuse \rightarrow présence OH^-

BRÖNSTED (1920)

Acides \rightarrow Donneur de proton(s)

Bases \rightarrow 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"

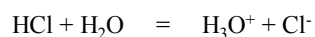
3

LEWIS (1923)

- Acide : substance présentant une lacune électronique \rightarrow Accepteur d' e^-
- ex : BF_3, H_3O^+ etc C'est un " ELECTROPHILE "
- Base : entité possédant un ou plusieurs doublets d' e^- libres
- ex : $OH^-, NH_3, etc...$
- 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

4

Acides et bases conjuguées



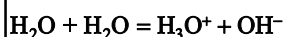
(Acide) (Base) (Acide) (Base)

On dit que l'ion hydronium H_3O^+ et l'eau H_2O forment un couple Acide - Base conjuguée. Il en est de même pour HCl / Cl^-

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

5

Autoprotolyse de l'eau



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

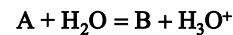
- Cette réaction particulière est appelée **équilibre d'autoprotolyse de l'eau**.
- Sa constante d'équilibre vaut 10^{-14} à $25^\circ C$; **par convention elle est notée K_e** On aura donc à $25^\circ C$ **$pK_e = 14$**

6

- A l'état d'équilibre, on aura
 - $K_e = (a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}) / a_{H_2O}^2$
- soit
 - $K_e \approx [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$ à 298K
- il y a formation de la même quantité d'ions H_3O^+ que d'ions OH^- et donc que l'équation ci-dessus devient :
 - $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

7

- 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 H_2O appartenant au couple H_3O^+ / H_2O 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 $pK_a = -\log(K_a)$.

8

- 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_2O appartenant au couple H_2O / OH^- 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°C .

9

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 :

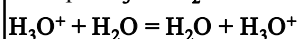
- | | |
|---------------------------|---------------|
| • HCl / Cl^- | $pK_a = -7$ |
| • H_3O^+ / H_2O non aq. | $pK_a = -1,7$ |
| • CH_3COOH / CH_3COO^- | $pK_a = 4,75$ |

10

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 $pK_a = 0$

11

Force des acides

- Un acide A appartenant à un couple acide-base de pK_a négatif sera donc totalement transformé en ions H_3O^+ : on dit qu'il s'agit alors d'un acide fort.
- Un acide A appartenant à un couple acide-base de pK_a positif ne sera que partiellement transformé en ions H_3O^+ : on dit qu'il s'agit alors d'un acide faible.

12

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 H_3O^+ n'existe en solution

13

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 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 OH^- : on dit qu'il s'agit alors d'une **base faible**.

14

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 OH^- n'existe en solution dans l'eau.

15

Définition du pH

$pH = -\log a_{H_3O^+}$
ou $a_{H_3O^+} = [H_3O^+] / c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

A $25^\circ C$, une solution acide aura un pH inférieur 7 ($[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) et une solution basique un pH supérieur à 7 ($[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$).

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

16

Définition

On dira qu'une solution aqueuse est :

Acide si $[H_3O^+] > 10^{-7}$	$pH < 7$
Basique si $[H_3O^+] < 10^{-7}$	$pH > 7$
Neutre si $[H_3O^+] = 10^{-7}$	$pH = 7$

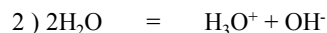
17

Calculs de pH, acides forts

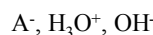
Il s'agit de déterminer $[H_3O^+]$ dans une solution aqueuse de concentration C, provenant à la fois de la dissociation de l'acide.



et de l'eau



Nous avons trois espèces ioniques en présence :



