

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un proton H^+ .
 Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ .

I Propriétés acido-basiques de l'eau

1 Couples de l'eau

L'eau est un acide dans le couple $\boxed{\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-}$ et une base dans le couple $\boxed{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}}$.

Une espèce chimique à la fois acide et base est appelée **ampholyte**.

On note $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\omega = [\text{HO}^-]$.

2 Potentiel hydrogène

Les protons H^+ n'existent pas libres en solution aqueuse : ils sont totalement hydratés en ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.
 Le potentiel hydrogène pH mesure l'activité de $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$:

$$\boxed{\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(\frac{h}{c^\circ}\right)} \Leftrightarrow h = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$$

3 Réaction d'autoprotolyse de l'eau

En tant qu'ampholyte, l'eau peut régir avec elle-même selon la réaction : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$.

Le **produit ionique de l'eau** K_e est la constante d'équilibre de cette réaction : $\boxed{\frac{h\omega}{c^\circ{}^2} = K_e}$

On définit $\boxed{\text{p}K_e = -\log K_e}$

A 25°C, $\text{p}K_e = 14$, c'est-à-dire $K_e = 10^{-14} \ll 1$, donc la réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée.
 Dans l'eau pure $h = \omega$, donc $h^2 = K_e$, soit $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_e = 7$

II Acides forts et bases fortes

1 Acide fort

Un acide fort AH est un acide dont la réaction sur l'eau est **totale** : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 Tout acide fort en solution aqueuse est équivalent à H_3O^+ , donc H_3O^+ est l'acide le plus fort en solution aqueuse : on parle d'effet nivelant de l'eau.

La base conjuguée A^- d'un acide fort n'a pas de propriétés basiques en solution aqueuse.

Exemples :

- L'**acide chlorhydrique** ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl, acide fort.
- L'**acide sulfurique** H_2SO_4 est un diacide fort : sa base conjuguée, l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- , est un acide faible. La base conjuguée de HSO_4^- est l'ion sulfate SO_4^{2-} .
- L'**acide nitrique** HNO_3 est un acide fort. Sa base conjuguée est l'ion nitrate NO_3^-

2 Bases fortes

Une base forte B est une base dont la réaction sur l'eau est **totale** : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{HO}^-$
 Toute base forte en solution aqueuse est équivalente à HO^- , donc HO^- est la base la plus forte en solution aqueuse : on parle d'effet nivelant de l'eau.

L'acide conjugué BH^+ d'une base forte n'a pas de propriétés acides en solution aqueuse.

Exemple :

- La **soude** ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH, base forte.¹

1. La dissolution de $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ dans l'eau s'écrit $\text{NaOH}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$. Il s'agit d'une réaction avec l'eau bien que H_2O n'apparaisse pas dans l'équation-bilan : l'action de l'eau est en réalité cachée dans le $_{(\text{aq})}$. Formellement, l'acide conjugué de NaOH en solution aqueuse est ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$), équivalent à $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$.

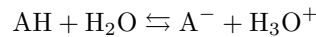
III Couples acide faible / base faible

Exemples :

- Couple acide acétique CH_3COOH / ion acétate CH_3COO^-
- Couple ion ammonium NH_4^+ / ammoniac NH_3
- L'ion hydrogénocarbonate (ou bicarbonate) HCO_3^- est un ampholyte. Sa base conjuguée est l'ion carbonate CO_3^{2-} . Son acide conjugué est le dioxyde de carbone dissous : $CO_{2(aq)}$.²

1 Constante d'acidité

Un acide faible est un acide dont la réaction avec l'eau conduit à un **équilibre chimique** :



La constante d'acidité K_a du couple AH/A^- est la constante d'équilibre de cette réaction : $\boxed{\frac{[A^-] h}{[AH] c^\circ} = K_a}$

On définit le pK_a du couple par $\boxed{pK_a = -\log K_a} \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$

Un acide est d'autant plus fort que son pK_a est petit.³

La base conjuguée A^- d'un acide faible est une base faible : sa réaction avec l'eau conduit également à un équilibre chimique : $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^-$

La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit $K_b = \frac{[AH] \omega}{[A^-] c^\circ} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{pK_a - pK_e}$

Par conséquent une base est d'autant plus forte que son pK_a est grand.

