

# Équilibres acido-basiques

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

samedi 29 janvier 2022

# Acides

- ▶ vinaigre (acide acétique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), à partir de l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) : goût caractéristique (récepteurs spécifiques car rôle important dans l'organisme)

# Acides

- ▶ vinaigre (acide acétique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), à partir de l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) : goût caractéristique (récepteurs spécifiques car rôle important dans l'organisme)
- ▶ acide gastrique (acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ ) : aide à la digestion par les enzymes

# Acides

- ▶ vinaigre (acide acétique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), à partir de l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) : goût caractéristique (récepteurs spécifiques car rôle important dans l'organisme)
- ▶ acide gastrique (acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ ) : aide à la digestion par les enzymes
- ▶ utilisation ménagère pour dissoudre le calcaire (acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  ou chlorhydrique),

# Acides

- ▶ vinaigre (acide acétique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), à partir de l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) : goût caractéristique (récepteurs spécifiques car rôle important dans l'organisme)
- ▶ acide gastrique (acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ ) : aide à la digestion par les enzymes
- ▶ utilisation ménagère pour dissoudre le calcaire (acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  ou chlorhydrique),
- ▶ utilisation industrielle : acides chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et sulfuriques ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  vitriol, batteries de voitures) par exemple

# Bases

- neutralisation des acides : chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en agriculture, eau de chaux (détection de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ )

# Bases

- ▶ neutralisation des acides : chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en agriculture, eau de chaux (détection de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ )
- ▶ ammoniac  $\text{NH}_3$  apporte l'azote nécessaire à la production des protéines : affecte aussi l'acidité du milieu

# Bases

- ▶ neutralisation des acides : chaux éteinte  $\text{Ca(OH)}_2$  en agriculture, eau de chaux (détection de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ )
- ▶ ammoniac  $\text{NH}_3$  apporte l'azote nécessaire à la production des protéines : affecte aussi l'acidité du milieu
- ▶ saponification des acides gras : production de savons (soude savonneuse au toucher)



# Bases

- ▶ neutralisation des acides : chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en agriculture, eau de chaux (détection de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ )
- ▶ ammoniac  $\text{NH}_3$  apporte l'azote nécessaire à la production des protéines : affecte aussi l'acidité du milieu
- ▶ saponification des acides gras : production de savons (soude savonneuse au toucher)
- ▶ soude  $\text{NaOH}$  utilisée comme détergent et déboucheur

# Bases

- ▶ neutralisation des acides : chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en agriculture, eau de chaux (détection de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ )
- ▶ ammoniac  $\text{NH}_3$  apporte l'azote nécessaire à la production des protéines : affecte aussi l'acidité du milieu
- ▶ saponification des acides gras : production de savons (soude savonneuse au toucher)
- ▶ soude  $\text{NaOH}$  utilisée comme détergent et déboucheur
- ▶ chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  utilisée comme matériau de construction

Acides et bases sont dangereux en trop grande concentration

- ▶ pour les muqueuses (brûlures)

Acides et bases sont dangereux en trop grande concentration

- ▶ pour les muqueuses (brûlures)
- ▶ pour la faune et la flore : pluies acides d'acide sulfurique dues à la dissolution de  $\text{SO}_{2(g)}$

# Équilibre acido-basique

- ▶ échange d'un proton  $H^+$  entre formes acide et base de couples *acido-basiques*

# Équilibre acido-basique

- ▶ échange d'un proton  $H^+$  entre formes acide et base de couples *acido-basiques*
- ▶ constante d'acidité  $K_a$  permettant de classer acides et bases selon leur force et déterminer le sens et l'état d'équilibre d'une réaction entre un acide et une base

# Équilibre acido-basique

- ▶ échange d'un proton  $H^+$  entre formes acide et base de couples *acido-basiques*
- ▶ constante d'acidité  $K_a$  permettant de classer acides et bases selon leur force et déterminer le sens et l'état d'équilibre d'une réaction entre un acide et une base

# Équilibre acido-basique

- ▶ échange d'un proton  $H^+$  entre formes acide et base de couples *acido-basiques*
- ▶ constante d'acidité  $K_a$  permettant de classer acides et bases selon leur force et déterminer le sens et l'état d'équilibre d'une réaction entre un acide et une base

Ubiquité des propriétés d'acidité et basicité en raison du lien très fort avec la molécule d'eau



# 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

## 1. Notion de couple acide-base

### 1.1 Acides et bases de Brønsted

### 1.2 Réaction acido-basique

### 1.3 Propriétés acido-basiques du solvant $\text{H}_2\text{O}$

## 2. Constantes d'acidité

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

## Définition (Acides et bases)

- ▶ Un *acide de Brønsted*<sup>a</sup>, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton  $\text{H}^+$  (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).

---

<sup>a</sup>J. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

## Définition (Acides et bases)

- ▶ Un *acide de Brønsted*<sup>a</sup>, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton  $\text{H}^+$  (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).
- ▶ Une *base de Brønsted*, notée  $\text{A}^-$ , est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de capter un proton  $\text{H}^+$  (ou de provoquer la captation d'un proton par le solvant).

---

<sup>a</sup>J. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

## Définition (Acides et bases)

- ▶ Un *acide de Brønsted*<sup>a</sup>, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton H<sup>+</sup> (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).
- ▶ Une *base de Brønsted*, notée A<sup>-</sup>, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de capter un proton H<sup>+</sup> (ou de provoquer la captation d'un proton par le solvant).
- ▶ L'espèce A<sup>-</sup> est la *base conjuguée* de l'acide HA. Ils forment le *couple acide-base* noté HA/A<sup>-</sup>, lié par l'équation bilan formelle



---

<sup>a</sup>J. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

## Définition (Acides et bases)

- ▶ Un *acide de Brønsted*<sup>a</sup>, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton H<sup>+</sup> (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).
- ▶ Une *base de Brønsted*, notée A<sup>-</sup>, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de capter un proton H<sup>+</sup> (ou de provoquer la captation d'un proton par le solvant).
- ▶ L'espèce A<sup>-</sup> est la *base conjuguée* de l'acide HA. Ils forment le *couple acide-base* noté HA/A<sup>-</sup>, lié par l'équation bilan formelle



- ▶ Un *polyacide* (resp. *polybase*) peut céder ou provoquer la libération (resp. capter ou provoquer la captation) de plusieurs protons H<sup>+</sup>.

