

Réactions acide-base

I Définitions

1 - Acide et base $\underbrace{AH}_{\text{acide}} = \underbrace{A^-}_{\text{base}} + H^+$
couple,
ampholyte, polyacide, ...

2 - Écriture de réactions acide-base

Entre deux couples $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$

3 - Le pH

$pH = -\log[H^+] = -\log[H_3O^+]$

4 - Autoprotolyse de l'eau

$2H_2O = H_3O^+ + HO^- \quad K_e = 10^{-14}, \quad pK_e = -\log K_e = 14$

II Forces des acides et des bases

1 - Ajout d'un acide dans l'eau

a/ Acide fort : réaction totale avec l'eau
b/ Acide faible : réaction non totale $\rightarrow K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$
 $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$
c/ K_A et pK_a des couples de l'eau
 $pK_a = -\log K_A$

2 - Ajout d'une base dans l'eau

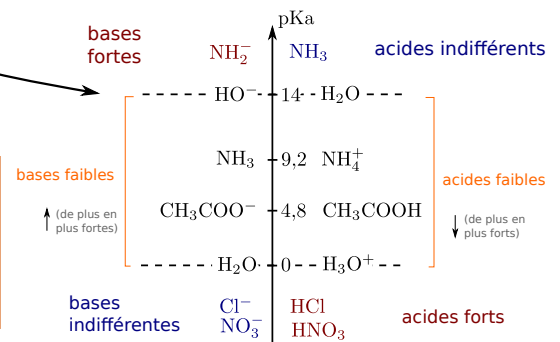
a/ Base forte : réaction totale avec l'eau
b/ Base faible : réaction non totale
 $A^- + H_2O = AH + HO^-$

3 - Relation de Henderson

$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$

4 - Constante d'une réaction acide-base et règle du gamma

a/ Constante d'équilibre de $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$
b/ Règle du gamma
c/ Réaction prépondérante \rightarrow
- entourer les couples ; faire le plus grand gamma



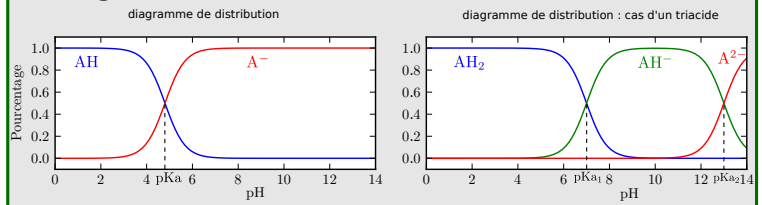
III Distribution des espèces selon le pH

1 - Diagramme de prédominance

a/ Principe

la forme acide prédomine $[AH] > [A^-]$ la forme basique prédomine $[A^-] > [AH]$
b/ Superposition de diagrammes

2 - Diagramme de distribution



Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Quelle est la définition du pH ?
- ₂ Qu'est ce qu'un ampholyte ? Donner un exemple.
- ₃ Comment s'écrit la réaction d'autoprotolyse de l'eau ? Que vaut sa constante d'équilibre et comment s'appelle-t-elle ?
- ₄ Quelles sont les formules chimiques des espèces suivantes : acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide éthanoïque (ou acétique), soude, ion hydrogencarbonate, ions hydroxyde, ammoniac.
Pour les acides, il faut connaître la nature forte ou faible.
Quels sont les couples acide-base où l'eau intervient ? Quel est le pKa associé ?

_____ (cours : II)

- ₅ Qu'elle est la propriété caractéristique d'un acide fort ? d'une base forte ?
- ₆ Pour un couple acide base AH/A^- , écrire la demi-équation associée. Savoir que la base est du côté du H^+ . Comment est reliée la constante d'acidité K_A aux différentes concentrations à l'équilibre ? Comment est défini le pKa ?

Ce qu'il faut savoir faire

- _____ (cours : I)
- ₇ Identifier une réaction acide-base (échange de H^+).
- ₈ Savoir écrire la réaction acide-base entre deux couples. → **EC1**
- _____ (cours : II)
- ₉ Savoir démontrer rapidement la relation de Henderson $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$.
- ₁₀ Savoir exprimer la constante d'équilibre d'une réaction entre deux couples en fonction des pK_a .
- ₁₁ Construire une échelle de pK_a , et utiliser la règle du gamma pour déterminer la réaction prépondérante. → **EC4**
- ₁₂ Déterminer la composition finale d'un système. → **EC2, EC3, EC4**
- _____ (cours : III)
- ₁₃ Savoir construire et exploiter un diagramme de prédominance (gradué en pH), incluant des cas de superposition de deux diagrammes.
- ₁₄ Savoir exploiter un diagramme de distribution. → **EC5**

Exercices de cours

Exercice C1 – Écrire des réactions acide-base

- 1 - Écrire la réaction acidobasique entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque.
- 2 - Faire de même entre l'acide phosphorique et l'ion hydrogénocarbonate.
- 3 - Puis entre l'acide sulfurique et l'eau.

On donne les formules suivantes, qui correspondent dans le désordre aux espèces citées dans les questions 1 à 3 : H_2SO_4 , CH_3COOH , H_2O , H_3PO_4 , NH_3 , HCO_3^- .

Correction :

- 1 - Couple 1 : CH_3COOH/CH_3COO^- , demi-équation : $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$.
Couple 2 : NH_4^+/NH_3 , demi-équation : $NH_4^+ = NH_3 + H^+$, soit écrite dans l'autre sens : $NH_3 + H^+ = NH_4^+$.
On fait la première plus la troisième :
$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+.$$
- 2 - Couple 1 : $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, demi-équation : $H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$.
Couple 2 : H_2CO_3/HCO_3^- , demi-équation : $H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$, soit écrite dans l'autre sens : $HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$.
On fait la première plus la troisième :
$$H_3PO_4 + HCO_3^- = H_2PO_4^- + H_2CO_3.$$
- 3 - Couple 1 : H_2SO_4/HSO_4^- ; demi-équation : $H_2SO_4 = HSO_4^- + H^+$.
Couple 2 : H_3O^+/H_2O ; demi-équation : $H_3O^+ = H_2O + H^+$, soit écrite dans l'autre sens : $H_2O + H^+ = H_3O^+$.
On fait la première plus la troisième :
$$H_2SO_4 + H_2O = HSO_4^- + H_3O^+.$$

Exercice C2 – Introduction d'un acide fort dans l'eau

1 - L'acide chlorhydrique est-il un acide fort ou faible ? Donner sa formule chimique, et celle de sa base conjuguée.