Cas de l'eau :

- Pour le couple H_3O^+/H_2O , la réaction de l'acide sur l'eau s'écrit : $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$, donc $K_a = 1$, c'est-à-dire $pK_a = 0$
- Pour le couple H_2O/HO^- , la réaction de l'acide sur l'eau s'écrit : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$, donc $K_a = K_e$, c'est-à-dire $pK_a = pK_e = 14$ (à 25°C)

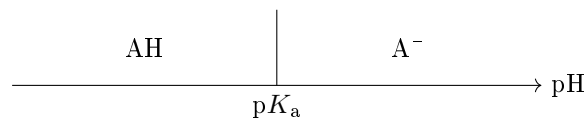
2 Diagramme de prédominance

$$\frac{[A^-] h}{[AH] c^\circ} = K_a \Leftrightarrow pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

On cherche le domaine de pH pour lequel l'acide AH prédomine sur A^- .

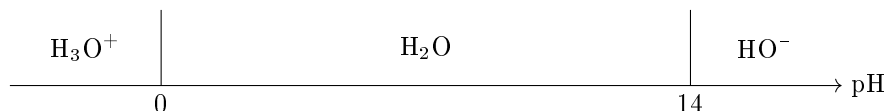
$$\begin{aligned} AH \text{ prédomine} &\Leftrightarrow [AH] > [A^-] \\ &\Leftrightarrow pH < pK_a \end{aligned}$$

On en déduit le diagramme de prédominance du couple AH/A^- .



Cas de l'eau :

$pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$ et $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$, d'où le diagramme de prédominance :



Attention, les domaines de H_3O^+ et HO^- ne sont pas des domaines de prédominance à proprement parler, car l'eau, solvant, est toujours prédominante. En effet, dans ces domaines, l'activité de H_3O^+ ou HO^- est supérieure à 1, ce qui sort du cadre des solutions aqueuses diluées, c'est-à-dire que les expressions $a_{E(aq)} = [E(aq)]/c^\circ$ et $a_{H_2O} = 1$ ne sont plus valables.

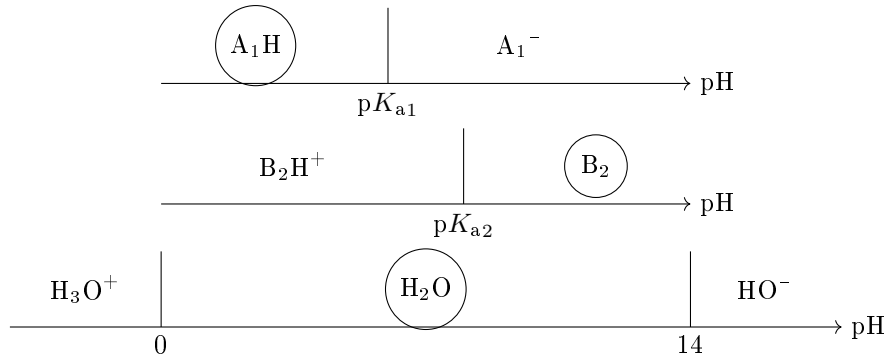
2. En toute rigueur l'acide conjugué de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est l'acide carbonique H_2CO_3 qui se dissocie quasi-totalement dans l'eau, selon la réaction : $H_2CO_3 = CO_{2(aq)} + H_2O$.

3. Les acides dont le pK_a est négatif, c'est-à-dire $K_a > 1$, sont considérés comme forts, c'est-à-dire que leur réaction sur l'eau est supposée quasi-totale. Dans ce cas, bien qu'en théorie cette réaction atteigne un équilibre chimique, la concentration d'acide fort à l'équilibre est, en général, pratiquement indétectable.

