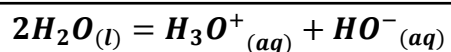


I] L'eau: solvant des réactions acido-basiques**1. Produit ionique de l'eau**

On appelle **autoprotolyse de l'eau** la réaction :

Remarques :

- Il s'agit d'une transformation spontanée, de l'eau parfaitement pure n'existe pas.
- Les notations H_3O^+ (ion oxonium) et H^+ sont équivalentes et désignent exactement la même espèce chimique. On peut utiliser l'une ou l'autre, mais il faut rester cohérent en ajoutant autant de H_2O que nécessaire dans l'écriture des équations de réaction.

On appelle produit ionique de l'eau K_e la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse. À l'équilibre :

$$K_e = \frac{\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+,eq} \alpha_{\text{HO}^-,eq}}{(\alpha_{\text{H}_2\text{O},eq})^2} = \frac{[\text{HO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{(C^\circ)^2}$$

La valeur de cette constante d'équilibre ne dépend que de la température, on retiendra :

$$K_e(T = 20^\circ\text{C}) = 10^{-14}$$

On pose :

$$pK_e = -\log(K_e) = 14$$

Remarque : Connaître $[\text{H}_3\text{O}^+]$ revient à connaître $[\text{HO}^-]$ et réciproquement.

2. Solution acide ou basique

On appelle **pH** (potentiel hydrogène) :

$$pH = -\log(\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right)$$

Le **pH** est sans dimension. Plus la concentration en H_3O^+ est élevée, plus le pH est faible.

Le **pH** se mesure à l'aide d'un **pH-mètre**, dont la mesure est généralement fiable à un chiffre après la virgule. Pour une indication qualitative on peut utiliser du **papier pH**, qui change de couleur en fonction du **pH** du milieu. Ainsi, on définit :

- Une solution neutre : $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(C^\circ)^2} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ \sqrt{K_e}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log(K_e) = \frac{pK_e}{2} = 7$$

- Une solution acide : $[\text{HO}^-] < [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow pH < 7$.
- Une solution basique : $[\text{HO}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow pH > 7$.

pH	Nature	Exemples	Couleur
1	Hyper Acide	• HCl dilué 100 fois	0
2		• Suc gastrique	1
2,3		• Jus de citron	2
2,5		• Vinaigre, coca	3
4		• Jus de raisin, de tomate	4
4,5		• Bière	5
5	Acide	• Café	6
5,5		• Eau de Perrier, thé	7
6		• Urine	8
6,5		• Lait	9
7	Neutre	• Eau pure à 25°C	10
7,4	Basique	• Salive de 6,5 à 7,4	11
8		• Sang à 37°C	12
8,5		• Aspirine	13
10		• Eau de mer	14
11		• Eau savonneuse	
11,5		• Eau de chaux	
12		• Ammoniaque	
12,5		• Eau de Javel	
13	Hyper Basique	• Hydroxyde de calcium	
14		• Soude à 4g/l	

II] Couple acide-base**1. Vocabulaire**

- On appelle **acide** une espèce chimique capable de **céder** un proton H^+ .
- On appelle **base** une espèce chimique capable de **capter** un proton H^+ .
- Deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par échange de protons forment un **couple acide-base**, on dit qu'elles sont conjuguées l'une avec l'autre.
- Un **polyacide** ou une **polybase** peut échanger **plusieurs protons**, et former plusieurs couples successifs.
- Un **ampholyte** ou **espèce amphotère** est susceptible à la fois **de capter et céder un proton**. Il agit donc comme la base d'un couple et l'acide d'un autre couple.

Remarque : L'eau est une espèce amphotère, et la réaction d'autoprotolyse de l'eau est celle entre l'acide H_2O (couple H_2O/HO^-) et la base H_2O (couple H_3O^+/H_2O).

2. Force des acides et des bases

Un acide est dit **fort** s'il se transforme en sa base conjuguée de façon **quasi-totale** lorsqu'il est placé dans l'eau. Il est dit **faible** dans le cas contraire. Un acide est **d'autant plus fort qu'il est dissocié dans l'eau**. Il en est de même pour les bases.

