

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 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 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 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 (HCl) et sulfuriques (H_2SO_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 NH_3 apporte l'azote nécessaire à la production des protéines : affecte aussi l'acidité du milieu

Bases

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

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 H_2O

2. Constantes d'acidité

3. Méthodes de calcul

4. Application aux dosages

Définition (Acides et bases)

- ▶ Un *acide de Brønsted*^a, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton H⁺ (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).

^aJ. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

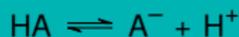
Définition (Acides et bases)

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

^aJ. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

Définition (Acides et bases)

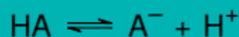
- ▶ Un *acide de Brønsted*^a, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton H⁺ (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).
- ▶ Une *base de Brønsted*, notée A⁻, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de capter un proton H⁺ (ou de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



^aJ. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

Définition (Acides et bases)

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

^aJ. Brønsted, chimiste danois (1879–1947).

Définition (Acides et bases)

- ▶ Un *acide de Brønsted*^a, noté HA, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de céder un proton H⁺ (ou de provoquer la libération d'un proton du solvant).
- ▶ Une *base de Brønsted*, notée A⁻, est une espèce moléculaire (neutre ou ionique) susceptible de capter un proton H⁺ (ou de provoquer la captation d'un proton par le solvant).
- ▶ L'espèce A⁻ est la *base conjuguée* de l'acide HA. Ils forment le *couple acide-base* noté HA/A⁻, 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⁺.
- ▶ Un *amphotère* ou *ampholyte* est une espèce possédant à la fois les caractères acide et basique.

^aJ. 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	H ₂ S diacide 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	CO ₂ (aq) diacide 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 ₂ S diacide 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	CO _{2(aq)} diacide HCO ₃ ⁻ amphotère

- ▶ ion hydronium H₃O⁺ : forme solvatée de H⁺ : une molécule de H₂O par H⁺, 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	H ₂ S diacide 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	CO _{2(aq)} diacide HCO ₃ ⁻ amphotère

- ▶ ion hydronium H₃O⁺ : forme solvatée de H⁺ : une molécule de H₂O par H⁺, au contraire des autres ions.
- ▶ on parle d'acide **dans H₂O** si le proton est libéré par le solvant, comme pour CO₂

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 H_2O

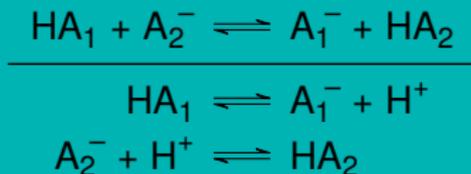
2. Constantes d'acidité

3. Méthodes de calcul

4. Application aux dosages

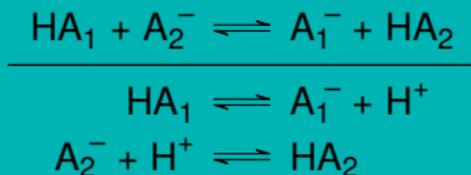
Définition (Réaction acido-basique)

L'acide HA₁ du couple (HA₁/A₁⁻) et la base A₂⁻ du couple (HA₂/A₂⁻) peuvent *échanger* un proton au cours de la *réaction acido-basique* :



Définition (Réaction acido-basique)

L'acide HA₁ du couple (HA₁/A₁⁻) et la base A₂⁻ du couple (HA₂/A₂⁻) 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

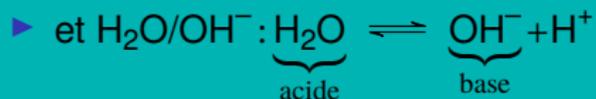
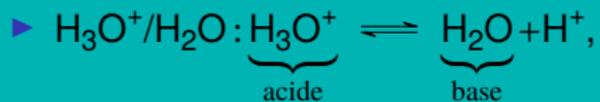
1.3 Propriétés acido-basiques du solvant H_2O

2. Constantes d'acidité

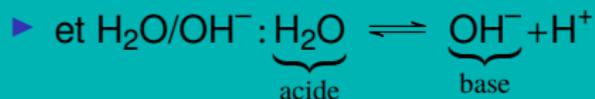
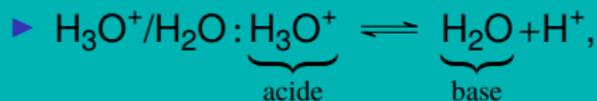
3. Méthodes de calcul

