

Table des matières

1 Définitions	1
2 Le cas particulier de l'eau et définition du pH	2
2.1 L'autoprotolyse de l'eau	2
2.2 Le pH d'une solution	2
3 La constante d'acidité	3
3.1 Définition	3
3.2 Le diagramme de prédominance et les courbes de distribution	3
4 Les réactions acido-basique	4
4.1 Exemple	4
4.2 Acides et bases fortes et faibles	5
4.3 Un acide fort dans l'eau	6

1 Définitions

Définition. Un **acide** est une entité chimique (molécule ou ion) pouvant céder un proton H⁺. On le note AH.

Une **base** est une entité chimique (molécule ou ion) pouvant capter un proton H⁺. On le note A⁻.

Une **couple acido-basique** est noté AH/A⁻.

Exemple 1 : Acide chlorhydrique/ion chlorure : HCl/Cl⁻

Ion ammonium/ammoniac : NH₄⁺/NH₃

Acide acétique/ion acétate : CH₃COOH/CH₃COO⁻

Acide nitrique/ion nitrate : HNO₃ /NO₃⁻

Acide nitreux/ion nitrite : HNO₂/NO₂⁻

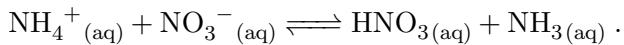
Définition. Un **polyacide** est une espèce susceptible de libérer plusieurs protons H⁺.

Exemple 2 : Acide phosphorique/ion dihydrogénophosphate/ion hydrogénophosphate/ion phosphate : H₃PO₄/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻.

Définition. Une **réaction acido-basique** correspond à un échange d'un ou plusieurs protons entre une base et un acide.

On la note en général : A₁H + A₂⁻ ⇌ A₁⁻ + A₂H.

Exemple 3 : Prenons la réaction



L'acide NH_4^+ réagit avec la base NO_3^- pour former l'acide HNO_3 et la base NH_3 . Il y a eu un transfert d'un proton de NH_4^+ vers NO_3^- . Le signe " \rightleftharpoons " signifie que la réaction atteint un équilibre.

La majorité des réactions que nous étudierons se dérouleront en milieu aqueux. Très souvent, l'indice aqueux n'est pas indiqué (sauf s'il y a ambiguïté : présence de gaz, de solides...).

2 Le cas particulier de l'eau et définition du pH

Comme la majeure partie des réactions se font en milieux aqueux, nous devons nous intéresser à l'espèce particulière qu'est H_2O . L'eau servant de solvant à la plupart des réactions chimiques, son étude particulière est indispensable.

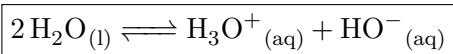
2.1 L'autoprotolyse de l'eau

Propriété. L'eau entre en jeu dans deux couples : H_2O est une base dans le couple $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ et est un acide dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.

Remarque : Les espèces à la fois base et acide dans deux couples différents sont nommées **amphotères**.

Remarque : L'ion H^+ , c'est-à-dire un proton isolé, n'existe pas en solution aqueuse. Il s'agit de l'espèce H_3O^+ , l'ion hydronium. On le note H^+ par abus d'écriture et de langage.

Définition. En solution aqueuse, la réaction suivante est spontanée



et l'équilibre est très rapide et toujours réalisé. Cet équilibre est appelé réaction **d'autoprotolyse de l'eau**.

La constante d'équilibre de cette réaction est nommée **produit ionique de l'eau**, elle est noté K_e et, par définition de l'équilibre chimique, on a $Q_r = a(\text{H}^+)a(\text{HO}^-)/a(\text{H}_2\text{O})^2 = K_e$, soit

$$K_e = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}^+]}{c_0^2} = 10^{-14} \quad \text{et} \quad [\text{p}K_e = -\log K_e = 14] \quad \text{à} \quad 25^\circ\text{C} \quad (2.1)$$

avec $[\text{HO}^-]$ la concentration en ions HO^- , $[\text{H}^+]$ la concentration en ions H^+ et $c_0 = 1 \text{ mol/L}$.