Exemples : le nom, la formule et la nature des espèces en gras sont exigibles au programme PTSI :

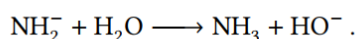
Acide	Base	Formules chimiques	
Acide chlorhydrique	Ion chlorure	HCl/Cl^-	Acide fort
Acide nitrique	Ion nitrate	HNO_3/NO_3^-	Acide fort
Acide sulfurique	Ion hydrogénosulfate	H_2SO_4/HSO_4^-	Acide fort
Ion hydrogénosulfate	Ion sulfate	HSO_4^-/SO_4^{2-}	
Acide phosphorique	Ion dihydrogénophosphate	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	
Ion dihydrogénophosphate	Ion hydrogénophosphate	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	
Ion hydrogénophosphate	Ion phosphate	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	
Acide acétique ou éthanoïque	Ion acétate ou éthanoate	CH_3COOH/CH_3COO^-	
Acide carbonique ⁴	Ion hydrogénocarbonate	H_2CO_3/HCO_3^-	
Ion hydrogénocarbonate	Ion carbonate	HCO_3^-/CO_3^{2-}	
Ion ammonium	Ammoniac	NH_4^+/NH_3	
Ammoniac	Ion amidure	NH_3/NH_2^-	Base forte

3. Dissociation d'un acide fort/ base forte dans l'eau**Application 1 : pH d'une solution de base forte**

Considérons une solution d'amidure de potassium $K^+ + NH_2^-$ à la concentration apportée $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'amidure étant une base forte, écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de la préparation de la solution et calculer son pH.

Application 1 : pH d'une solution de base forte

La réaction est



Comme elle est quasi-totale (base forte), alors à l'équilibre $[\text{HO}^-] = c$, d'où

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{c} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = -\log \frac{K_e}{c} = \text{p}K_e - \log c = 14 - 3 = 11.$$

4. Constante d'acidité et pKa

On appelle constante d'acidité K_a d'un couple acide-base la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide du couple et l'eau : $\text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq} C^\circ}$$

On pose :

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

Remarques :

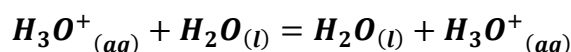
- Les **pKa** sont des données tabulées, systématiquement donnés sauf cas particulier. On peut les déterminer expérimentalement par des expériences de type dosage.
- Compte tenu de la définition du K_a , on constate que la dissociation d'un acide est d'autant plus favorisée que la constante d'acidité du couple est élevée (ou le **pKa** est faible).
- On peut exprimer le **pH** d'une solution en fonction des concentrations en acide et en base conjuguée et du **pKa** du couple (**Relation de Henderson, la démonstration est à connaître**) :

$$\log(K_a) = \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq} C^\circ} \right) = \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{C^\circ} \right) + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \right)$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \right) \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \right)}$$

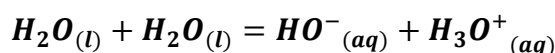
5. Effet nivelant du solvant

L'acide le plus fort dans l'eau est H_3O^+ , qui intervient dans le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (**pKa = 0**).



Si on met un acide plus fort dans l'eau, il réagit avec l'eau de façon totale pour former H_3O^+ .

De même, la base la plus forte est HO^- , qui intervient dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ (**pKa = 14**).



On parle d'**effet nivelant** du solvant. En conséquence, les **pKa** des couples impliquant des acides et bases faibles dans l'eau sont compris entre **0** et **14**.

6. Distribution des espèces en fonction du pHa. Diagramme de prédominance

Le **pH** est une quantité facilement mesurable. 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.

D'après la relation de Anderson : $pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$, la base est prédominante si $pH > pKa$, donc à **pH** élevé et l'acide est prédominant si $pH < pKa$, donc à **pH** faible.

Le **pH** frontière entre les domaines de prédominance des formes acide et basique est égal au **pKa** du couple.



Dans le cas d'un polyacide, les domaines de prédominance sont tout simplement séparés par les **pKa** successifs.

b. Diagramme de distribution

Pour aller plus loin, on peut avoir recours à un diagramme de distribution qui représente la proportion des différentes espèces en fonction du **pH**.