On considère 10 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Cette concentration est en réalité la *concentration en soluté apporté* (le soluté étant HCl) : on prépare cette solution en introduisant $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de HCl par litre d'eau. Après cette introduction il y a réaction entre HCl et l'eau : les HCl sont consommés, produisant H_3O^+ , ce qui acidifie la solution et fixe le pH.

2 - Écrire l'équation de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau. Que peut-on dire de cette réaction étant donnée la nature de l'acide chlorhydrique ?

3 - Déterminer le pH dans l'état final.

Correction :

1 - L'acide chlorhydrique est un acide fort. Il s'agit de HCl. Base conjuguée : Cl^- .

2 - $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. L'acide est fort, donc la réaction est quasi totale.

3 - Tableau d'avancement en concentration (souvent plus pratique en solution aqueuse) :

	HCl	+	H ₂ O	=	H ₃ O ⁺	+	Cl ⁻
E.I.	c_0		excès		$\simeq 0$		0
x	$c_0 - x$		excès		x		x
E.F.	$\simeq 0$		excès		c_0		c_0

Première ligne : il s'agit d'eau pure donc de pH neutre, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ est négligeable (d'où le $\simeq 0$).

Dernière ligne : on a utilisé le fait que la réaction est quasi-totale, donc il ne reste que des traces de HCl.

On a donc dans l'état final $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log c_0 = 3$.

Exercice C3 – Introduction d'un acide faible dans l'eau

On donne la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $K_A = 10^{-4,8}$.

On considère 10 mL d'une fiole d'acide éthanóique CH_3COOH sur laquelle il est indiqué "concentration $c_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ". Cette concentration est en fait la *concentration en soluté apporté* (le soluté étant CH_3COOH) : il est possible de préparer cette solution en introduisant $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de CH_3COOH par litre d'eau. Après cette introduction il y a réaction entre CH_3COOH et l'eau : les CH_3COOH sont en partie consommés, produisant H_3O^+ , ce qui acidifie la solution et fixe le pH.

1 - Écrire l'équation de cette réaction. Donner la valeur de sa constante d'équilibre.

2 - CH_3COOH est-il un acide fort ou un acide faible ?

3 - Vu que $K^\circ \ll 1$, on peut supposer que la réaction est peu avancée à l'équilibre, et donc qu'à l'équilibre l'avancement $x_f \ll c_0$. Faire un tableau d'avancement, et utiliser la loi d'action des masses pour déterminer la valeur à l'équilibre de x_f , puis de $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et du pH.

Correction :

1 - On passe de $V_1 = 2 \text{ mL}$ à $8 + 2 = 10 \text{ mL}$, il s'agit donc d'une dilution $10/2 = 5$ fois.

La concentration est donc divisée par 5 et devient $c_0 = c_1/5 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

2 - Réaction avec l'eau : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Constante d'équilibre $K^\circ = K_A = 10^{-\text{p}K_A} = 10^{-4,8} = 1,6 \times 10^{-5}$.

3 - CH_3COOH est un acide faible. Mis dans l'eau il ne réagit pas complètement ($K^\circ \ll 1$).

4 - Tableau d'avancement en concentration (souvent plus pratique en solution aqueuse) :

	CH_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
E.I.	c_0		excès		0		$\simeq 0$
x	$c_0 - x$		excès		x		x
E.F. (équilibre)	$c_0 - x_{\text{éq}}$		excès		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Première ligne : il s'agit d'eau pure donc de pH neutre, donc $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ est négligeable (d'où le $\simeq 0$).

Dernière ligne : on a un état d'équilibre, donc la loi d'action des masses s'applique :

$$K^\circ = Q_{r,\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{c_0 - x_{\text{éq}}}$$

Or $K^\circ = K_A$, et la réaction étant peu avancée on fait l'approximation $c_0 - x_{\text{éq}} \simeq c_0$ (c'est-à-dire que CH_3COOH est très peu consommé). Donc on a

$$K_A = \frac{x_{\text{éq}}^2}{c_0}, \quad \text{d'où } x_{\text{éq}} = \sqrt{K_A c_0} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

puis $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x_{\text{éq}} = 8,74 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (ce qui est différent de la concentration apportée c_0),

et $\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log x_{\text{éq}} = -\log \sqrt{K_A c_0}$, soit :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log c_0) = 3,9.$$

Remarque : Si on ne fait pas l'approximation que $c_0 - x_f \simeq c_0$ au dénominateur de K° , alors on obtient $K^\circ = \frac{x_{\text{éq}}^2}{c_0 - x_{\text{éq}}}$, qu'il faut résoudre pour avoir

$$x_{\text{éq}} = \frac{-K^\circ + \sqrt{(K^\circ)^2 + 4K^\circ c_0}}{2} = 1,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

et donc $\text{pH} = -\log x_{\text{éq}} = 3,93$.

C'est très proche du pH de 3,9 obtenu ci-dessus avec l'approximation $c_0 - x_f \simeq c_0$ qui a simplifié les calculs.

Exercice C4 – Détermination d'un état final

On mélange un même volume V de deux solutions :

- la première contient de l'acide éthanoïque CH_3COOH en concentration en soluté apporté $2c_0$;
- la deuxième contient de l'ammoniac NH_3 en concentration en soluté apporté $6c_0$;

où $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

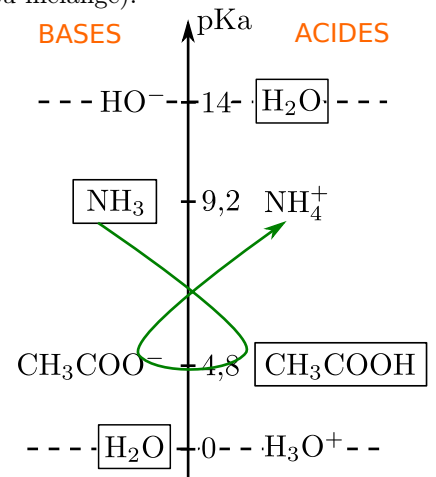
Données : $\text{pKa}_1(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{pKa}_2(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

- 1 - À l'aide d'une échelle de pKa, déterminer la réaction qui a lieu.
- 2 - Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Quelle approximation peut-on faire sur l'état final ?
- 3 - Déterminer les concentrations de toutes les espèces dans l'état final. Attention, il faut au préalable calculer les concentrations initiales des réactifs CH_3COOH et NH_3 (ils sont dilués car il y a eu mélange).
- 4 - Calculer le pH de la solution à l'équilibre.