4. Application aux dosages

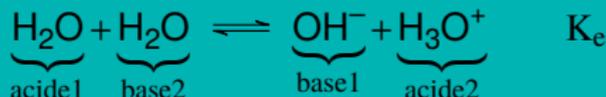
L'eau H₂O est un composé amphotère. Ses couples acide-base sont :



L'eau H₂O est un composé amphotère. Ses couples acide-base sont :



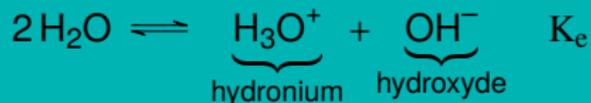
On nomme *autoprotolyse de l'eau* la réaction acide-base entre ces deux couples :



Avec la solvatation des H⁺

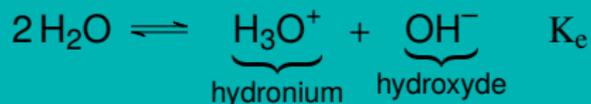


Constante de réaction



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

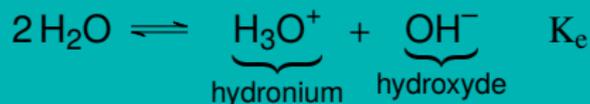
Constante de réaction



- ▶ 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 H_3O^+ . 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 H_3O^+ ?
- 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 $(1 \cdot 10^{-2} - x_V)(1 \cdot 10^{-7} - x_V) = 1 \cdot 10^{-14} \rightarrow x_V \ll 1 \cdot 10^{-2} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{\equiv}] = 1 \cdot 10^{-2}$
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 [H₃O⁺].

Définition (pH)

On définit le *potentiel hydrogène*

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

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 $\text{pH} \in [0; 14]$.

Potentiel hydrogène

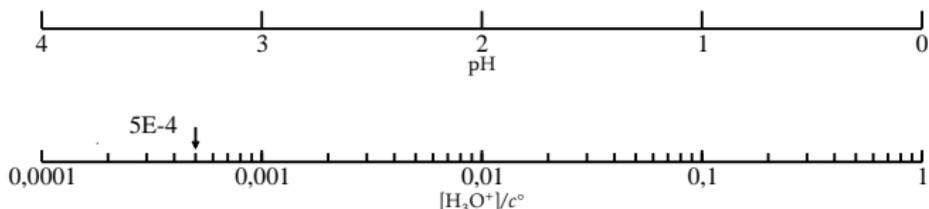
On utilise une échelle **logarithmique** pour décrire les très importantes variations de [H₃O⁺].

Définition (pH)

On définit le *potentiel hydrogène*

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

[H₃O⁺] et [OH⁻] inférieures à 1 mol·L⁻¹ dans les solutions qu'on étudiera, on aura donc pH ∈ [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

$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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

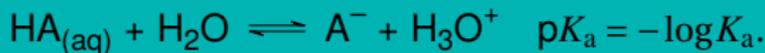
3. Méthodes de calcul

4. Application aux dosages

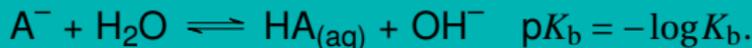
On définit de la même manière pour tout couple acido-basique :

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

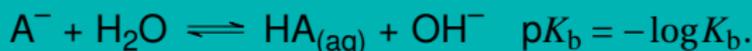
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = K_e = 1 \cdot 10^{-14} \text{ pour : } 25^\circ\text{C et : } 1 \text{ bar.}$$

Définition (K_a , pK_a)

On nomme *constante d'acidité dans l'eau*, notée K_a , du couple acide-base HA/A⁻ 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 :

$$K_a K_b = K_e$$
$$pK_a + pK_b = pK_e$$

Ces constantes vérifient : $K_a K_b = K_e$
 $pK_a + pK_b = pK_e$



Relation fondamentale



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

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]_{\text{(aq)}}c^{\circ}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]_{\text{(aq)}}} h \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]_{\text{(aq)}}}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]_{\text{(aq)}}}{[\text{A}^-]c^{\circ}}$$



Ces formules sont à connaître par cœur

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

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 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