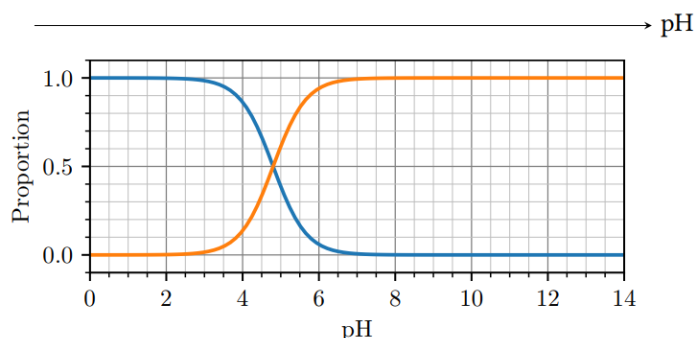
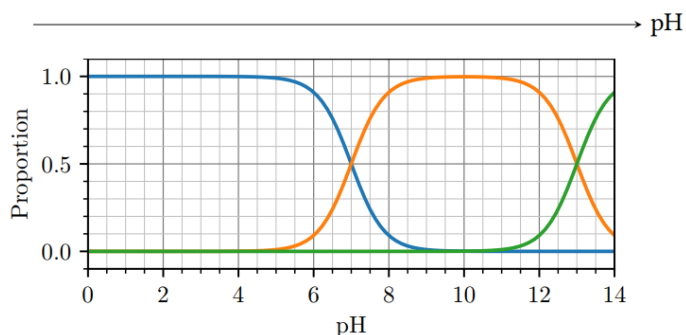
Application 2 : Diagramme de distribution et de prédominance

1 - Construire les diagrammes de prédominance pour les exemples ci-dessous et en déduire les **pKa**.

2 - On prépare une solution de concentration apportée $c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en H_2S , puis on y augmente le pH jusqu'à 12,5 par ajout d'une base forte. Déterminer les concentrations des trois espèces soufrées.

Exemple 1: couple de l'acide éthanique.

Exemple 2: couples du diacide sulfureux H_2S .



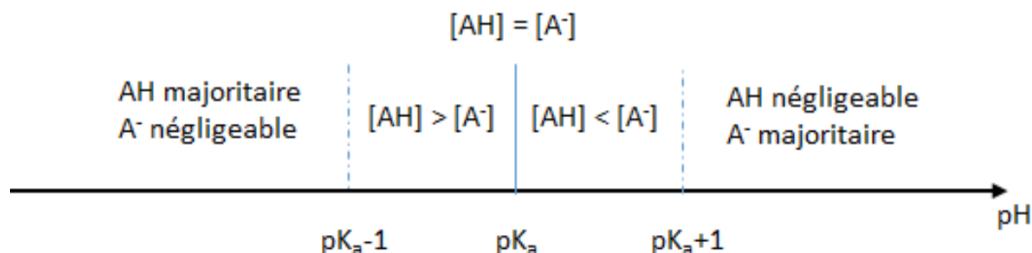
Remarque : négligeabilité et majorité.

Une espèce est dite **négligeable** devant son espèce conjuguée si le rapport des concentrations est inférieur à 1/10. L'espèce conjuguée est alors dite **majoritaire** :

- **A⁻ négligeable devant AH :** $pH < pKa + \log(0,1) = pKa - 1$.
- **AH négligeable devant A⁻ :** $pH > pKa + \log(10) = pKa + 1$.

L'acide d'un couple est majoritaire et la base négligeable si $pH < pK_a - 1$, et réciproquement la base est majoritaire et l'acide négligeable si $pH > pK_a + 1$.

Si $pH \in [pK_a - 1; pK_a + 1]$ alors les deux espèces doivent être considérées.



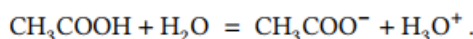
7. Dissociation d'un acide faible/ base faible dans l'eau

Application 3 : pH d'une solution d'acide éthanóïque

Calculer le pH d'une solution d'acide éthanóïque de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $pK_{a1} = pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Lors de la préparation de la solution, l'acide éthanóïque réagit avec l'eau selon la réaction



Comme $K_a = 10^{-4,8} \ll 1$, on la suppose peu déplacée, donc

$$\frac{x^2}{c} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_a \quad \text{soit} \quad x = \sqrt{K_a c} = 10^{(-4,8-2)/2} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et on déduit

$$\boxed{\text{pH} = -\log x = \frac{1}{2} (pK_a - \log c) = 3,4.}$$

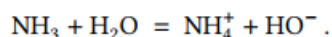
Validation de l'hypothèse peu déplacée : $x \ll c$ donc confirmé ... ou on peut aussi vérifier que $\text{pH} < pK_{a1} - 1$ donc domaine de majorité de CH_3COOH ... ou encore le vérifier sur les courbes de distribution.