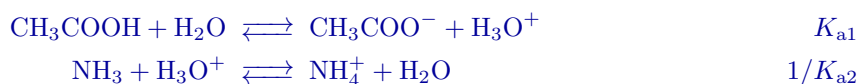
Correction :

- 1 - On place les couples sur l'échelle de pKa, et on entoure ceux qui sont présents au départ.

On trace le gamma le plus grand possible, qui est dans le sens direct. On a donc réaction entre CH_3COOH et NH_3 :



- 2 - Écrivons les deux demi-équations acide-base :



La réaction étudiée est la somme des deux équations ci-dessus, donc

$$K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2} = 10^{4,4} = 2,5 \times 10^4.$$

On constate $K^\circ > 10^3$ donc on peut supposer la transformation quasi-totale.

- 3 - Comme on mélange deux mêmes volumes, les concentrations initiales sont divisées par deux. D'où la première ligne du tableau ci-dessous.

	CH ₃ COOH	+	NH ₃	=	CH ₃ COO ⁻	+	NH ₄ ⁺
E.F.	c ₀		3c ₀		0		0
E.F. (équilibre)	c ₀ - x _{éq} ≈ 0		3c ₀ - x _{éq} = 2c ₀		x _{éq} = c ₀		x _{éq} = c ₀

On a déterminé x_{éq} en supposant la réaction quasi-totale et donc en cherchant le réactif limitant (celui épuisé en premier). Il s'agit de CH₃COOH, d'où c₀ - x_{éq} = 0, d'où x_{éq} = c₀, ce qui permet ensuite de compléter toute la dernière ligne, et répond à la question.

Remarque : On peut déterminer la concentration finale du réactif limitant CH₃COOH avec la loi d'action des masses (valable car l'état final est un état d'équilibre) : si on note [CH₃COOH]_{éq} = ε, alors :

$$K^\circ = \frac{c_0^2}{\varepsilon \times 2c_0} \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \frac{c_0}{2K^\circ} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

C'est bien négligeable (par rapport à c₀), d'où le ≈ 0 du tableau.

- 4 - On utilise la relation

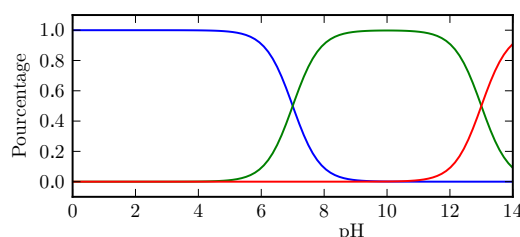
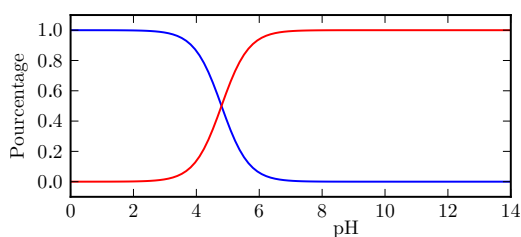
$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,2 + \log \frac{2c_0}{c_0}, \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH} = 9,5.}$$

Remarque : On peut aussi utiliser la relation ci-dessus avec le couple CH₃COOH/CH₃COO⁻, mais alors il faut avoir calculé [CH₃COOH] dans l'état final (cf remarque précédente). Mieux vaut donc utiliser l'autre couple.

Exercice C5 – Exploitation de diagrammes de distribution

On a tracé ci-dessous à gauche le diagramme de distribution du couple acide éthanoïque / ion éthanoate, et à droite celui de l'acide sulfhydrique H₂S (qui est un diacide).

- 1 - Diagramme de gauche : donner les formules chimiques des espèces de ce couple. Attribuer chaque courbe à une espèce. En déduire la valeur du pK_a du couple. En déduire le diagramme de prédominance de ce couple.
- 2 - Diagramme de droite : les espèces sont H₂S, HS⁻, S²⁻. Attribuer chaque courbe à une espèce. En déduire la valeur des pK_a des couples. En déduire le diagramme de prédominance de ce triacide.
- 3 - Toujours dans le cas du diagramme de droite, on considère une solution de pH = 6 telle que la concentration totale en espèces soufrées soit égale à c₀ = 2,0 × 10⁻³ mol/L. Déterminer les concentrations des différentes formes par lecture des courbes de distribution.

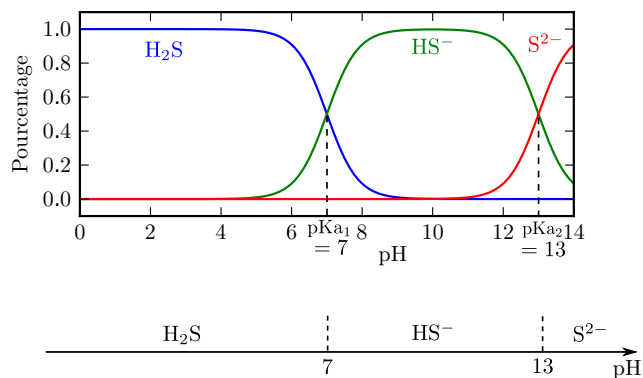
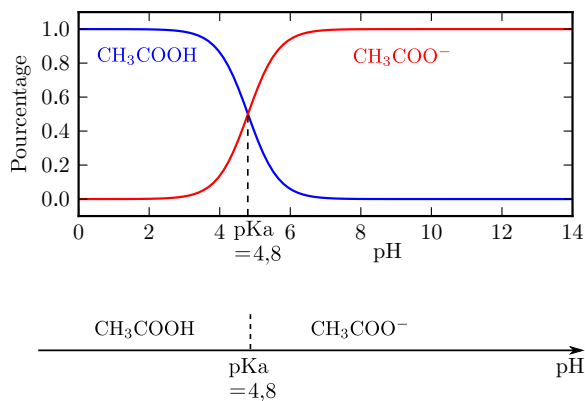


Correction :

- 1 - CH₃COOH/CH₃COO⁻. Cf figure ci-dessous.
- 2 - Cf figure ci-dessous.
- 3 - Pour pH = 6, on lit environ 0,1 pour HS⁻ et 0,9 pour H₂S.

$$\text{On a donc} \quad \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{c_0} = 0,9 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{HS}^-]}{c_0} = 0,1.$$

$$\text{D'où} \quad [\text{H}_2\text{S}] = 0,9c_0 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{et} \quad [\text{HS}^-] = 0,1c_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}.$$



Cours

Dans les chapitres 3 à 6, nous allons présenter trois types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse :

- ▶ les réactions acide/base (au sens de Brönsted), dans ce chapitre ;
- ▶ les réaction de précipitation dans le chapitre 4 (qui d'ailleurs sont souvent aussi des réactions acide-base) ;
- ▶ les réaction d'oxydoréduction dans le chapitre 5.