---

<sup>a</sup>J. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

## Définition (Acides et bases)

- ▶ Un *acide de Brønsted*<sup>a</sup>, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton H<sup>+</sup> (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).
- ▶ Une *base de Brønsted*, notée A<sup>-</sup>, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de capter un proton H<sup>+</sup> (ou de provoquer la captation d'un proton par le solvant).
- ▶ L'espèce A<sup>-</sup> est la *base conjuguée* de l'acide HA. Ils forment le *couple acide-base* noté HA/A<sup>-</sup>, lié par l'équation bilan formelle



- ▶ Un *polyacide* (resp. *polybase*) peut céder ou provoquer la libération (resp. capter ou provoquer la captation) de plusieurs protons H<sup>+</sup>.
- ▶ Un *amphotère* ou *ampholyte* est une espèce possédant à la fois les caractères acide et basique.

---

<sup>a</sup>J. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

# Exemples

couple acide/base	échange	
$\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	son proton	
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	son proton	$\text{H}_2\text{S}$ diacide $\text{HS}^-$ amphotère
$\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	proton du solvant son proton	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$ diacide $\text{HCO}_3^-$ amphotère



# Exemples

couple acide/base	échange	
$\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	son proton	
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	son proton	H <sub>2</sub> S diacide HS <sup>-</sup> amphotère
$\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	proton du solvant son proton	CO <sub>2(aq)</sub> diacide HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> amphotère

- ▶ ion hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> : forme solvatée de H<sup>+</sup> : une molécule de H<sub>2</sub>O par H<sup>+</sup>, au contraire des autres ions.

# Exemples

couple acide/base	échange	
$\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	son proton	
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	son proton	$\text{H}_2\text{S}$ diacide $\text{HS}^-$ amphotère
$\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	proton du solvant son proton	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$ diacide $\text{HCO}_3^-$ amphotère

- ▶ ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  : forme solvatée de  $\text{H}^+$  : une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{H}^+$ , au contraire des autres ions.
- ▶ on parle d'acide **dans  $\text{H}_2\text{O}$**  si le proton est libéré par le solvant, comme pour  $\text{CO}_2$

## 1. Notion de couple acide-base

### 1.1 Acides et bases de Brønsted

### 1.2 Réaction acido-basique

### 1.3 Propriétés acido-basiques du solvant $\text{H}_2\text{O}$

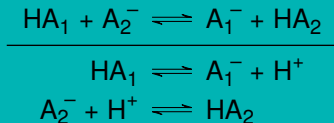
## 2. Constantes d'acidité

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

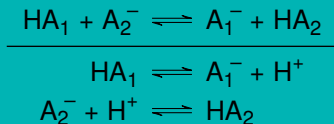
## Définition (Réaction acido-basique)

L'acide HA<sub>1</sub> du couple (HA<sub>1</sub>/A<sub>1</sub><sup>-</sup>) et la base A<sub>2</sub><sup>-</sup> du couple (HA<sub>2</sub>/A<sub>2</sub><sup>-</sup>) peuvent *échanger* un proton au cours de la *réaction acido-basique* :



## Définition (Réaction acido-basique)

L'acide HA<sub>1</sub> du couple (HA<sub>1</sub>/A<sub>1</sub><sup>-</sup>) et la base A<sub>2</sub><sup>-</sup> du couple (HA<sub>2</sub>/A<sub>2</sub><sup>-</sup>) peuvent *échanger* un proton au cours de la *réaction acido-basique* :



Formalisme *d'échange*, qu'on reprendra pour l'essentiel des réactions étudiées.

## 1. Notion de couple acide-base

### 1.1 Acides et bases de Brønsted

### 1.2 Réaction acido-basique

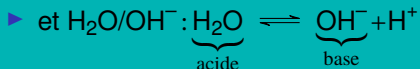
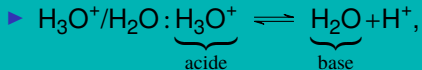
### 1.3 Propriétés acido-basiques du solvant $\text{H}_2\text{O}$

## 2. Constantes d'acidité

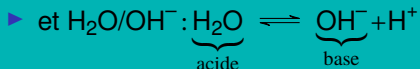
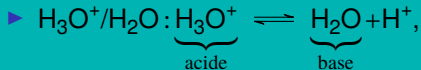
## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

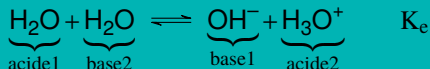
L'eau  $\text{H}_2\text{O}$  est un composé amphotère. Ses couples acide-base sont :



L'eau H<sub>2</sub>O est un composé amphotère. Ses couples acide-base sont :



On nomme *autoprotolyse de l'eau* la réaction acide-base entre ces deux couples :

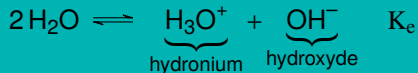


Avec la solvatation des H<sup>+</sup>



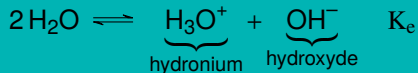


# Constante de réaction



- ▶ à 25 °C et sous  $P = 1,0 \text{ bar}$   $K_e = 1,0116 \cdot 10^{-14}$ . On définit également  $\text{p}K_e = -\log K_e = 14(13,993)$

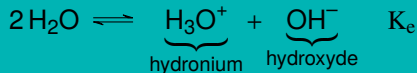
# Constante de réaction



- ▶ à 25 °C et sous  $P = 1,0 \text{ bar}$   $K_e = 1,0116 \cdot 10^{-14}$ . On définit également  $\text{p}K_e = -\log K_e = 14(13,993)$
- ▶ à l'équilibre chimique en solution diluée on a :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{c^{\circ 2}} = K_e = 1 \cdot 10^{-14}$$

# Constante de réaction



- ▶ à 25 °C et sous  $P = 1,0 \text{ bar}$   $K_e = 1,0116 \cdot 10^{-14}$ . On définit également  $\text{p}K_e = -\log K_e = 14(13,993)$
- ▶ à l'équilibre chimique en solution diluée on a :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{c^{\circ 2}} = K_e = 1 \cdot 10^{-14}$$

- ▶  $K_e$  varie légèrement avec la température :  
 $K_e(100^\circ\text{C}) = 55 \cdot 10^{-14} \rightarrow \text{p}K_e = 12,26$

## Exercice : établissement de l'équilibre

À un instant  $t_0$  l'équilibre est réalisé avec des concentrations en ions hydronium et hydroxyde telles que  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = [\text{OH}^-]_0$ . On rajoute dans le système des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Immédiatement après l'ajout,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0$ .

- 1 Quelles étaient les concentrations initiales  $[\text{OH}^-]_0$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$  ?
- 2 Le système est-il à l'équilibre chimique immédiatement après l'ajout des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ?
- 3 Établir le tableau d'avancement et déterminer la composition du système à l'équilibre chimique. On cherchera à formuler des hypothèses sur les valeurs d'avancement pour simplifier les calculs. Commenter.

# Correction

1  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

2 non,

3  $(1 \cdot 10^{-2} - x_V)(1 \cdot 10^{-7} - x_V) = 1 \cdot 10^{-14} \rightarrow x_V \ll 1 \cdot 10^{-2} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-2}$   
et  $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-12} \rightarrow x_V \simeq 1 \cdot 10^{-7}$ , hypothèse vérifiée.