Application 4 : pH d'une solution d'ammoniac

Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $pK_{a2} = pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Lors de la préparation de la solution, l'ammoniac réagit avec l'eau selon la réaction



Constante d'équilibre : d'après la LAM,

$$K^\circ = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-pK_e + pK_a} = 10^{-4,8}.$$

Comme $K^\circ \ll 1$, on la suppose peu déplacée donc

$$\frac{x^2}{c} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K^\circ \quad \text{soit} \quad x = \sqrt{K^\circ c} = 10^{(-4,8-2)/2} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{x} = 10^{-10,6} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 10,6.$$

On peut pousser au bout le calcul littéral,

$$\text{pH} = -\log K_e + \log x = -\log K_e + \frac{1}{2} \log \frac{K_e}{K_a} + \frac{1}{2} \log c$$

ce qui donne en fin de compte

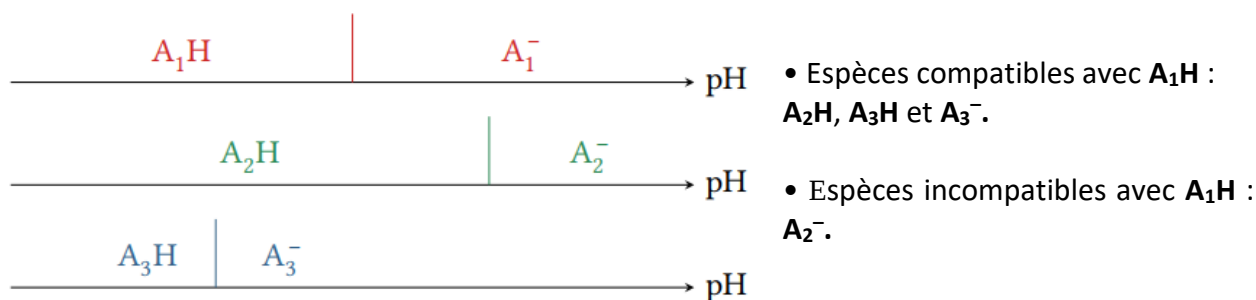
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log c) .$$

III] Transformation impliquant plusieurs couples acide-base

1. Approche qualitative : espèces compatibles

Deux espèces sont dites **compatibles** s'il existe un intervalle de pH dans lequel elles sont toutes les deux l'espèce prédominante de leur couple.

En pratique, la compatibilité se voit par comparaison des diagrammes de prédominance :



Remarque : Rien n'interdit à une base et un acide d'être compatibles. Par exemple : ici A_1H et A_3^-

Dans l'état final (équilibre) d'une transformation acido-basique, les espèces prédominantes des différents couples sont toujours compatibles entre elles :

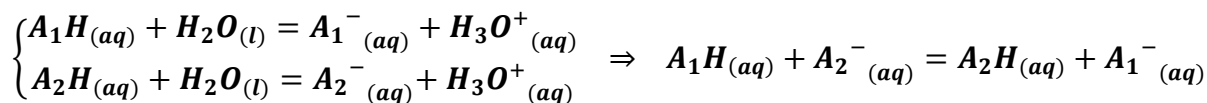
- Si les espèces introduites sont compatibles, alors la réaction entre elles est peu déplacée ($K^\circ < 1$) et ne modifie pas beaucoup les concentrations.
- Si les espèces introduites sont incompatibles, alors la réaction entre elles est favorisée ($K^\circ > 1$) et modifie notablement les concentrations, ce qui conduit à un changement d'espèce prédominante dans un couple au moins.

La réaction qui fixe l'état final du système est celle entre les espèces les moins compatibles (de plus grande constante d'équilibre). (Par exemple : ici A_3H et A_2^-)

On parle de réaction prépondérante. En général, c'est l'acide le plus fort en solution qui réagit avec la base la plus forte en solution.