Remarque : Par abus d'écriture, on n'écrira parfois pas c_0 en se rappelant alors que les concentrations doivent être exprimées en mole/L.

Ainsi, dans toutes les solutions aqueuses, la relation entre les concentrations (2.1) est toujours vérifiée.

2.2 Le pH d'une solution

Définition. On définit le potentiel hydrogène, ou **pH**, d'une solution la grandeur

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{mol/L}) . \quad (2.2)$$

Remarque : On rappelle que la fonction mathématique \log , ou \log_{10} , correspond au logarithme décimal, ou logarithme en base 10. On a par définition

$$x = \log 10^x = \frac{\ln 10^x}{\ln 10} .$$

En règle général, on ne donne jamais le pH avec plus de deux chiffres significatifs. La précision des appareils de mesure est trop faible pour espérer avoir des résultats plus précis.

Application 1 : Pour un pH de 6, quelle est la concentration en ions H_3O^+ ? Et que vaut le pH pour $[H_3O^+] = 10^{-12} \text{ mol/L}$?

Propriété. À l'aide du produit ionique de l'eau, on peut définir $pOH = -\log[HO^-] = pK_e - pH$.

Application 2 : Pour un pH de 6, quelle est la concentration en ions HO^- ? Et que vaut le pH pour $[HO^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$?

On constate que si le pH est supérieur ou inférieur à 7, les ions majoritaires dans l'eau changent. Cela implique des différences d'actions sur un corps extérieurs plongés dans l'eau. En effet, les ions HO^- ou H_3O^+ n'ont pas le même effet sur la matière organique par exemple.

Propriété. Si une solution a un pH

- ▷ entre 0 et 7, les ions H^+ sont majoritaires et la solution est dite **acide**;
- ▷ égal à 7, il y a autant d'ions H^+ que d'ions HO^- et la solution est dite **neutre**;
- ▷ entre 7 et 14, les ions HO^- sont majoritaires et la solution est dite **basique**.

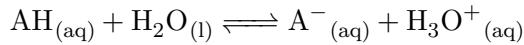
Remarque : Dans le cadre des solutions diluées qui nous intéressent, le pH est toujours compris entre 0 et 14.

3 La constante d'acidité

3.1 Définition

Dans le cadre de l'étude des solutions aqueuses, la réaction d'un couple acido-basique quelconque avec le couple acido-basique H^+/H_2O de l'eau joue un rôle important.

Définition. La **constante d'acidité** est la constante de réaction de la réaction d'un acide, noté AH, sur l'eau en solution aqueuse. Elle est notée K_a . C'est donc la constante d'équilibre de la réaction :



On a donc par définition de l'équilibre, $Q_r = K_a$, et avec les concentrations d'équilibres

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{c_0[AH]} = \frac{[A^-][H^+]}{c_0[AH]} . \quad (3.1)$$

Par analogie avec le pH, on définit le **pKa** du couple AH/A⁻ par

$$pK_a = -\log K_a . \quad (3.2)$$

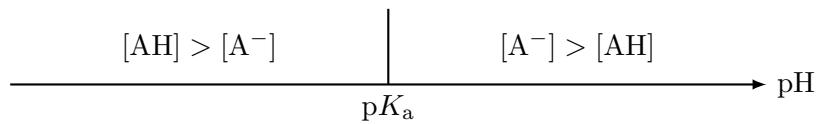
3.2 Le diagramme de prédominance et les courbes de distribution

À l'aide des règles de calcul du logarithme, on a immédiatement en prenant le logarithme décimal de la définition du K_a

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) . \quad (3.3)$$

| Application 3 : Quel forme du couple domine si on a $pH > pK_a$? Et si $pH < pK_a$?

Propriété. On peut définir, en solution aqueuse, le **diagramme de prédominance** d'un couple acido-basique en fonction du pH.