# Potentiel hydrogène

On utilise une échelle **logarithmique** pour décrire les très importantes variations de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>].

## Définition (pH)

On définit le *potentiel hydrogène*

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{diluée}} \simeq -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}.$$

# Potentiel hydrogène

On utilise une échelle **logarithmique** pour décrire les très importantes variations de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

## Définition (pH)

On définit le *potentiel hydrogène*

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{diluée}} \simeq -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}.$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$  inférieures à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les solutions qu'on étudiera, on aura donc  $\text{pH} \in [0; 14]$ .

# Potentiel hydrogène

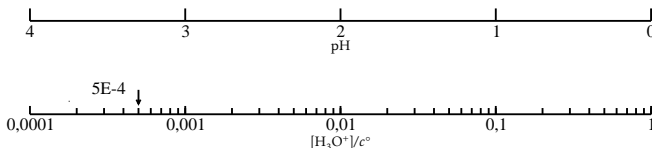
On utilise une échelle **logarithmique** pour décrire les très importantes variations de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

## Définition (pH)

On définit le *potentiel hydrogène*

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) \underset{\text{diluée}}{\simeq} -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}.$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$  inférieures à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les solutions qu'on étudiera, on aura donc  $\text{pH} \in [0; 14]$ .





# Solutions acides et basiques

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  marque la frontière entre une solution acide et basique.

# Solutions acides et basiques

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  marque la frontière entre une solution acide et basique.

## Définition (acidité, basicité)

Une solution aqueuse est dite

**acide** si  $\text{pH} < 7 \rightarrow h \gg 1 \cdot 10^{-7}$

**basique** si  $\text{pH} > 7 \rightarrow h \ll 1 \cdot 10^{-7}$

**neutre** si  $\text{pH} = 7 \rightarrow h = 1 \cdot 10^{-7}$ .

## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

### 2.1 Réaction avec $H_2O$

### 2.2 Diagrammes de prédominance

### 2.3 Exercice : Diagramme de distribution

### 2.4 Force des acides et bases

### 2.5 Réaction entre deux couples

### 2.6 Exemple : différentes conditions initiales

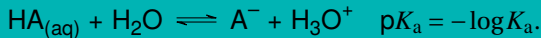
## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

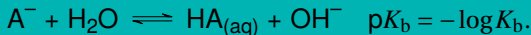
On définit de la même manière pour tout couple acido-basique :

### Définition ( $K_a$ , $pK_a$ )

On nomme *constante d'acidité dans l'eau*, notée  $K_a$ , du couple acide-base  $HA/A^-$  la constante de la réaction :



On définit également sa *constante de basicité dans l'eau*, notée  $K_b$ , constante de la réaction :

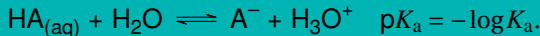


Sa constante de réaction, notée  $K_e$  vaut, à  $25^\circ C$  et sous  $P = 1,0 \text{ bar}$   $K_e = 1,0116 \cdot 10^{-14}$ . On définit également  $pK_e = -\log K_e = 14(13,993)$ . À l'équilibre chimique en solution diluée les concentrations sont reliées par :

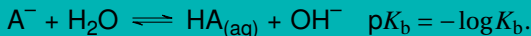
$$\frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_{\text{eau}}^2} = K_e = 1 \cdot 10^{-14} \text{ pour : } 25^\circ C \text{ et : } 1 \text{ bar.}$$

## Définition ( $K_a$ , $pK_a$ )

On nomme *constante d'acidité dans l'eau*, notée  $K_a$ , du couple acide-base HA/A<sup>-</sup> la constante de la réaction :



On définit également sa *constante de basicité dans l'eau*, notée  $K_b$ , constante de la réaction :



Sa constante de réaction, notée  $K_e$  vaut, à 25 °C et sous  $P = 1,0$  bar  $K_e = 1,0116 \cdot 10^{-14}$ . On définit également  $pK_e = -\log K_e = 14(13,993)$ .

En particulier  $K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1$ ,  $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$ ,  
 $K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = K_e$  et  $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = pK_e$ .

Ces constantes vérifient :

$$K_a K_b = K_e$$
$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$$

Ces constantes vérifient :

$$K_a K_b = K_e$$
$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$$




# Relation fondamentale



À l'équilibre chimique en solution diluée les concentrations sont reliées par :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA_{(aq)}]c^o} = \frac{[A^-]}{[HA_{(aq)}]} h \quad pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA_{(aq)}]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][HA_{(aq)}]}{[A^-]c^o}.$$


Ces formules sont à connaître par cœur

## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

### 2.1 Réaction avec $\text{H}_2\text{O}$

### 2.2 Diagrammes de prédominance

### 2.3 Exercice : Diagramme de distribution

### 2.4 Force des acides et bases

### 2.5 Réaction entre deux couples

### 2.6 Exemple : différentes conditions initiales

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

# Diagrammes de prédominance

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA_{(aq)}]} : \quad (3)$$

La forme prédominante à l'équilibre du couple  $HA/A^-$  est

$HA$  pour  $pH \leq pK_a$ ,

$A^-$  pour  $pH \geq pK_a$ .

# Diagrammes de prédominance

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA_{(aq)}]} : \quad (3)$$

La forme prédominante à l'équilibre du couple  $HA/A^-$  est

$HA$  pour  $pH \leq pK_a$ ,

$A^-$  pour  $pH \geq pK_a$ .

- ▶ quantitativement :  $[HA] \geq 100[A^-]$  pour  $pH \leq pK_a - 2$  par exemple
- ▶ la prédominance n'assure pas toujours la majorité absolue d'une espèce : l'amphotère  $HA^-$  du diacide  $H_2A/HA^-/A^{2-}$  ne pourra jamais dépasser 47% si  $pK_{a2} - pK_{a1} \leq 0,5$ .

# Diagrammes de prédominance

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA_{(aq)}]} : \quad (3)$$

La forme prédominante à l'équilibre du couple  $HA/A^-$  est

$HA$  pour  $pH \leq pK_a$ ,

$A^-$  pour  $pH \geq pK_a$ .

Formuler une hypothèse sur le pH pourra permettre de négliger les concentrations de certaines espèces devant celle de l'espèce majoritaire.

## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

### 2.1 Réaction avec $\text{H}_2\text{O}$

### 2.2 Diagrammes de prédominance

### 2.3 Exercice : Diagramme de distribution

### 2.4 Force des acides et bases

### 2.5 Réaction entre deux couples

### 2.6 Exemple : différentes conditions initiales

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

# Exercice

On peut également avoir une information *quantitative*.