Exercice

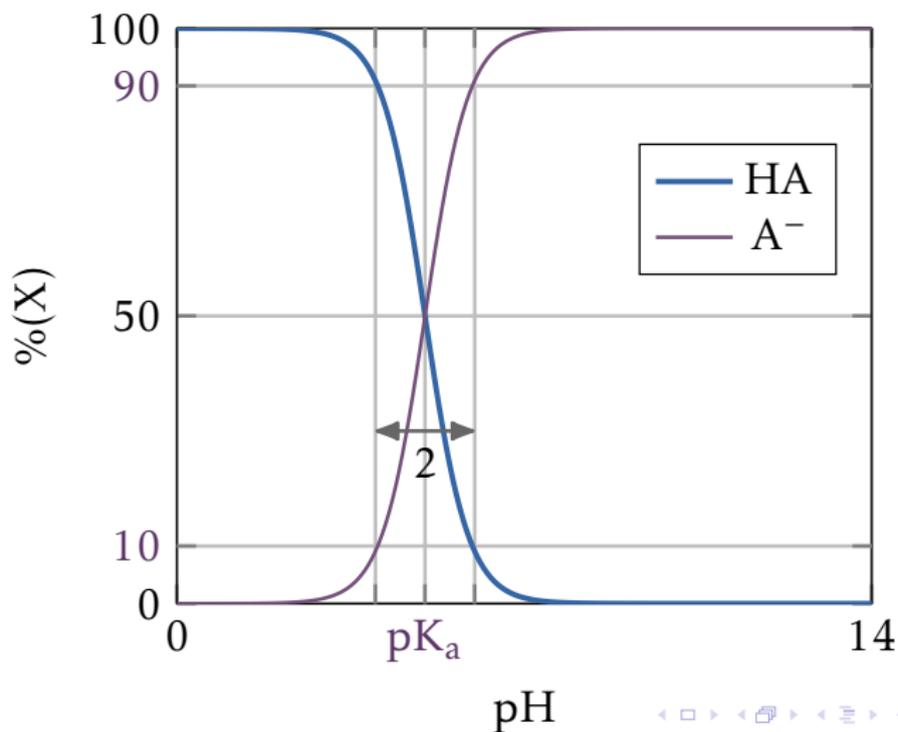
On peut également avoir une information *quantitative*.

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

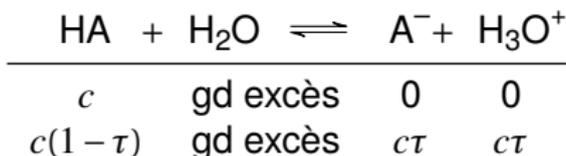
Force relative des acides et bases

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 ».

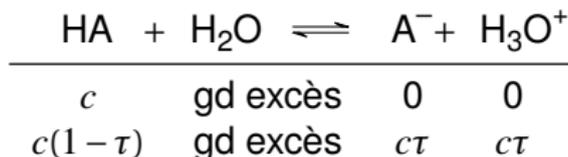
Un acide sera d'autant plus fort qu'il libérera facilement son proton :



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 :



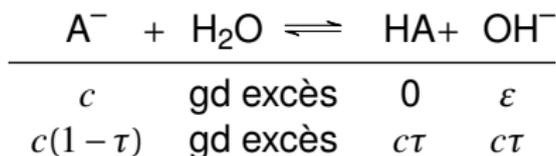
À l'équilibre : $\frac{\tau^2}{1-\tau} \frac{c}{c^o} = K_a$, donc à c donné :

τ 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 ».

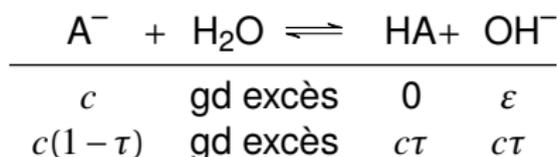
Une base sera d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton :



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 $\frac{\tau^2}{1-\tau} \frac{c}{c^0} = K_e / K_a$, donc à c donné :

τ 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 HA (resp. base A^-) est dit *fort dans l'eau* si la réaction $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ (resp. $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$) 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*.

Force absolue

Définition (Acides et bases forts)

Un acide HA (resp. base A^-) est dit *fort dans l'eau* si la réaction $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ (resp. $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$) 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*.

acide faible/base faible : $0 \leq pK_a \leq 14$

acide fort : $pK_a \leq 0$

base forte : $pK_a \geq 14$

Force absolue

Définition (Acides et bases forts)

Un acide HA (resp. base A^-) est dit *fort dans l'eau* si la réaction $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ (resp. $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$) 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 *nivellement* par le solvant (on peut mesurer leur pK_a dans un autre solvant).

Exemples

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

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.