18

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** 19

Bases fortes

1) $B + H_3O^+ = BH^+ + H_2O$

2) $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$

on a : 1) $[H_3O^+][OH^-] = K_e$

2) $[B^-] + [H_3O^+] = [OH^-]$

3) $[B^-] \cong [BOH] = C$

soit $[H_3O^+](C + [H_3O^+]) = K_e$

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

~Tous les OH^- proviennent de la base (forte)

soit $[OH^-] \cong C \Rightarrow [H_3O^+] * C = K_e$

$[H_3O^+] = K_e/C$ **pH = 14 + log C** 20

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^{ème} degré**

21

Acide faibles : 1ère approximation

- La solution est assez acide pour négliger $[OH^-]$ vis à vis de $[H_3O^+]$
- soit $[H_3O^+] - [OH^-] = [A^-] \cong [H_3O^+]$
- et donc $[AH] = C - [H_3O^+]$ d'où

$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$ soit

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

$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2}$

22

Acides faibles : 2ème approximation

Si on a un acide faible la dissociation est faible et $C - [H_3O^+] \cong C$

soit $K_a = [H_3O^+]^2 / C \rightarrow [H_3O^+] = K_a C^{1/2}$

pH = 1/2 (pKa - log C)

23

Bases faibles

$B + H_3O^+ = BH^+ + H_2O$

$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$

$K_e = [H_3O^+][OH^-]$ $K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$

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

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

Nous retrouvons une équation du 3ème degré

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

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

24

Bases faibles

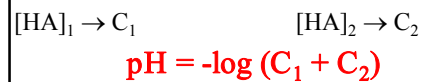
- $[H_3O^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 - 4K_eK_aC}}{2C}$
- **2ème approximation** : si base faible, peu dissociée et $C - [OH^-] \cong C$
- $K_a = \frac{c[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{c[H_3O^+]}{K_e}$
- $[H_3O^+] = (K_eK_a / C)^{1/2}$
- $pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C)$
- **$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a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

25

mélange de deux acides

Il suffit de déterminer $[H_3O^+]$ qui est en général dépendant de la force des deux acides.

1er cas de 2 acides forts



26

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 :
- **$pH \cong -\log C_{\text{FORT}}$**

27

3ème cas de 2 acides faibles

Retrouver toutes les équations nécessaires pour calculer $[H_3O^+]$

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

$$[H_3O^+] \cong K_1 C_1$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 - \log C_1)$$

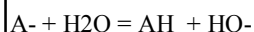
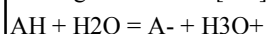
b) $K_1 \neq K_2$ $[H_3O^+] \cong (K_1 C_1 + K_2 C_2)^{1/2}$

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

28

Mélange acide / base conjuguée

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



Approximation : on admet que $[HA] = C_a$ et $[A^-] = C_b$

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

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

$$pH = pK_a + \log C_b / C_a$$

29

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 : $pH = cste$

30

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 $[AH]/[A]$

31

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^{ème} degré...

32

Mélange A/B // A/B'

- Si concentration ~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 !!!**

33

Neutralisation acide - base

- Mélange d'un acide fort et d'une base forte
 - si quantités égales = **pH final = 7** (évident !!)
 - ex : HCl et NaOH
 - $HCl + H_2O = H^+ + Cl^- + H_2O$
 - $NaOH + H_2O = Na^+ + OH^- + H_2O$
- mélange acide **F** / base **f** : pH final = Acide (<7)
- mélange acide **f** / base **F** : pH final = Basique (>7)

34

Neutralisation A/B

- Acide + Base = Sel + Eau
 - $HCl + NaOH = Na^+ + Cl^- + H_2O$
- Les **sels** sont des composés qui libèrent des ions différents de H^+ et OH^- en solution aqueuse. (exemple: Cl dans NaCl ou Ca dans $CaCO_3$)

35

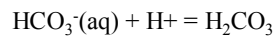
Les antiacides

- 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

36

Alka-Seltzer = bicarbonate de sodium, NaHCO_3 .
inconvenient = dégagement de gaz carbonique dans l'organisme.

Bicarbonate de sodium NaHCO_3 . = sel à caractère basique de Brønsted .



Eno ou **Sel Eno** : acide citrique $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5\text{COOH}$ (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 CaCO_3 + Bi

Roloids CaCO_3 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$

37