# Exercice

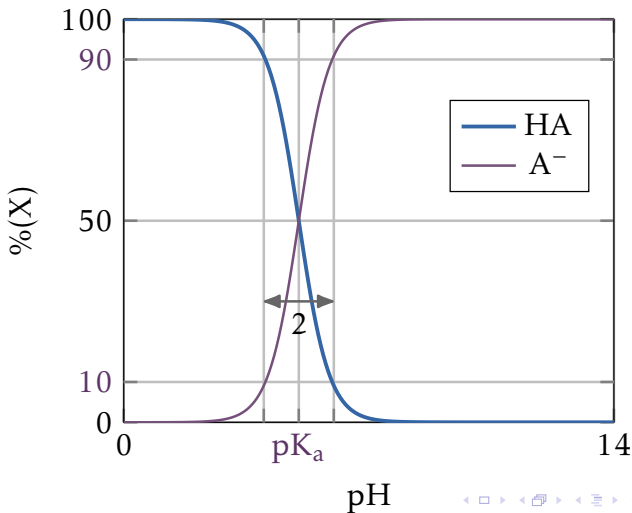
On peut également avoir une information *quantitative*.

On prépare une solution aqueuse du monoacide HA à la concentration  $c$  (ceci signifie qu'on introduit  $c$  moles par litre de HA, certainement pas qu'on aura  $[HA]=c$  à l'équilibre du fait justement de sa réaction avec l'eau). On suppose que HA ne réagit qu'avec l'eau.

- 1 Établir deux relations liant les concentrations  $[HA]$  et  $[A^-]$ , faisant intervenir  $c$ , l'activité des ions hydronium  $h$  et le  $pK_a$  du couple (HA/ $A^-$ ).
- 2 En déduire les fractions  $[HA]/c$  de la forme acide et  $[A^-]/c$  de la forme basique en fonction de  $h$  et  $K_a$ , puis de pH et  $pK_a$ .
- 3 Simplifier ces dernières expressions pour pH loin de  $pH = pK_a$  et vérifier l'allure des courbes  $\%(X)$  en fonction du pH représentée sur la figure 1.



# Correction



## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

### 2.1 Réaction avec $H_2O$

### 2.2 Diagrammes de prédominance

### 2.3 Exercice : Diagramme de distribution

### 2.4 Force des acides et bases

### 2.5 Réaction entre deux couples

### 2.6 Exemple : différentes conditions initiales

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

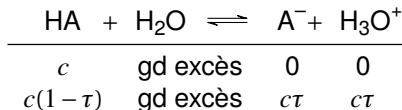
# Force relative des acides et bases

Les valeurs des  $pK_a$  permettent également de classer les acides en fonction de leur « force ».

# Force relative des acides et bases

Les valeurs des  $pK_a$  permettent également de classer les acides en fonction de leur « force ».

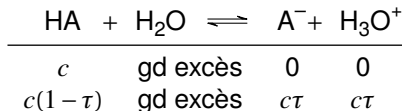
Un acide sera d'autant plus fort qu'il libérera facilement son proton :



# Force relative des acides et bases

Les valeurs des  $pK_a$  permettent également de classer les acides en fonction de leur « force ».

Un acide sera d'autant plus fort qu'il libérera facilement son proton :



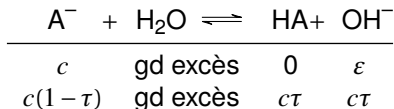
À l'équilibre :  $\frac{\tau^2}{1-\tau} \frac{c}{c^o} = K_a$ , donc à  $c$  donné :

$\tau$  élevé  $\Leftrightarrow K_a$  élevé  $\Leftrightarrow pK_a$  faible.

# Force relative des acides et bases

Les valeurs des  $pK_a$  permettent également de classer les acides en fonction de leur « force ».

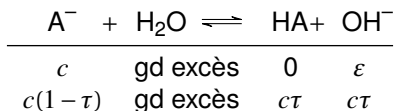
Une base sera d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton :



# Force relative des acides et bases

Les valeurs des  $pK_a$  permettent également de classer les acides en fonction de leur « force ».

Une base sera d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton :



À l'équilibre  $\frac{\tau^2}{1-\tau} \frac{c}{c^o} = K_e / K_a$ , donc à  $c$  donné :

$\tau$  élevé  $\Leftrightarrow K_a$  faible  $\Leftrightarrow pK_a$  élevé .

# Force relative des acides et bases

Les valeurs des  $pK_a$  permettent également de classer les acides en fonction de leur « force ».

Échelle verticale de  $pK_a$ .



# Force absolue

## Définition (Acides et bases forts)

Un acide  $\text{HA}$  (resp. base  $\text{A}^-$ ) est dit *fort dans l'eau* si la réaction  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (resp.  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ ) est quantitative (sens direct). Sa base conjuguée (resp. son acide conjugué) est alors dite *infiniment faible*.

Si l'acide et la base conjugués du couples sont tous les deux présents en quantités mesurables, ils sont dits *faibles*.

# Force absolue

## Définition (Acides et bases forts)

Un acide HA (resp. base  $\text{A}^-$ ) est dit *fort dans l'eau* si la réaction  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (resp.  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ ) est quantitative (sens direct). Sa base conjuguée (resp. son acide conjugué) est alors dite *infiniment faible*.

Si l'acide et la base conjugués du couples sont tous les deux présents en quantités mesurables, ils sont dits *faibles*.

acide faible/base faible :  $0 \leq \text{p}K_{\text{a}} \leq 14$

acide fort :  $\text{p}K_{\text{a}} \leq 0$

base forte :  $\text{p}K_{\text{a}} \geq 14$

# Force absolue

## Définition (Acides et bases forts)

Un acide HA (resp. base  $\text{A}^-$ ) est dit *fort dans l'eau* si la réaction  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  (resp.  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ ) est quantitative (sens direct). Sa base conjuguée (resp. son acide conjugué) est alors dite *infinitement faible*.

Si l'acide et la base conjugués du couples sont tous les deux présents en quantités mesurables, ils sont dits *faibles*.

On ne peut pas comparer les forces de deux acides forts dans l'eau : il y a *nivèlement* par le solvant (on peut mesurer leur  $\text{pK}_a$  dans un autre solvant).