Enfin, ces réactions se rencontrent parfois simultanément dans un milieu donné. Le chapitre 6 introduira un outil, le diagramme potentiel-pH, qui permettra de les considérer toutes ensemble.

Concernant les réaction acide-base de ce chapitre :

- ▶ Elles sont toutes très rapides. On ne s'intéresse donc pas à la cinétique.
- ▶ Elles sont en solution aqueuse, sans présence de solide, elles ne sont donc jamais rigoureusement totales (il reste toujours, même si c'est en quantité infinitésimale, un peu du réactif limitant), mais peuvent éventuellement être **quasi-totales**.
- ▶ Pour alléger les notations on ne notera pas l'indice _(aq), il sera toujours sous-entendu (sauf pour H₂O où on sous entend H₂O_(l) car c'est le solvant).

I – Définitions

1 – Acide et base (au sens de Brönsted)

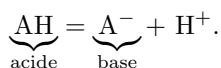
Acide et base – couple

- ▶ Un **acide** est une espèce chimique susceptible de **libérer** un proton H^+ .
- ▶ Une **base** est une espèce chimique susceptible de **capturer** un proton H^+ .

Deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par échange de proton H^+ forment un **couple acide-base**.

On dit qu'elles sont **conjuguées** l'une de l'autre.

On note souvent un couple AH/A^- , et on écrit la demi-équation associée :



(Attention, tous les couples ne s'écrivent pas ainsi : il y a des bases non chargées et des acides chargés.)

On voit bien ci-dessus que l'acide libère un H^+ et que la base en capte un.

Exemples :

★ Couple acide chlorhydrique / ion chlorure : HCl/Cl^- .



★ Couple acide éthanoïque / ion éthanoate : CH_3COOH/CH_3COO^- .



On l'appelle aussi acide acétique / ion acétate. L'acide acétique est ce qui compose le "vinaigre blanc".

★ Couple ion ammonium / ammoniacque : NH_4^+/NH_3 .



D'après le programme, les noms qui ne sont pas en italique dans le tableau page suivante sont à connaître, et il faut savoir donner la formule chimique associée.

Vocabulaire : dans le tableau ci-dessous page suivante, on remarque certaines particularités.

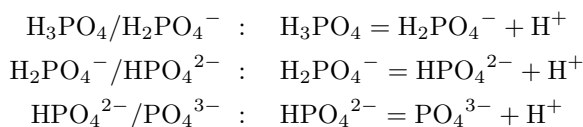
- ▶ Il y a des espèces chimiques qui sont à la fois acide dans un couple, et base dans un autre.

On les appelle des **ampholytes**, ou **espèces amphotères**.

Exemples : le plus célèbre est H_2O . On trouve également dans le tableau : HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , et HCO_3^- .

- ▶ Un **polyacide** est un acide capable de céder plusieurs protons.

Exemple : l'acide phosphorique H_3PO_4 . Regardons en effet les couples suivants :



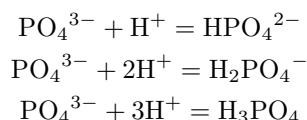
On peut sommer certaines demi-équations, et écrire directement que $H_3PO_4 = HPO_4^{2-} + 2H^+$ (il cède deux protons), ou encore que $H_3PO_4 = PO_4^{3-} + 3H^+$ (il cède trois protons).

On dit que l'acide phosphorique est un triacide.

Autres exemples de polyacide dans le tableau : l'acide sulfurique, et le dioxyde de carbone.

- ▶ Une **polybase** est une base capable de capter plusieurs protons.

Elle va de paire avec un polyacide. Par exemple l'ion phosphate PO_4^{3-} ci-dessus est une polybase, qui peut capter un, deux ou trois protons :



Noms	Couple
Acide chlorhydrique <i>Ion chlorure</i>	HCl/Cl ⁻
Acide nitrique <i>Ion nitrate</i>	HNO ₃ /NO ₃ ⁻
Acide sulfurique <i>Ion hydrogénosulfate</i>	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻
<i>Ion hydrogénosulfate</i> <i>Ion sulfate</i>	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻
Acide phosphorique <i>Ion dihydrogénophosphate</i>	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻
<i>Ion dihydrogénophosphate</i> <i>Ion hydrogénophosphate</i>	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻
<i>Ion hydrogénophosphate</i> <i>Ion phosphate</i>	HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻
Acide acétique (ou éthanoïque) Ion acétate (éthanoate)	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻
Ion oxonium Eau	H ₃ O ⁺ /H ₂ O
Eau Ion hydroxyde	H ₂ O/HO ⁻
<i>Dioxyde de carbone</i> Ion hydrogénécarbonate	CO ₂ /HCO ₃ ⁻
Ion hydrogénécarbonate <i>Ion carbonate</i>	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
Ion ammonium Ammoniaque	NH ₄ ⁺ /NH ₃

Remarque : Le couple avec le dioxyde de carbone est ici noté CO₂/HCO₃⁻. Il s'agit en réalité de CO₂ dissous dans l'eau, qui s'associe toujours avec une molécule d'eau. On peut donc aussi le noter H₂O, CO₂, ou bien H₂CO₃ (parfois appelé acide carbonique). Ceci permet de bien écrire la demi-équation :



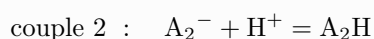
2 – Écriture de réactions acide-base

Les demi-équations $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$ sont symboliques. En réalité, le proton H^+ ne se promène jamais ainsi librement. Il faut donc toujours associer deux demi-équations pour obtenir une équation de réaction complète.