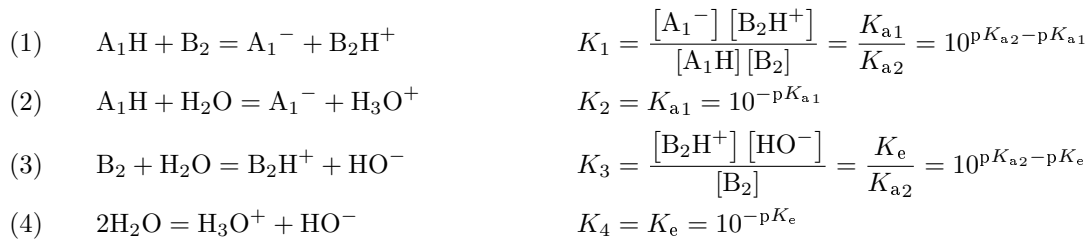
IV Méthode de la réaction prépondérante (simplifiée)

On considère une solution aqueuse contenant un acide A_1H et une base B_2 . On souhaite déterminer le pH et les concentrations de toutes les espèces chimiques à l'équilibre.

On représente les diagrammes de prédominance des couples mis en jeu. Les espèces entourées sont les espèces présentes à l'état initial.



Plusieurs réactions chimiques se produisent dans la solution :



Toutes les espèces étant aqueuses, ces 4 réactions atteignent des équilibres chimiques et les concentrations à l'équilibre vérifient les 4 lois d'action de masse. La détermination des concentrations à l'équilibre nécessite en toute rigueur de résoudre le système de 4 équations vérifié par les 4 avancements de ces réactions.

La méthode de la réaction prépondérante consiste à ne considérer que la réaction dont la constante d'équilibre est prépondérante devant les autres. Ici, comme $pK_{a1} < pK_e$ et $pK_{a2} > 0$, la réaction prépondérante est la réaction (1).

La réaction acido-basique prépondérante est toujours la réaction de l'acide le plus fort, c'est-à-dire de pK_a le plus petit, avec la base la plus forte, c'est-à-dire de pK_a le plus grand.

L'avancement x de la réaction prépondérante étant très grand devant les avancements des autres réactions, on suppose que les concentrations des espèces intervenant dans la réaction prépondérante peuvent être déterminées en ne considérant que cette réaction.

État	$A_1H + B_2 = A_1^- + B_2H^+$			
initial	c_1	c_2	0	0
final	$c_1 - x$	$c_2 - x$	x	x

A l'équilibre, $\frac{[A_1^-][B_2H^+]}{[A_1H][B_2]} = K_1$, c'est-à-dire $\frac{x^2}{(c_1 - x)(c_2 - x)} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$

- Si $K_1 \ll 1$, c'est-à-dire $pK_{a1} > pK_{a2}$, c'est-à-dire que les domaines de A_1 et B_2 sont joints, on suppose que la réaction est limitée, c'est-à-dire $x \ll x_{\max} = \min(c_1, c_2)$
- Si $K_1 \gg 1$, c'est-à-dire $pK_{a1} < pK_{a2}$, c'est-à-dire que les domaines de A_1 et B_2 sont disjoints, on suppose que la réaction est quasi-totale, c'est-à-dire $x \simeq x_{\max} = \min(c_1, c_2)$

Les concentrations des espèces n'intervenant pas dans la réaction prépondérante sont déterminées à partir des lois d'action de masse des autres réactions. En particulier, on détermine h en utilisant K_{a1} ou K_{a2} . On en déduit le pH. Pour valider/invalider l'hypothèse, on reporte le pH sur les diagrammes de prédominance.

- Si on a supposé la réaction prépondérante quasi-totale, il faut vérifier que le pH n'est pas dans le domaine du réactif limitant.
- Si on a supposé la réaction prépondérante limitée, il faut vérifier que le pH est dans l'intersection des domaines des réactifs A_1H et B_2 .