# Exemples

nom usuel		$pK_a$	
NH <sub>3</sub> : ammoniac	NH <sub>3</sub> /NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	33	bases for
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup> : ion éthanolate	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	15,9	conjugués
NaOH : soude	H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup>	14,0	
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> : méthylamine	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	10,7	acides et l'eau
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : ion ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	9,20	
ClO <sup>-</sup> : ion hypochlorite/acide hypochloreux	HCIO/ClO <sup>-</sup>	7,30	
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H : acide éthanoïque (acétique)	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H/CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,75	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H : acide benzoïque	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,20	
HCO <sub>2</sub> H : acide formique	HCO <sub>2</sub> H/HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,75	
HNO <sub>2</sub> : acide nitreux	HNO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,30	
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H : acide chloroacétique	CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H/CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,80	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : acide phosphorique (triacide)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,15	
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,9	
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	0,0	
HNO <sub>3</sub> acide nitrique	HNO <sub>3</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1,8	acides for

## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

### 2.1 Réaction avec $H_2O$

### 2.2 Diagrammes de prédominance

### 2.3 Exercice : Diagramme de distribution

### 2.4 Force des acides et bases

### 2.5 Réaction entre deux couples

### 2.6 Exemple : différentes conditions initiales

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

## Lien avec les domaines de prédominance

L'acide  $HA_1$  du couple ( $HA_1/A_1^-$ ) et la base  $A_2^-$  du couple ( $HA_2/A_2^-$ ) ne peuvent pas coexister en solution si leurs domaines de prédominance sont disjoints.

- ▶ Si chacun des produits  $A_1^-$  et  $HA_2$  est présent à l'équilibre, le pH sera dans l'intersection de leurs domaines de prédominance

## Lien avec les domaines de prédominance

L'acide  $HA_1$  du couple ( $HA_1/A_1^-$ ) et la base  $A_2^-$  du couple ( $HA_2/A_2^-$ ) ne peuvent pas coexister en solution si leurs domaines de prédominance sont disjoints.

- ▶ Si chacun des produits  $A_1^-$  et  $HA_2$  est présent à l'équilibre, le pH sera dans l'intersection de leurs domaines de prédominance
- ▶ conclusion valable pour une introduction de  $HA_1$  et  $A_2^-$  en proportions comparables, sans qu'il y ait de  $A_1^-$  et  $HA_2$  initialement

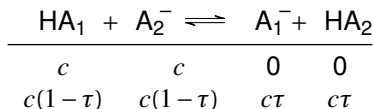
# Prévision de l'évolution d'un mélange

La constante de la réaction  $HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + HA_2$  vaut  $K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$ . Pour des réactifs introduits en proportions stœchiométriques, elle sera totale à plus de 99% (resp. nulle à moins de 1%) pour  $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$  (resp.  $pK_{a2} - pK_{a1} \leq -4$ )



# Prévision de l'évolution d'un mélange

La constante de la réaction  $\text{HA}_1 + \text{A}_2^- \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{HA}_2$  vaut  $K = 10^{\text{p}K_{\text{a}2} - \text{p}K_{\text{a}1}}$ . Pour des réactifs introduits en proportions stœchiométriques, elle sera totale à plus de 99% (resp. nulle à moins de 1%) pour  $\text{p}K_{\text{a}2} - \text{p}K_{\text{a}1} \geq 4$  (resp.  $\text{p}K_{\text{a}2} - \text{p}K_{\text{a}1} \leq -4$ )



$\tau / (1 - \tau) = 10^{\frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{a}2} - \text{p}K_{\text{a}1})}$  donc  $\tau$  élevé  $\Leftrightarrow \text{p}K_{\text{a}2} - \text{p}K_{\text{a}1}$  élevé.

# Prévision de l'évolution d'un mélange

La constante de la réaction  $HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + HA_2$  vaut  $K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$ . Pour des réactifs introduits en proportions stœchiométriques, elle sera totale à plus de 99% (resp. nulle à moins de 1%) pour  $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$  (resp.  $pK_{a2} - pK_{a1} \leq -4$ )

- ▶ le lien  $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4 \Leftrightarrow$  totale à  $\geq 99\%$  sera légèrement différent si la stœchiométrie est différente
- ▶ on utilise la *règle du  $\gamma$*  pour retrouver ce résultat

## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

### 2.1 Réaction avec $\text{H}_2\text{O}$

### 2.2 Diagrammes de prédominance

### 2.3 Exercice : Diagramme de distribution

### 2.4 Force des acides et bases

### 2.5 Réaction entre deux couples

### 2.6 Exemple : différentes conditions initiales

## 3. Méthodes de calcul

## 4. Application aux dosages

## Couples $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ et $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$

On envisage différents mélanges entre ces espèces. On précisera dans chaque cas le domaine dans lequel se trouve le pH à l'équilibre.

- 1 On mélange de l'acide hypochloreux et des ions nitreux aux concentrations respectives  $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
- 2 On mélange désormais des ions hypochlorites et de l'acide nitreux à la même concentration  $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
- 3 On mélange enfin des ions hypochlorites et de l'acide nitreux aux concentrations respectives  $c_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Déterminer la composition du mélange à l'équilibre ainsi qu'une estimation du pH.

# Correction

- 1 Domaines communs. Pas d'évolution ;  $3,3 \leq \text{pH} \leq 7,3$
- 2 Domaines disjoints. Réaction totale ;  $[\text{HClO}] = [\text{NO}_2^-] = c_1$  ;  
 $3,3 \leq \text{pH} \leq 7,3$  en négligeant les réactions avec l'eau.
- 3 Domaines disjoints. Réaction totale ;  
 $[\text{HClO}] = c_1 = [\text{NO}_2^-] = [\text{HNO}_2]$  ;  $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$  en  
négligeant les réactions avec l'eau.

1. Notion de couple acide-base

2. Constantes d'acidité

**3. Méthodes de calcul**

4. Application aux dosages

## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

## 3. Méthodes de calcul

### 3.1 Méthode de la réaction prépondérante

### 3.2 Hypothèses sur le domaine de pH

## 4. Application aux dosages

# Principe

- ▶ Dans un mélange régi par  $N$  réactions, la résolution du système de  $N$  équations à  $N$  inconnues non linéaires est très difficile.



# Principe

- ▶ Dans un mélange régi par  $N$  réactions, la résolution du système de  $N$  équations à  $N$  inconnues non linéaires est très difficile.
- ▶ On hiérarchise a priori (en fonction de leur constante) les réactions.

# Principe

- ▶ Dans un mélange régi par  $N$  réactions, la résolution du système de  $N$  équations à  $N$  inconnues non linéaires est très difficile.
- ▶ On hiérarchise a priori (en fonction de leur constante) les réactions.
  - ▶ *Réactions quantitatives* : leur avancement sera supérieur à 50%,

# Principe

- ▶ Dans un mélange régi par  $N$  réactions, la résolution du système de  $N$  équations à  $N$  inconnues non linéaires est très difficile.
- ▶ On hiérarchise a priori (en fonction de leur constante) les réactions.
  - ▶ *Réactions quantitatives* : leur avancement sera supérieur à 50%,
  - ▶ *Réactions prépondérantes* : non négligeables mais d'avancement inférieur à 50% : celle de constante la plus grande est dite *réaction prépondérante principale*.