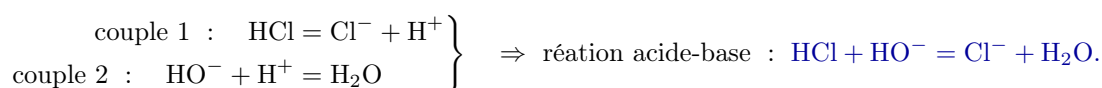
Réaction acide-base

Une réaction acide-base, ou acidobasique, est une réaction d'échange de proton H^+ de l'acide d'un couple vers la base d'un autre couple.

De façon générale on associe les demi-équation pour *éliminer les H^+* :



Exemple : Réaction entre l'acide chlorhydrique et l'ion hydroxyde :



On vérifiera bien que la réaction finale est équilibrée, (éléments et charges) et qu'il n'y a plus de H^+ .

→₁ Autres exemples : faire l'**EC1**.

3 – Le pH

Définition : pH (potentiel hydrogène)

Le pH d'une solution est défini par $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$.

C'est une grandeur sans dimension.

On a donc aussi $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ (en mol/L).

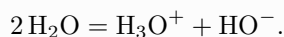
Remarques :

- ▶ H^+ n'existe pas tout seul, il s'associe avec l'eau : $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$.
On a donc toujours $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, et on peut utiliser indifféremment $[\text{H}^+]$ ou $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans toutes les équations.
- ▶ En toute rigueur la définition du pH est $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$, où a désigne l'activité (cf chapitre 2).
Pour des concentrations pas trop fortes (ce sera toujours notre cas), on a $a(\text{H}^+) = [\text{H}^+]/C^\circ$.
- ▶ Ainsi, $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{C^\circ}$ avec $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$ la concentration standard.
Ce qui est dans le log est bien, comme il se doit, sans dimension.
On peut omettre le C° , mais à condition **d'exprimer la concentration en mol/L**.
- ▶ Enfin, on parle de solution acide si $\text{pH} < 7$, neutre si $\text{pH} = 7$, et basique si $\text{pH} > 7$.

4 – Autoprotolyse de l'eau

Autoprotolyse de l'eau

- ▶ L'eau est un ampholyte : base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.
Ainsi l'eau du couple 1 peut réagir avec l'eau du couple 2. La somme des deux demi-équations donne :



On appelle cette réaction la **réaction d'autoprotolyse de l'eau**.

- ▶ Constante de réaction associée : K_e , qu'on appelle le **produit ionique de l'eau**.
Ne dépend que de T , et à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
On définit aussi $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ (à 25°C).
- ▶ La réaction d'autoprotolyse a toujours lieu en solution aqueuse et est toujours à l'équilibre. Or son quotient de réaction est $Q_r = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$. On a donc en permanence la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e.$$

On peut aussi l'écrire :

$$[\text{H}^+][\text{HO}^-] = K_e.$$

→₂ Une solution neutre est telle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$. Démontrer alors que son pH vaut bien 7.

On utilise $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, ce qui donne $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e}$.

On a donc $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \log K_e = \frac{1}{2} \text{p}K_e = 7$.

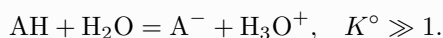
II – Force des acides et des bases

1 – Ajout d'un acide dans l'eau

a/ Acide fort

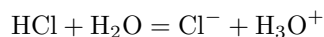
Définition : acide fort

Un acide fort est un acide AH pour lequel la réaction avec l'eau (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) est **quasi-totale** :



Conséquences :

- ▶ Un tel acide est totalement dissocié par l'eau. Il n'est donc pas présent dans la solution.
Par exemple HCl est un acide fort. Si on introduit 2 mol de HCl dans l'eau, alors la réaction



consomme entièrement HCl pour produire H_3O^+ et donc diminuer le pH.

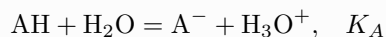
- ▶ Ainsi tous les acides forts se comportent de la même façon : ils sont complètement dissociés.
Par exemple introduire 2 mol de HCl ou de HNO_3 (tous deux acides forts) produit la même quantité de matière de H_3O^+ (2 mol), et mène au même pH.
- ▶ La base conjuguée d'un acide fort est dite **indifférente**, car le comportement de l'acide n'en dépend pas, et car elle ne réagit pas avec l'eau.
Par exemple la base conjuguée de HCl est Cl^- , qui ne réagit pas avec l'eau pour former HCl puisque c'est l'inverse qui se produit.

↪₃ Exemple de détermination du pH à l'équilibre : faire l'**EC2**.

b/ Acide faible

Définition : acide faible et constante d'acidité

Un acide faible est un acide AH qui n'est pas fort. Ainsi sa réaction avec l'eau (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) n'est que **partielle** :



On note K_A (constante d'acidité) la constante de réaction associée, et on note $\text{p}K_A = -\log K_A$.

À l'équilibre on a donc
$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$
.

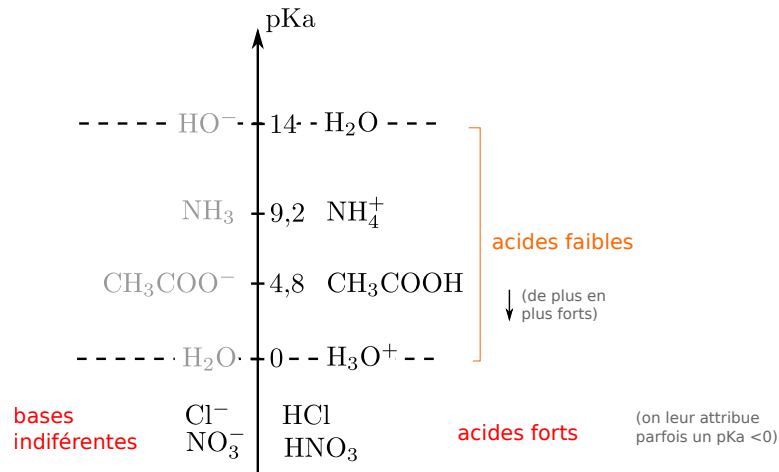
Les valeurs de K_A sont tabulées pour chaque couple acide/base.

Remarque : comme $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+]$, on a aussi $K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$ associée à $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$.