En particulier, on a

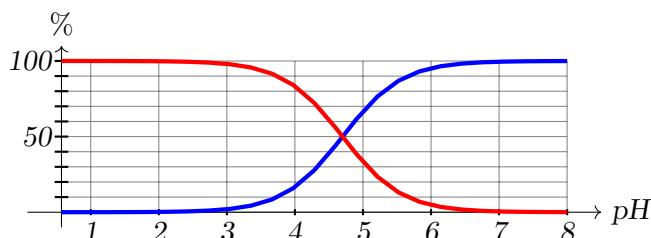
$$[AH] = [A^-] \implies pH = pK_a .$$

Grâce à ce diagramme, en plongeant le couple acido-basique dans l'eau, on sait quelle forme du couple domine en fonction du pH de la solution.

Remarque : Il s'agit bien d'une notion de prédominance, au sens où pour tout pH, l'équilibre chimique impose la coexistence des deux formes du couples. Toutefois, dans la zone de pH en dehors de la zone $pK_a + 1$ et $pK_a - 1$, il y a au minimum un facteur 10 entre les concentrations. En dehors de cette zone, on peut considérer que seule l'espèce majoritaire est effectivement présente.

⚠️⚠️⚠️ **Attention !** La forme acide ou basique qui domine n'a rien à avoir avec le caractère acide ou basique d'une solution, qui dépend de l'autoprotolyse. En effet, la forme basique d'un couple peut dominer en solution acide ou inversement.

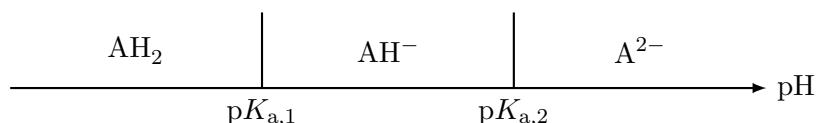
Application 4 : Le diagramme ci-dessous est le diagramme de distribution des espèces CH_3COOH et CH_3COO^- .



Indiquer quelle courbe représente chaque espèce et en donner le pK_a du couple.

Cas des polyacides : Certaines espèces peuvent libérer plusieurs protons, on parle alors de polyacides. Pour chaque libération d'un proton, on définit une constante d'acidité différente.

On peut résumer la situation sur le diagramme de prédominance suivant pour un diacide AH_2 pouvant libérer deux protons. On n'indique sur le diagramme que la forme chimique qui domine.

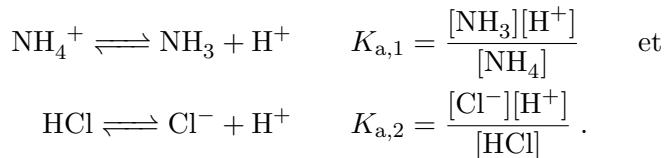


4 Les réactions acido-basique

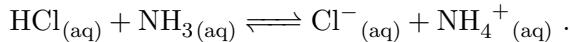
4.1 Exemple

Prenons deux espèces acido-basiques, l'ammoniac et l'acide chlorydrique. Le $pK_{a,1}$ du couple NH_4^+ / NH_3 est égal à 9.2 et le $pK_{a,2}$ du couple HCl / Cl^- vaut -3. Commençons par écrire les deux réactions des couples

ainsi que les constantes d'équilibres correspondantes. On a, à l'équilibre,



La réaction chimique acido-basique est



La constante de réaction vaut

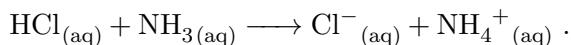
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{HCl}]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad \boxed{K = \frac{K_{\text{a},2}}{K_{\text{a},1}} = 10^{pK_{\text{a},1} - pK_{\text{a},2}}} = 10^{12.2}.$$

On retrouver cette relation en écrivant

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{HCl}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCl}]_{\text{eq}}} \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}}.$$

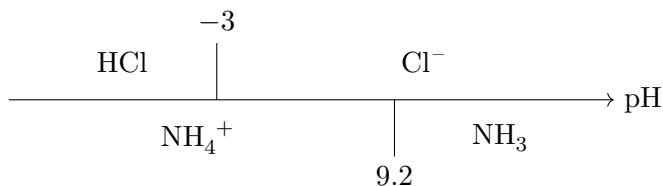
Remarque : Cette démonstration suppose des sous-équilibres qui ne sont pas forcément atteints.