# Algorithme

- ▶ calculer les concentrations des espèces introduites **avant réaction**
- ▶ en déduire la composition du **mélange équivalent** obtenu en effectuant toutes les réactions totales

# Algorithme

- ▶ calculer les concentrations des espèces introduites **avant réaction**
- ▶ en déduire la composition du **mélange équivalent** obtenu en effectuant toutes les réactions totales
- 1 déterminer la *réaction prépondérante principale* correspondant aux réactifs restant

# Algorithme

- ▶ calculer les concentrations des espèces introduites **avant réaction**
  - ▶ en déduire la composition du **mélange équivalent** obtenu en effectuant toutes les réactions totales
- 1 déterminer la *réaction prépondérante principale* correspondant aux réactifs restant
  - 2 calculer son avancement au moyen d'un tableau d'avancement

# Algorithme

- ▶ calculer les concentrations des espèces introduites **avant réaction**
  - ▶ en déduire la composition du **mélange équivalent** obtenu en effectuant toutes les réactions totales
- 1 déterminer la *réaction prépondérante principale* correspondant aux réactifs restant
  - 2 calculer son avancement au moyen d'un tableau d'avancement
  - 3 en déduire la composition du nouveau mélange équivalent

# Algorithme

- ▶ calculer les concentrations des espèces introduites **avant réaction**
  - ▶ en déduire la composition du **mélange équivalent** obtenu en effectuant toutes les réactions totales
- 1 déterminer la *réaction prépondérante principale* correspondant aux réactifs restant
  - 2 calculer son avancement au moyen d'un tableau d'avancement
  - 3 en déduire la composition du nouveau mélange équivalent
  - 4 recommencer avec la nouvelle *réaction prépondérante principale*



# Algorithme : terminaison

- ▶ Dans la plupart des cas, une seule étape suffira : celle entre l'acide et la base les plus forts pour une réaction acido-basique

# Algorithme : terminaison

- ▶ Dans la plupart des cas, une seule étape suffira : celle entre l'acide et la base les plus forts pour une réaction acido-basique
- ▶ Sinon, « si tout se passe bien » l'avancement à l'étape  $p + 1$  est suffisamment faible pour ne pas perturber l'équilibre de la réaction prépondérante de l'étape  $p$

# Algorithme : terminaison

- ▶ Dans la plupart des cas, une seule étape suffira : celle entre l'acide et la base les plus forts pour une réaction acido-basique
- ▶ Sinon, « si tout se passe bien » l'avancement à l'étape  $p + 1$  est suffisamment faible pour ne pas perturber l'équilibre de la réaction prépondérante de l'étape  $p$
- ▶ Si « tout ne se passe pas bien » il faut écrire la conservation de la matière, de la charge, et les différents quotients de réaction à l'équilibre...

## Algorithme : terminaison

- ▶ Dans la plupart des cas, une seule étape suffira : celle entre l'acide et la base les plus forts pour une réaction acido-basique
- ▶ Sinon, « si tout se passe bien » l'avancement à l'étape  $p + 1$  est suffisamment faible pour ne pas perturber l'équilibre de la réaction prépondérante de l'étape  $p$
- ▶ Si « tout ne se passe pas bien » il faut écrire la conservation de la matière, de la charge, et les différents quotients de réaction à l'équilibre...
- ▶ On détermine enfin les concentrations des autres espèces correspondant aux réactions quasiment nulles : leur prise en compte ne perturbe pas les équilibres précédemment caractérisés

# Solution de monoacide fort

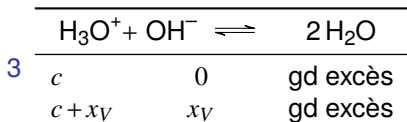
On introduit un acide fort HA à la concentration initiale  $c$  en solution aqueuse.

- 1 Établir la liste des acides et bases présents initialement. Les classer par force et en déduire la réaction quantitative.
- 2 Quelle est la composition du mélange équivalent obtenu après réalisation des réactions totales ? En déduire l'expression correspondante du pH en fonction de  $c$  et  $c^\circ$ .
- 3 Calculer, pour  $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  le pH et les concentrations en HA et  $\text{A}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ . L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est-il réalisé ?
- 4 Déterminer, en considérant cet équilibre les véritables concentrations de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  quand tous les équilibres sont réalisés. Calculer leur valeurs. On considérera que  $c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- 5 Justifier que pour  $c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la réaction totale entre HA et  $\text{H}_2\text{O}$  est suffisante pour déterminer la composition du système. Que peut-on dire si  $c \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

# Correction

1  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c$ ,  $[\text{OH}^-] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :  $\text{pH} = -\log c/c^\circ$ .

2  $\text{pH} = 3$   $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-10} \gg 1 \cdot 10^{-14}$ .



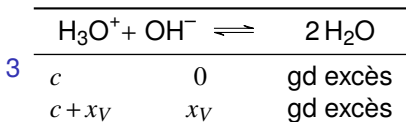
3  $x_V < 0$ . On suppose  $|x_V| \ll 1 \cdot 10^{-3}$   $x_V = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow$   
 $[\text{OH}^-] = K_e/c$ .

4 la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est OK, on s'en sert pour sortir celle de  $\text{OH}^-$ . Sinon,  $\text{pH} \approx 7 \dots$

# Correction

1  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c$ ,  $[\text{OH}^-] = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :  $\text{pH} = -\log c/c^\circ$ .

2  $\text{pH} = 3$   $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-10} \gg 1 \cdot 10^{-14}$ .



$x_V < 0$ . On suppose  $|x_V| \ll 1 \cdot 10^{-3}$   $x_V = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow$   
 $[\text{OH}^-] = K_e/c$ .

4 la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est OK, on s'en sert pour sortir celle de  $\text{OH}^-$ . Sinon,  $\text{pH} \approx 7 \dots$

L'autoprotolyse de l'eau aura peu d'influence sur les quantités notables de matière à l'équilibre si les concentrations des acides et bases sont  $\gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## pH d'un monoacide fort dans l'eau pure

Le pH d'une solution de monoacide fort de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = -\log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \leq 6.$$



## pH d'un monoacide fort dans l'eau pure

Le pH d'une solution de monoacide fort de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = -\log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \leq 6.$$

## pH d'une monobase forte

De même le pH d'une monobase forte de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = 14 + \log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \geq 8.$$

## pH d'un monoacide fort dans l'eau pure


Le pH d'une solution de monoacide fort de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = -\log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \leq 6.$$

## pH d'une monobase forte

De même le pH d'une monobase forte de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = 14 + \log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \geq 8.$$

-  Ici la concentration  $c$  désigne la quantité introduite, pas la concentration à l'équilibre.