Conséquences :

- ▶ Un tel acide n'est pas totalement dissocié par l'eau : il en reste donc présent en solution.
Par exemple CH_3COOH est un acide faible. Si on introduit 2 mol de CH_3COOH dans l'eau, alors la réaction
- $$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
- ne consomme pas entièrement CH_3COOH . Pour obtenir la quantité restante, il faut faire un tableau d'avancement et utiliser $K_A = Q_r$ (cf **EC3**).
- ▶ Ainsi tous les acides faibles ne se comportent pas de la même façon : ils sont plus ou moins dissociés selon la valeur de leur K_A .
Plus K_A est élevé, plus la réaction ci-dessus est déplacée dans le sens \rightarrow , plus il y a dissociation de l'acide et production de H_3O^+ , plus le pH à l'équilibre est faible.
On dira donc que l'acide faible d'un couple est plus fort si son K_A est élevé (d'où le nom de K_A : constante d'acidité).
 - ▶ La base conjuguée d'un acide faible est une base faible (cf suite).

On range les acides sur l'échelle des pKa :



Remarque : on attribue parfois un pKa < 0 aux acides forts, et un pKa > 14 aux bases fortes.

Exemples (à connaître) :

- ▶ Acides forts : acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO_3), acide sulfurique (HSO_4).
- ▶ Acides faibles : acide phosphorique (H_3PO_4), acide éthanoïque (CH_3COOH).

→₄ Exemple de détermination du pH à l'équilibre : faire l'**EC3**.

c/ K_A et pKa des couples de l'eau

→₅ Dans les deux cas écrire le K_A associé et en déduire sa valeur et celle du pKa :

- ▶ Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, de demi-équation : $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$.

La constante d'acidité associée est $K_A = \frac{[\text{H}^+] \times 1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1$ car on a toujours $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+]$.

Le pKa est donc $\text{pKa} = -\log K_A = 0$.

- ▶ Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$, de demi-équation : $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$.

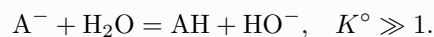
La constante d'acidité associée est $K_A = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}^+]}{1} = K_e$, et donc $\text{pKa} = -\log K_e = 14$.

2 – Ajout d'une base dans l'eau

a/ Base forte

Définition : base forte

Une base forte est une base A^- pour laquelle la réaction avec l'eau (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$) est **quasi-totale** :



Conséquences :

- ▶ Une telle base est totalement dissociée par l'eau. Elle n'est donc pas présente dans la solution.
- ▶ Toutes les bases fortes se comportent de la même façon : elles produisent HO^- dans les mêmes quantités. L'acide conjugué est ainsi sans importance, il est dit indifférent.

b/ Base faible

Définition : base faible

Une base faible est une base A^- qui n'est pas forte. Ainsi sa réaction avec l'eau (couple H_2O/HO^-) n'est que partielle :



À l'équilibre on a donc $K_B = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]}$.

Les valeurs de K_B s'obtiennent à partir de celles de K_A (cf ci-dessous).

~>6 **Remarque** : lien entre K_B et K_A .

$$\text{On a } K_B = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]} = \frac{[AH][HO^-][H_3O^+]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{[AH]K_e}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_A},$$

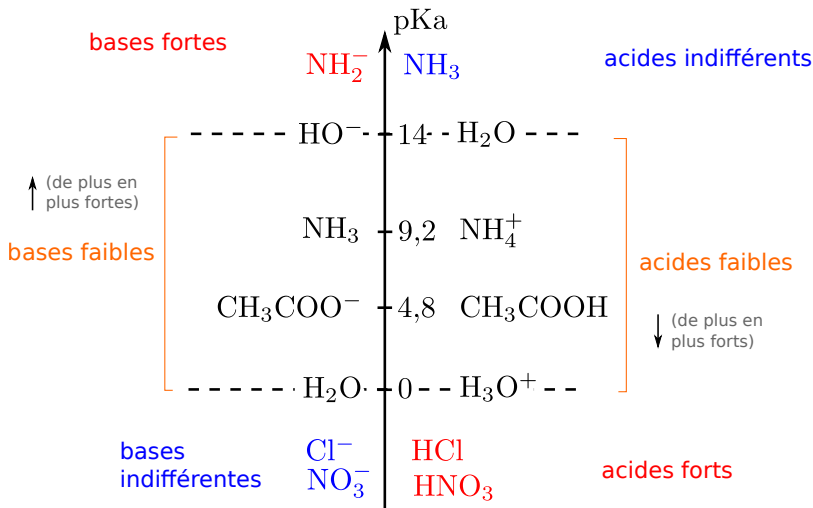
$$\text{donc } K_B = \frac{K_e}{K_A} = 10^{pK_a - 14}.$$

(Ceci n'est pas à connaître par cœur, mais à savoir retrouver très rapidement, car seuls les K_A sont tabulés.)

Conséquences :

- Similaires au cas des acides faibles.

On peut ainsi compléter l'échelle des **pKa**. Bien noter qu'on place les bases à gauche, les acides à droite :



On remarque que les couples de l'eau limitent l'échelle des pKa entre 0 et 14. En dessus de 14 on a les bases fortes, qui sont entièrement consommées pour produire HO^- lorsqu'on les introduits dans l'eau pure, et en dessous de 0 on a les acides forts, eux aussi entièrement consommés pour produire H_3O^+ lorsqu'on les introduits dans l'eau pure.

3 – Relation de Henderson

Relation de Henderson

Pour tout couple AH/A^- présent dans la solution, à l'équilibre, on a le lien suivant entre les concentrations et le pH :

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

~>7 **Démonstration** (à savoir refaire rapidement) :

On part de $K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$ et on prend le log :

$$\underbrace{\log K_A}_{=-pKa} = \underbrace{\log[H^+]}_{=-pH} + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad \text{d'où finalement : } pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

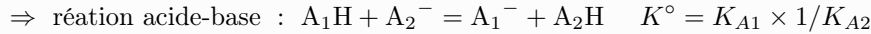
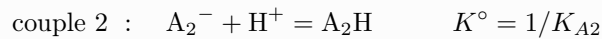
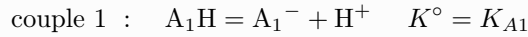
Remarque : il est logique que le pH augmente si $[A^-]$ (la base) augmente, et diminue si $[AH]$ (l'acide) augmente.

4 – Constante d'une réaction acide-base et règle du gamma

a/ Constante d'équilibre

Constante d'équilibre

On considère la réaction entre deux couples, de constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} .