Cette réaction est donc totale et donc il faut écrire



Remarque : Pour qu'une réaction soit considérée comme totale, et donc pouvant être utilisée lors d'une réaction de dosage, il faut que les pK_a soit séparés d'au moins 3. Ainsi, la constante de réaction est supérieure à 10^3 ou inférieure à 10^{-3} .

On constate que l'acide avec le pK_a le plus faible va réagir avec la base avec le pK_a le plus fort. Ce résultat peut se comprendre à l'aide d'un diagramme de prédominance.



L'acide HCl n'a pas de domaine de pH commun avec la base NH₃. Ainsi, ces deux espèces ne peuvent jamais coexister. Si elles se trouvent en présence l'une de l'autre, elles vont réagir au cours d'une réaction acido-basique.

Application 5 : Pour les couples ci-dessous, indiquer la réaction acido-basique correspondante et la constante de réaction correspondante :

- ▷ HF/F⁻ $pK_a = 3.2$ et HCN/CN⁻ $pK_a = 9.2$;
- ▷ HClO/ClO⁻ $pK_a = 8$ et H₂PO₃/HPO₃⁻ $pK_a = 2$;
- ▷ H₂CO₃/HCO₃⁻ $pK_a = 6.3$ et HCO₂H/HCO₂⁻ $pK_a = 3.8$.

4.2 Acides et bases fortes et faibles

4.2.1 Les couples de l'eau

Revenons sur les couples de l'eau. Pour le couple H₃O⁺/H₂O, la réaction s'écrit H₃O⁺ → H₂O + H⁺. La constante d'acidité vaut donc $K_a = a(\text{H}_2\text{O})[\text{H}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$ car l'activité de l'eau vaut 1 tandis que H₃O⁺ et H⁺ ne sont que deux écritures de la même entité chimique.

De plus, pour le couple H₂O/HO⁻, la réaction est par définition l'autoprotolyse de l'eau. La constante d'acidité de ce couple est donc par définition le produit ionique de l'eau K_e .

4.2.2 Échelle des bases et acides

On peut donc créer une échelle des bases et des acides en fonction des pK_a des couples, représentée figure 1.

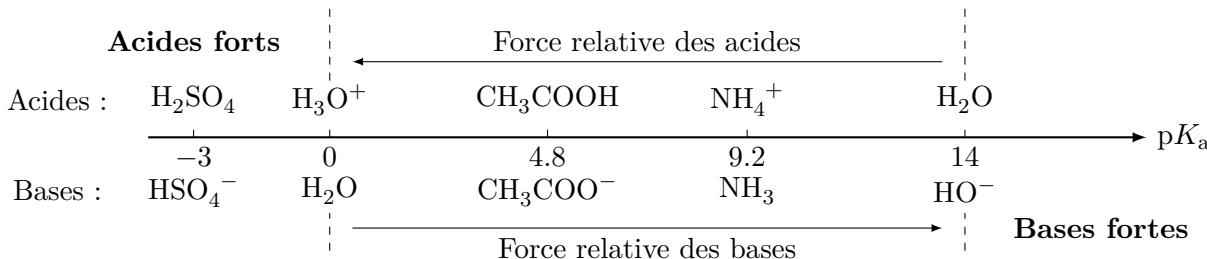


Fig. 1 – Échelle des bases et acides selon les pK_a .

Définition. En échelle relative, on dit qu'un **acide est plus fort** qu'un autre si son pK_a est plus faible. À l'inverse, une **base est plus forte** qu'une autre si son pK_a est plus élevé. La notion de force en échelle absolue se compare à la force des couples de l'eau. En première approximation, on retiendra que

- ▷ les acides de $pK_a < 0$ sont des acides **forts** ;
- ▷ les bases de $pK_a > 14$ sont des bases **fortes**.

À l'inverse, les acides et les bases qui ne sont pas forts sont dit **faibles**.

Propriété. Dans une solution, l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte. C'est cette réaction qui a la constante d'équilibre la plus élevée.