## pH d'un monoacide fort dans l'eau pure


Le pH d'une solution de monoacide fort de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = -\log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \leq 6.$$

## pH d'une monobase forte

De même le pH d'une monobase forte de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = 14 + \log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \geq 8.$$

- ▶  Ici la concentration  $c$  désigne la quantité introduite, pas la concentration à l'équilibre.
- ▶ Représentation graphique des zones de validité

## pH d'un monoacide fort dans l'eau pure


Le pH d'une solution de monoacide fort de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = -\log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \leq 6.$$

## pH d'une monobase forte

De même le pH d'une monobase forte de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = 14 + \log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \geq 8.$$

- ▶  Ici la concentration  $c$  désigne la quantité introduite, pas la concentration à l'équilibre.
- ▶ Représentation graphique des zones de validité

## pH d'un monoacide fort dans l'eau pure


Le pH d'une solution de monoacide fort de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = -\log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \leq 6.$$

## pH d'une monobase forte

De même le pH d'une monobase forte de concentration  $c$  est donné avec une bonne approximation par :

$$\text{pH} = 14 + \log c/c^\circ \quad \text{pour : } c \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{ie pour : } \text{pH} \geq 8.$$

- ▶  Ici la concentration  $c$  désigne la quantité introduite, pas la concentration à l'équilibre.
- ▶ Représentation graphique des zones de validité

Effectuer la démonstration pour la monobase forte

# pH d'une solution de monoacide faible I

On introduit un acide faible HA, de base conjuguée  $A^-$  et de constante d'acidité  $K_a \gg 1 \cdot 10^{-7}$  en solution aqueuse à la concentration initiale  $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- 1 Classer les acides et les bases présents en solution par force. Calculer les constantes des réactions acide-base envisageables. Déterminer la réaction prépondérante.
- 2 Établir le bilan d'avancement de la réaction prépondérante et l'équation déterminant le taux d'avancement  $\tau_{eq}$  à l'équilibre.
- 3 On suppose qu'on peut négliger l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
  - a Dédurre de 2 une approximation de  $\tau_{eq}$ , puis du pH pour  $c_A \gg K_a c^\circ$  et  $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À quelles valeurs du pH ce domaine de validité correspond-il ?
  - b Dédurre de même de 2 une approximation de  $\tau_{eq}$ , puis du pH pour  $c_A \ll K_a c^\circ$ . À quelles valeurs du pH ce domaine de validité correspond-il ? Quelle expression reconnaît-on ?
  - c Déterminer, dans chacun des cas précédents, la composition du système.
- 4 Justifier que si  $h \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , il est légitime de négliger l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Justifier que pour  $K_a \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on aura bien  $h \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- 5 Calculer le pH d'une solution d'acide éthanóique  $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,75$  de concentration  $c_A = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , puis d'une solution de l'acide  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NH}_2^+$  ( $pK_a(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NH}_2^+/\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NH}) = 1,0$  à la même concentration.

# Correction

- 1 réaction prépondérante :  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  de constante  $K_a \gg K_e$

	HA	+	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	A <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	
2	c		gd excès		0		0	$\rightarrow \frac{\tau^2}{1-\tau} = \frac{K_a c^0}{c_A}$
	c(1-τ)		gd excès		cτ		cτ	

- 3 a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c\tau_{\text{eq}} = \sqrt{c_A K_a c^0} \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log \frac{c_A}{c^0})$ . On a donc :

$$K_a \ll \frac{c_A}{c^0} \rightarrow \text{p}K_a \geq -\log \frac{c_A}{c^0} + 1 \rightarrow 2\text{p}K_a \geq 2\text{pH} + 1 \rightarrow \text{pH} \leq \text{p}K_a - \frac{1}{2}.$$

On prendra  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$  pour être tranquille.

- b  $1 - \tau \ll 1$  :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq c$ ,  $\text{pH} = -\log \frac{c_A}{c^0}$ .

$$K_a \gg \frac{c_A}{c^0} \rightarrow \text{p}K_a \leq -\log \frac{c_A}{c^0} - 1 \rightarrow \text{pH} \geq \text{p}K_a + 1.$$

- c  $c_A \gg K_a c^0$  :  $[\text{HA}] = c(1 - \tau_{\text{eq}})$ ,  $[\text{A}^-] = [\text{HA}] = c\tau_{\text{eq}}$  et  $[\text{OH}^-] = K_e / c\tau$ .

$$c_A \ll K_a c^0 : [\text{A}^-] = [\text{HA}] \simeq c \text{ et } [\text{OH}^-] = K_e / c,$$

$$\tau_{\text{eq}} = 1 - \frac{c_A}{K_a c^0} \rightarrow [\text{HA}] = c \frac{c_A}{K_a c^0}$$

- 4 Pour ajuster  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ , on devra produire une toute petite quantité de

## pH d'une solution de monoacide faible dans l'eau pure

Le pH d'une solution de monoacide faible, de constante d'acidité  $K_a \gg \sqrt{K_e}$ , et de concentration  $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est donné avec une bonne approximation par :

- ▶  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log \frac{c_A}{c^\circ})$  pour  $c_A \gg K_a c^\circ$ , ie pour  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ .
- ▶  $\text{pH} = -\log \frac{c_A}{c^\circ}$  pour  $c_A \ll K_a c^\circ$ , ie pour  $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$  : un acide faible dilué se dissocie presque totalement, comme le ferait un acide fort.

Si la solution obtenue par ces formules est suffisamment acide ( $h \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), il est légitime de négliger la contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la valeur du pH.



## pH d'une solution de monoacide faible dans l'eau pure

Le pH d'une solution de monoacide faible, de constante d'acidité  $K_a \gg \sqrt{K_e}$ , et de concentration  $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est donné avec une bonne approximation par :

- ▶  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log \frac{c_A}{c^\circ})$  pour  $c_A \gg K_a c^\circ$ , ie pour  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ .
- ▶  $\text{pH} = -\log \frac{c_A}{c^\circ}$  pour  $c_A \ll K_a c^\circ$ , ie pour  $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$  : un acide faible dilué se dissocie presque totalement, comme le ferait un acide fort.

Si la solution obtenue par ces formules est suffisamment acide ( $h \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), il est légitime de négliger la contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la valeur du pH.

- ▶ ☠ De nouveau,  $c$  n'est pas la concentration à l'équilibre :  $c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ .

## pH d'une solution de monoacide faible dans l'eau pure

Le pH d'une solution de monoacide faible, de constante d'acidité  $K_a \gg \sqrt{K_e}$ , et de concentration  $c_A \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est donné avec une bonne approximation par :

- ▶  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log \frac{c_A}{c^\circ})$  pour  $c_A \gg K_a c^\circ$ , ie pour  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ .
- ▶  $\text{pH} = -\log \frac{c_A}{c^\circ}$  pour  $c_A \ll K_a c^\circ$ , ie pour  $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$  : un acide faible dilué se dissocie presque totalement, comme le ferait un acide fort.

Si la solution obtenue par ces formules est suffisamment acide ( $h \gg 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), il est légitime de négliger la contribution de l'autoprotolyse de l'eau à la valeur du pH.