En effet, pour obtenir l'équation globale on a sommé les deux demi-équations, donc pour obtenir la constante d'équilibre on multiplie les constantes associées.

$$\text{On a donc } K^\circ = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pKa1}}{10^{-pKa2}} = 10^{pKa2-pKa1}.$$

(Ceci n'est pas à connaître par cœur, mais à savoir retrouver très rapidement.)

↪₈ **Remarque :** autre méthode de démonstration,

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]} = \frac{[A_1^-][H^+][A_2H]}{[A_1H][H^+][A_2^-]} \\ &= \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pKa2-pKa1}. \end{aligned}$$

b/ Conséquence : règle du gamma

Rappels : une réaction est thermodynamiquement favorisée si $K^\circ > 1$.

Donc ici, une réaction acide-base est favorisée dans le sens direct si $10^{pKa2-pKa1} > 1$, donc si $pKa_2 > pKa_1$.

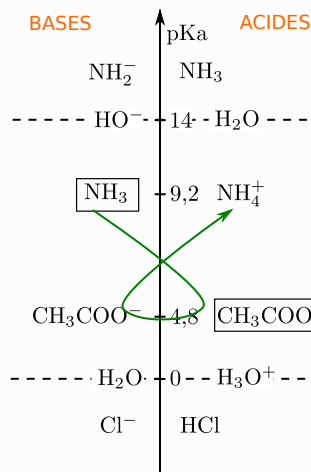
Un moyen de retenir ceci, et de le visualiser directement, est la "règle du gamma" :

Règle du gamma

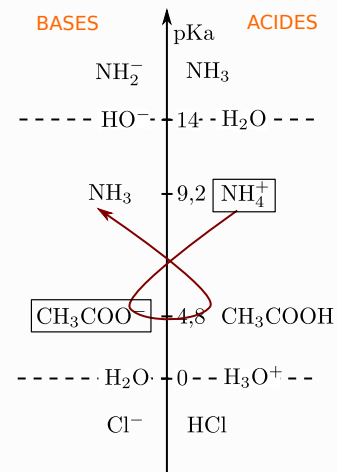
On place les couples en présence sur l'échelle des pKa.

Si on peut faire un gamma (dans le bon sens) entre les espèces en question, alors la réaction est thermodynamiquement favorisée (son $K^\circ > 1$).

Attention : il faut bien mettre les bases à gauche, et bien faire le gamma dans le bon sens.



gamma dans le bon sens, la réaction entre CH_3COOH et NH_3 est favorisée



gamma dans le mauvais sens, la réaction entre CH_3COO^- et NH_4^+ n'est **pas** favorisée

Remarque : cette règle indique si $K^\circ > 1$ ou < 1 . Comme nous l'avons vu au chapitre 2, pour réellement savoir si la réaction a lieu dans le sens direct ou indirect, il faut comparer $Q_{r,ini}$ à K° .

Mais ici en solution aqueuse, sauf conditions exceptionnelles, si $K^\circ > 1$ alors on aura toujours $Q_{r,ini} < K^\circ$ et donc sens direct, et vice-versa si $K^\circ < 1$.

↪₉ Exemple : faire l'**EC4**.

c/ Réaction prépondérante

Il se peut que plusieurs réactions acidobasiques puissent avoir lieu simultanément. Lorsque c'est le cas, on cherche la réaction prépondérante : c'est celle qui à la plus grande constante d'équilibre K° , et donc celle pour laquelle on peut tracer le plus grand gamma dans le bon sens.

D'où la méthode suivante :

Méthode dans le cas de plusieurs couples en présence :

- ▶ Placer les couples en présence sur une échelle des pKa (avec ceux de l'eau, toujours présents).
- ▶ Entourer les espèces chimiques présentes.
- ▶ Voir entre lesquelles on peut tracer le plus grand gamma dans le bon sens : c'est la réaction prépondérante. On traite cette réaction comme si elle était seule à avoir lieu.

Une fois que c'est fait, on a un nouvel état final, et on peut recommencer (placer les couples restants sur l'échelle des pKa, entourer les espèces présentes, s'il y a encore un gamma dans le sens direct on le prend en compte, sinon on peut stopper là).

Remarque : s'il n'y a aucun gamma dans le bon sens, alors aucune réaction ne sera quantitative. On peut étudier celle qui à le plus petit gamma dans le mauvais sens, mais elle n'aura quasiment pas lieu.

~10 Sur les exemples ci-dessous, suivre la méthode pour déterminer la réaction qui a lieu en premier. Pour les couples et les valeurs des pKa, regarder les échelles de pKa des pages précédentes.

1. Présence de HO^- , de NH_4^+ et d'acide éthanöique (CH_3COOH).
2. Présence de HCl .

III – Distribution des espèces selon le pH

Le pH est facilement mesurable, en général bien plus qu'une concentration d'une espèce quelconque. Il est donc intéressant de connaître l'espèce prédominante au sein d'un couple en fonction du pH, c'est-à-dire la plus concentrée des formes acide ou basique. Par ailleurs, cela nous sera également utile pour prévoir les transformations acido-basiques.

1 – Diagramme de prédominance

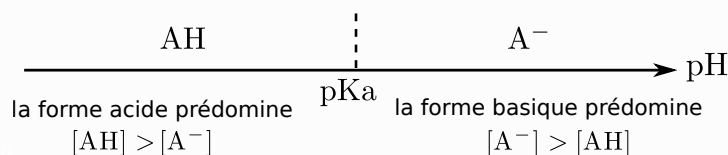
a/ Principe

Diagramme de prédominance (ou de majorité)

Soit AH/A^- un couple faible.

On peut savoir quelle espèce prédomine en solution en fonction du pH à l'aide du diagramme ci-contre.

(Il est logique que ce soit la forme acide qui prédomine à faible pH.)



Démonstration :

On reprend la relation de Henderson :

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

On voit donc que la forme basique A^- prédomine si :

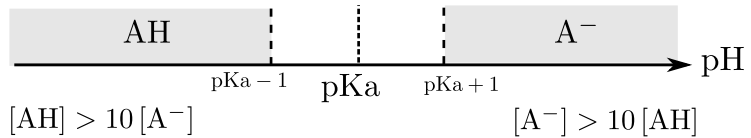
$$\begin{aligned} [\text{A}^-] > [\text{AH}] &\Leftrightarrow \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 0 \\ &\Leftrightarrow \text{pH} - \text{pKa} > 0 \\ &\Leftrightarrow \text{pH} > \text{pKa}. \end{aligned}$$

Dans l'autre sens, on a donc prédominance de la forme acide $AH \Leftrightarrow [AH] > [A^-] \Leftrightarrow pH < pKa$.