2. Approche quantitative : pH d'un mélange acide faible - base faible

Soit deux couples A_1H/A_1^- (K_{a1}) et A_2H/A_2^- (K_{a2}), avec $K_{a1} > K_{a2}$, l'équation bilan de la réaction entre l'acide A_1H et la base A_2^- s'écrit :



La constante d'équilibre K° :

$$K^\circ = \frac{[A_2H]_{eq}[A_1^{-}]_{eq}}{[A_2^{-}]_{eq}[A_1H]_{eq}}$$

On peut exprimer K° à partir des constantes d'acidités des couples A_1H/A_1^- (K_{a1}) et A_2H/A_2^- (K_{a2}) :

$$K^\circ = \frac{[A_1^{-}]_{eq}[H_3O^{+}]_{eq}}{[A_1H]_{eq}C^\circ} \times \frac{[A_2H]_{eq}C^\circ}{[A_2^{-}]_{eq}[H_3O^{+}]_{eq}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$$K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pK_{a1}}}{10^{-pK_{a2}}} = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})} \Leftrightarrow pK^\circ = \Delta pK_a = pK_{a1} - pK_{a2}$$

Remarques :

Comme dans le chapitre sur les équilibres chimiques, on pourra faire les hypothèses suivantes :

- **Si $K^\circ > 10^4$, la réaction est très avancée.** On peut faire l'approximation que la réaction est quasi-totale. (L'avancement final est égal à l'avancement maximal $\Leftrightarrow$ La quantité de matière du réactif limitant à l'équilibre est nulle.)
- **Si $K^\circ < 10^{-4}$, la réaction est peu avancée.** On peut faire l'approximation que la réaction opposée est quasi-totale. (L'avancement final est nul $\Leftrightarrow$ La quantité de matière du réactif limitant à l'équilibre est égale à la quantité de matière initiale.)

Application 5 : Mélange d'un acide faible et d'une base faible

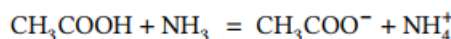
Posons $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mélange un même volume V de deux solutions :

- une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $6c_0$;
- une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $2c_0$.

Données : $pK_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$, $pK_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

- 1 - Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
- 2 - En utilisant des diagrammes de prédominance, identifier les espèces présentes dans l'état final.
- 3 - Déterminer les concentrations de toutes les espèces dans l'état final.
- 4 - Calculer le pH de la solution.

1 La réaction s'écrit



Avec toujours la même astuce sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-pK_{a1}+pK_{a2}} = 10^{4,4}$$

2 Tracer les diagrammes de prédominance. Les espèces introduites sont incompatibles, donc on s'attend à trouver les espèces conjuguées dans l'état final.

- NH_3 est limitant : c'est donc NH_4^+ qui sera majoritaire ;
- CH_3COOH est en excès : on ne peut « pas savoir » qui de CH_3COOH ou CH_3COO^- est prédominant dans l'état final, mais seulement que les deux espèces seront présentes en quantité macroscopique.

3 Comme on verse deux fois la même volume, les concentrations initiales sont divisées par deux. Puisque $K \gg 1$ on suppose la transformation quasi-totale.

	CH_3COOH	+	NH_3	=	CH_3COO^-	+	NH_4^+
état initial	$3c_0$		c_0		0		0
état d'équilibre	$3c_0 - x_{\text{eq}} = 2c_0$		$c_0 - x_{\text{eq}} = \varepsilon$		$x_{\text{eq}} = c_0$		$x_{\text{eq}} = c_0$

Pour valider l'hypothèse, on détermine la concentration finale du réactif limitant avec la LAM :

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

Cohérent avec l'hypothèse initiale.

4 Quel couple utiliser ?

- dans le principe : les deux sont exactement équivalents, par unicité du pH à l'équilibre ;
- en pratique, il est préférable d'utiliser le couple dans lequel les *deux* espèces sont présentes en quantité macroscopiques dans l'état final car les approximations donnent une précision quasiment tout le temps suffisante. Sinon, il faut utiliser le calcul exact et c'est plus compliqué.

Ainsi,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,8 + \log \frac{c_0}{2c_0} = 4,5.$$

On dispose alors d'un deuxième moyen de valider l'hypothèse de transformation quasi-totale en vérifiant que $\text{pH} < \text{p}K_{a2} - 1$, ce qui confirme que NH_3 est négligeable à l'état final.

Remarque :

Le **pH**, donc la concentration en H_3O^+ , dépend de C_0 alors que H_3O^+ , n'est ni un réactif ni un produit. Comment l'expliquer ?

H_3O^+ est formé par les réactions des différents acides avec l'eau ainsi que par l'autoprotolyse, qui ont lieu en parallèle de la réaction étudiée.

Dans l'état d'équilibre d'une transformation chimique, tous les équilibres chimiques sont atteints. La loi d'action des masses s'applique pour n'importe lequel de ces équilibres et donc la relation d'Henderson pour n'importe quel couple.