- ▶ ☠ De nouveau,  $c$  n'est pas la concentration à l'équilibre :  $c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ .
- ▶ si les formules précédentes donnent un  $\text{pH} \approx 7$ , on devrait comme précédemment considérer également l'autoprotolyse de l'eau. Le calcul présente cependant peu d'intérêt puisque la solution est alors pratiquement neutre.

## 1. Notion de couple acide-base

## 2. Constantes d'acidité

## 3. Méthodes de calcul

### 3.1 Méthode de la réaction prépondérante

### 3.2 Hypothèses sur le domaine de pH

## 4. Application aux dosages

# Principe

Pour simplifier certains calculs :

- ▶ on formule une hypothèse sur la valeur du pH pour négliger certaines espèces devant d'autres

# Principe

Pour simplifier certains calculs :

- ▶ on formule une hypothèse sur la valeur du pH pour négliger certaines espèces devant d'autres
- ▶ on vérifie la cohérence à l'issue du calcul

# Principe

Pour simplifier certains calculs :

- ▶ on formule une hypothèse sur la valeur du pH pour négliger certaines espèces devant d'autres
- ▶ on vérifie la cohérence à l'issue du calcul

# Principe

Pour simplifier certains calculs :

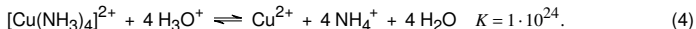
- ▶ on formule une hypothèse sur la valeur du pH pour négliger certaines espèces devant d'autres
- ▶ on vérifie la cohérence à l'issue du calcul

## Raisonnement type pour un acide faible

Supposons  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ . Alors on peut supposer  $[\text{HA}] \simeq c_a$ . On détermine sous cette hypothèse la valeur du pH, dont on vérifie qu'il est bien inférieur à  $\text{p}K_a - 1$ . On peut alors calculer  $[\text{A}^-] \simeq \frac{c_a K_a}{h}$ . Si la valeur du pH obtenue n'est pas inférieure à  $\text{p}K_a - 1$ , on doit abandonner l'hypothèse et éventuellement considérer l'hypothèse contraire :  $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ .

## Exemple : dissociation d'un complexe I

On considère la dissociation du complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  en milieu très acide, décrite dans ces conditions par la réaction :



On donne  $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ . On considère qu'initialement la solution est à  $\text{pH} = 8$  et contient une concentration  $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  et des quantités négligeables de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .

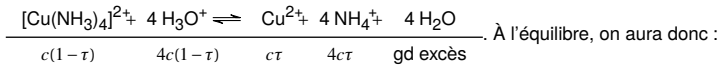
On introduit des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la concentration  $c_a = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On fait l'hypothèse qu'à l'équilibre  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$  et  $\text{pH} \leq 6$ .

- 1 Justifier qu'il est légitime de négliger  $[\text{NH}_3]$  devant  $[\text{NH}_4^+]$  et  $[\text{OH}^-]$  devant  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . En déduire l'avancement à l'équilibre de la réaction de dissociation (4).
- 2 En déduire la valeur du pH, les concentrations en  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$  et vérifier la validité de l'hypothèse.
- 3 Vérifier qu'initialement (ie pour  $\text{pH} = 8$ ), il est légitime de négliger les concentrations de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .



# Correction 1

- 1 Pour  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ , on se trouve dans le domaine de prédominance de  $\text{NH}_4^+$ , on peut donc négliger  $[\text{NH}_3]$  devant  $[\text{NH}_4^+]$ . L'avancement de la réaction  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$  ne fera donc pas varier  $[\text{NH}_4^+]$  de manière significative.  
Pour  $\text{pH} \leq 6$ , on pourra négliger  $[\text{OH}^-]$  devant  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et de la même manière on ne considérera pas la réaction  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ .  
On dresse le tableau d'avancement de la seule réaction :



$\left(\frac{\tau}{1-\tau}\right)^5 = 1 \cdot 10^{24}$ . On suppose que  $\tau$  est proche de 1. On calcule sous cette hypothèse  $1 - \tau \approx 10^{-24/5} = 1,6e-5$  :  $\tau$  est bien proche de 1, la réaction de dissociation est bien totale.

## Correction II

- 2 On en déduit :  $h = 4c(1 - \tau)$  soit,  $\text{pH} = 5,2$ . On vérifie qu'il est bien inférieur à  $\text{p}K_a - 1$  et à 6 : les hypothèses sont bien légitimes. On calcule enfin  $[\text{Cu}^{2+}] = c\tau \approx 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NH}_4\equiv] = 4c\tau \approx 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = c(1 - \tau) = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{NH}_3] = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} [\text{NH}_4^+] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On retrouve que cette dernière concentration est bien négligeable devant  $[\text{NH}_4^+]$ . Pour  $\text{pH} = 8$ ,  $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4\equiv]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = 6e - 2$  :  $[\text{NH}_3]$  est toujours négligeable devant  $[\text{NH}_4\equiv]$ . Il n'est par ailleurs pas nécessaire d'étudier l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau puisque la concentration  $[\text{H}_3\text{O}\equiv]$  est donnée ( $h_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

On étudie alors l'équilibre : 
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{c(1 - \tau)} + \frac{4 \text{ H}_3\text{O}^+}{h_0} \rightleftharpoons \frac{\text{Cu}^{2+}}{c\tau} + \frac{4 \text{ NH}_4^+}{4c\tau} + \frac{4 \text{ H}_2\text{O}}{\text{gd excès}}.$$
 On

détermine l'avancement à l'équilibre :  $\frac{4^4 c^5 \tau^5}{h_0^4 c(1 - \tau)} = 1 \cdot 10^{24}$ , soit

$\frac{\tau^5}{1 - \tau} = \frac{1 \cdot 10^{24} h_0^4}{4^4 c^4} = \left( \frac{1 \cdot 10^6 h_0}{4c} \right)^4 = 3,9e - 7$ . On suppose donc cette fois que  $\tau$  est petit devant 1. On

calcule sous cette hypothèse  $\tau \approx \left( \frac{1 \cdot 10^6 h_0}{4c} \right)^{4/5} \approx 5,2e - 2$ , qui est bien petit devant 1.

L'avancement de la réaction de dissociation du complexe est donc négligeable, il était bien légitime de négliger  $[\text{NH}_4\equiv]$  et  $[\text{Cu}^{2+}]$ .

# Correction III

1. Notion de couple acide-base

2. Constantes d'acidité

3. Méthodes de calcul

4. Application aux dosages

# Indispensable

- ▶ les réactions définissant le  $K_a$
- ▶ les  $pK_a$  et couples de l'eau.
- ▶ le classement acides/bases → prévision des réactions.
- ▶ les zones de prédominance,  $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ .
- ▶ connaître et savoir établir le pH d'une solution d'acide fort ou faible.