Remarque : on veut parfois savoir quand une forme est majoritaire (par ex. $[A^-] > 10 \times [AH]$) au lieu de juste prédominante (par ex. $[A^-] > [AH]$). Si on reprend la démonstration ci-dessus, on voit que

$$[A^-] > 10 \times [AH] \Leftrightarrow \log \frac{[AH]}{[A^-]} > \log 10 = 1 \Leftrightarrow pH - pKa > 1 \Leftrightarrow pH > pKa + 1.$$

On a alors le diagramme ci-contre.

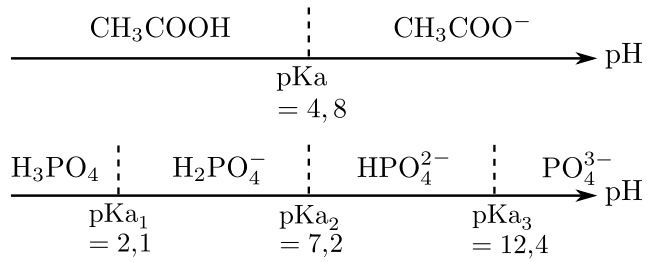


Attention à ne pas confondre le diagramme de prédominance (que l'on trace pour un seul couple, dont l'axe est le pH), et l'échelle de pKa (que l'on trace pour plusieurs couples, dont l'axe est le pKa).

Exemples :

Pour un pH inférieur à 4,8, c'est la forme acide CH_3COOH qui prédomine, et pour un pH supérieur c'est la forme basique.

Dans le cas d'un polyacide, on considère successivement les différents couples, et on a donc les domaines de prédominance séparés par chaque pKa. Exemple sur l'acide phosphorique :



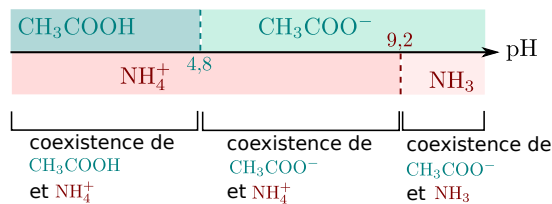
~>11 Exemple : on dispose d'une solution d'acide phosphorique de pH 10. Quelle est la composition de la solution ?

b/ Superposition de diagrammes

Le diagramme de prédominance peut également servir à savoir si deux espèces vont réagir entre elles.

En effet, deux espèces qui ont des zones de prédominances disjointes (avec aucune partie en commun) ne peuvent pas coexister en solution : elles réagissent.

Cf exemple ci-contre.



CH_3COOH et NH_3 ont des domaines disjoints

⇒ il n'existe aucun pH où ils prédominent tous les deux

⇒ ils ne peuvent pas coexister en solution

⇒ si on les introduits à l'état initial, ils réagissent pour former CH_3COO^- et NH_4^+ .

2 – Diagramme de distribution

Il est possible d'être plus précis que les diagrammes de prédominance, et de tracer l'évolution exacte de la proportion de chaque espèce en fonction de la valeur du pH. On parle alors de diagramme de **distribution**.

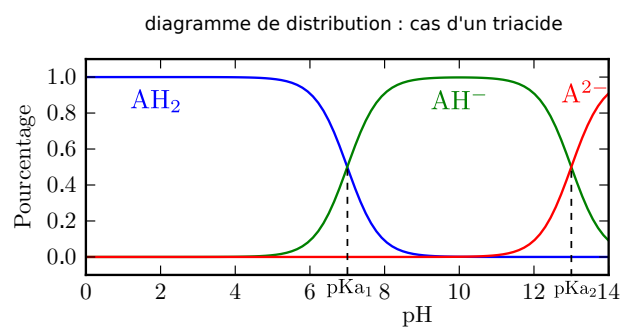
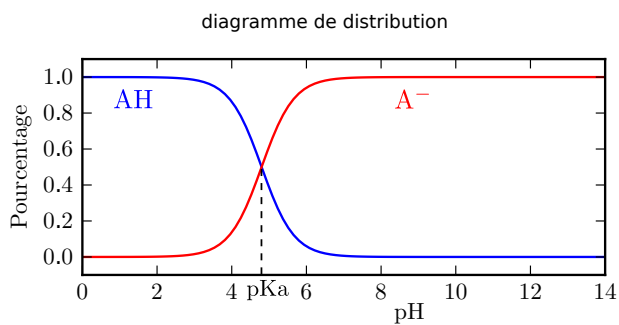
Diagramme de distribution

Un diagramme de distribution trace la proportion relative d'acide et de base d'un couple, dans une solution comportant uniquement les espèces chimiques de ce couple (ou des couples successifs d'un polyacide).

Soit une solution d'acide AH de concentration apportée c_0 . On a donc $c_0 = [AH] + [A^-]$, puisque A se répartit entre la forme acide et la forme basique.

On note $x_{A^-} = \frac{[A^-]}{c_0}$ et $x_{AH} = \frac{[AH]}{c_0}$.

Il s'agit donc des proportions d'acide et de base. On a $x_{A^-} + x_{AH} = 1$. Le diagramme représente x_{A^-} et x_{AH} en fonction du pH.



Pour un couple AH/A^- , on a équirépartition ($x_{A^-} = x_{AH} = 0,5$) pour $pH = pKa$.

C'est aussi valable pour un polyacide, à condition que ses pKa successifs soient suffisamment séparés (lorsque les proportions de deux espèces sont égales, il faut que les autres soient négligeables), sinon il y a des recouvrements.

Remarque : (pas à connaître) Comment ces diagrammes sont-ils tracés ?

Il s'agit d'établir une formule donnant x_{A^-} et x_{AH} en fonction du pH . On part de $pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$, et on remplace par exemple $[A^-]$ par $c_0 - [AH]$:

$$pH = pKa + \log \frac{c_0 - [AH]}{[AH]} = pKa + \log \left(\frac{c_0}{[AH]} - 1 \right) = pKa + \log \left(\frac{1}{x_{AH}} - 1 \right)$$

Il reste ensuite à isoler x_{AH} :

$$x_{AH} = \frac{1}{1 + 10^{pKa-pH}}. \quad \text{Puis} \quad x_{A^-} = 1 - x_{AH} = \frac{1}{1 + 10^{-pKa+pH}}.$$