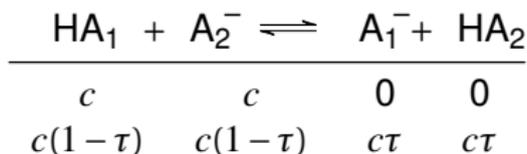
- ▶ Si chacun des produits A_1^- et HA_2 est présent à l'équilibre, le pH sera dans l'intersection de leurs domaines de prédominance
- ▶ conclusion valable pour une introduction de HA_1 et A_2^- en proportions comparables, sans qu'il y ait de A_1^- et HA_2 initialement

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 $HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + HA_2$ 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. $pK_{a2} - pK_{a1} \leq -4$)



$\tau/(1-\tau) = 10^{\frac{1}{2}(pK_{a2} - pK_{a1})}$ donc τ élevé $\Leftrightarrow pK_{a2} - pK_{a1}$ 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 γ* pour retrouver ce résultat

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

Couples $HClO/ClO^-$ et HNO_2/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

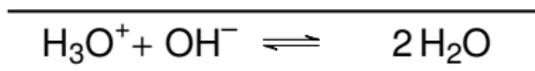
On introduit un acide fort HA à la concentration initiale c en solution aqueuse.

- 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^0 .
- 3 Calculer, pour $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ le pH et les concentrations en HA et A^- , H_3O^+ et OH^- . L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est-il réalisé ?
- 4 Déterminer, en considérant cet équilibre les véritables concentrations de H_3O^+ et 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 H_2O 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

c	0	gd excès
$c + x_V$	x_V	gd excès

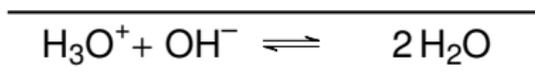
$x_V < 0$. On suppose $|x_V| \ll 1 \cdot 10^{-3}$ $x_V = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow$
 $[\text{OH}^-] = K_e/c$.

4 la concentration de H_3O^+ est OK, on s'en sert pour sortir celle de 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 $\text{pH} = 3$ $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-10} \gg 1 \cdot 10^{-14}$.



3

c	0	gd excès
$c + x_V$	x_V	gd excès

$x_V < 0$. 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 H_3O^+ est OK, on s'en sert pour sortir celle de 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

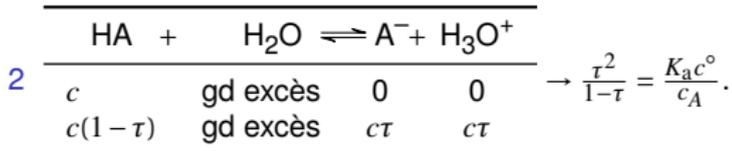
pH d'une solution de monoacide faible I

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 τ_{eq} à l'équilibre.
- 3 On suppose qu'on peut négliger l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
 - a Dédire de 2 une approximation de τ_{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 Dédire de même de 2 une approximation de τ_{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 $K_a \gg K_e$



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 $[\text{OH}^-] = K_e / c\tau$.

$c_A \ll K_a c^0$: $[\text{A}^-] = [\text{HA}] \simeq c$ 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 \equiv

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 :

- ▶ $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log \frac{c_A}{c^o})$ pour $c_A \gg K_a c^o$, ie pour $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$.
- ▶ $\text{pH} = -\log \frac{c_A}{c^o}$ pour $c_A \ll K_a c^o$, 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 $[\text{HA}] \approx c_a$. 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 $[\text{A}^-] \approx \frac{c_a K_a}{h}$. 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 :



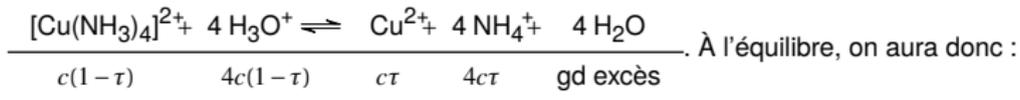
On donne $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$. On considère qu'initialement la solution est à $\text{pH} = 8$ et contient une concentration $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et des quantités négligeables de NH_3 , NH_4^+ et Cu^{2+} .

On introduit des ions H_3O^+ 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 Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, NH_4^+ et 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 NH_3 , NH_4^+ et Cu^{2+} .

Correction I

- 1 Pour $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$, on se trouve dans le domaine de prédominance de 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 τ est proche de 1. On calcule sous cette hypothèse $1-\tau \approx 10^{-24/5} = 1,6e-5$: τ 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 :
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} \quad 4 \text{NH}_4^+ \quad 4 \text{H}_2\text{O}}{c(1 - \tau) \quad h_0 \quad c\tau \quad 4c\tau \quad \text{gd excès}}$$
. 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 τ 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.