4.3 Un acide fort dans l'eau

Considérons la mise en solution aqueuse de l'acide chlorhydrique HCl , sachant que $pK_a(\text{HCl}/\text{Cl}^-) = -3$. On note n le nombre de moles de HCl mises en solution et V le volume total de la solution. On note $c = n/V$ la concentration totale en acide chlorhydrique et ions chlorure.

4.3.1 Calcul exact

Il s'agit d'une réaction acido-basique, donc deux réactions sont à prendre en compte. En effet, il faut toujours considérer l'autoprotolyse de l'eau. Il vient



De plus, par conservation de la quantité d'ions chlorure impose

$$c = [\text{Cl}^-] + [\text{HCl}] .$$

Et enfin, la conservation de la charge électrique impose aussi

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

Nous avons quatre concentrations inconnues et quatre équations liant ces concentrations. Chaque concentration est donc parfaitement déterminée par la résolution du système. Toutefois, cette résolution est assez fastidieuse. Après calcul, on peut en effet montrer que pour connaître le pH, il faut résoudre l'équation d'ordre trois $(h^2 - K_e) \left(1 + \frac{h}{K_a}\right) = hc$ avec $h = [\text{H}^+]$.

4.3.2 Méthode de la réaction prépondérante

Le calcul du pH d'une solution doit tenir compte des équilibres entre tous les acides et toutes les bases présentes en solution. En utilisant la conservation molaire des différentes espèces et la neutralité électrique des solutions, il est possible de trouver un système d'équation avec autant d'équations que d'inconnues. Ainsi, il est possible numériquement de trouver chaque concentration exactement. Toutefois, cette méthode est très fastidieuse et surtout souvent inutile.

Propriété. La **méthode de la réaction prépondérante** admet que le pH de la solution est imposé en première approximation uniquement par la réaction acido-basique de constante de réaction la plus élevée. On considère ainsi que les ions H^+ et HO^- sont apportés uniquement par les espèces acido-basiques mises en solution et on néglige l'apport initial d'ions par l'autoprotolyse de l'eau.
Si le résultat est absurde, il faut considérer l'autoprotolyse de l'eau.

Un résultat absurde est par exemple l'obtention d'un pH basique après avoir mis un acide en solution.

4.3.3 Retour sur le calcul du pH d'un acide fort dans l'eau

Cette fois, l'autoprotolyse de l'eau est négligée. Il vient le tableau d'avancement ci-dessous.

	HCl	\rightleftharpoons	Cl^-	$+$	H^+
Etat initial (mole/L)	c		0		0
Etat final (mole/L)	$c - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

À l'équilibre, on a $\frac{\xi_{\text{eq}}^2}{c - \xi_{\text{eq}}} = 10^3$. Au vu de la valeur de la constante de réaction, on peut considérer la réaction comme totale et on a $[\text{H}^+] = \xi_{\text{eq}} = c$. Ainsi, on a $\text{pH} = -\log c$.

Cette formule n'est valide que si c est suffisamment grand, en effet si $c = 10^{-10}$ mol/L, cette formule conduit à un pH de 10. C'est absurde, une solution initialement neutre ne peut pas devenir basique si on lui ajoute un acide. Dans ce cas, le pH est imposé par l'autoprotolyse de l'eau et il reste autour de 7.

Propriété. Un acide fort est un acide qui se dissocie totalement dans l'eau pour libérer des ions H^+ .

De même, on aura qu'une base forte est une base qui réagit totalement avec l'eau pour libérer des ions HO^- .

Remarque : Si on suppose que $h = [\text{H}^+]$ reste inférieur à 1 mol/L, on a h/K_a qui est très petit devant 1. Ainsi, l'équation exacte donnant le pH $(h^2 - K_e) \left(1 + \frac{h}{K_a}\right) = hc$ devient $h^2 - K_e = hc$. La solution positive de cette équation est $h = (c + \sqrt{c^2 + 4K_e})/2$. Ainsi, selon la valeur de c par rapport à 10^{-7} mol/L, on retrouve exactement les résultats précédents.