

Les propriétés acido-basiques se manifestent dans plusieurs aspects de la vie courante : détartrants plus ou moins corrosifs (acide citrique, vinaigre blanc, acide chlorhydrique), boissons acides, équilibre de l'estomac, etc.

Suivi de réactions en solution

Lorsque la réaction a lieu en solution, au lieu de remplir le tableau d'avancement avec des quantités de matière, on peut le remplir avec des concentrations. En solution, l'eau est toujours en excès.

Définition. $x = \xi/V$ est nommé **avancement volumique** et s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Attention, si des gaz ou des solides interviennent, ou lors d'un titrage, il faut faire le bilan en quantités de matière (avec ξ).

1 Acides et bases

1.1 Définitions

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

Exemple

Les exemples ci-dessous en gras sont à connaître. Les acides sont indiqués en rouge et les bases en vert.

- l'**ion oxonium** H_3O^+ : $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (eau)
- l'**acide chlorhydrique** HCl : $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ (**ion chlorure**)
- l'**acide sulfurique** H_2SO_4 : $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ (ion hydrogénosulfate)
- l'**acide phosphorique** H_3PO_4 : $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
- l'**acide nitrique** HNO_3 : $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ (**ion nitrate**)
- l'**acide éthanoïque** CH_3COOH : $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ (ion éthanoate)
- l'**acide carbonique** H_2CO_3 : $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (ion hydrogénocarbonate)
- l'**ion hydrogénocarbonate** HCO_3^- : $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (**ion carbonate**)
- l'**ion ammonium** NH_4^+ : $\text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3$ (**ammoniac**)
- l'eau H_2O : $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^-$ (**ion hydroxyde**)

Définition. Un acide forme une base quand il libère un proton : c'est sa **base conjuguée**. Un acide et sa base forment un couple acide-base.

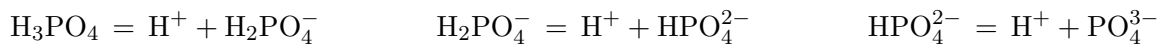
Exemple

On parlera des couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ou $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ par exemple.

Définition. Une espèce qui peut céder plusieurs protons est un **polyacide**, une qui peut gagner plusieurs protons est une **polybase**.

Exemple

- L'acide phosphorique (que l'on retrouve dans le coca-cola par exemple) est un triacide :



- Le dioxyde de carbone dissout prend la forme H_2CO_3 (acide carbonique), qui est un diacide :



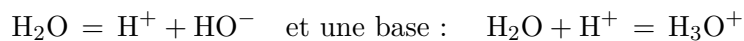
La dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans les océans est à l'origine de l'acidification des océans.

Dans le cas des bases, on parle de dibase et de tribase.

Définition. Une espèce chimique qui est à la fois un acide et une base est un **ampholyte**.

Exemple

- L'eau est un ampholyte : c'est un acide :



- il en est de même pour l'ion hydrogénocarbonate (son acide conjugué est l'acide carbonique, sa base conjuguée est l'ion carbonate CO_3^{2-}).

1.2 Le pH

Définition. Le pH d'une solution aqueuse est :

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right) \quad \text{où} \quad c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On notera par abus de langage $\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+])$, où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ s'exprime **obligatoirement** en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
On a par conséquent :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

Exemple

- La concentration en ions H_3O^+ d'une solution de pH égal à 3 est $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- si le pH est de 5, alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarque. Une faible variation de pH peut correspondre à des variations non négligeables de concentration. Par exemple, depuis 1980, le pH moyen des océans est passé de 8,12 à 8,05. Cela correspond à des concentrations de $7,6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $8,9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c'est-à-dire une augmentation de 17 % de la concentration.

Mesure du pH.

- Nous pouvons utiliser du **papier-pH**, dont la couleur dépend du pH : la comparaison avec une échelle de teinte permet d'obtenir le pH à une unité près environ.
- On peut utiliser un **pH-mètre** étalonné, dont le fonctionnement n'est pas à connaître.

2 Rappel : état d'équilibre d'un système chimique

2.1 Introduction expérimentale

On mesure le pH de plusieurs solutions :

- acide chlorhydrique HCl à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: on mesure un pH de 2,0. C'est logique : HCl étant un acide, il réagit avec l'eau pour former H_3O^+ et Cl^- . On attend donc que la concentration en ions H_3O^+ soit $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc un pH de 2.
- acide éthanoïque CH_3COOH à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: on mesure un pH de 3,4. C'est surprenant, car CH_3COOH est aussi un acide, on pourrait faire le même raisonnement.

Dressons le tableau d'avancement de la réaction de l'acide avec l'eau :

Équation de la réaction	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{A}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
État initial	10^{-2}		excès		0		0
En cours de transformation	$10^{-2} - x$		excès		x		x
État final	$10^{-2} - x_f$		excès		x_f		x_f

Dans le cas de l'acide éthanoïque ($\text{AH} = \text{CH}_3\text{COOH}$), nous avons mesuré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

donc :

$$x_f = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'eau étant en excès, on a :

$$x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.2 Transformations totales et limitées

Définition. À l'état final, les concentrations sont données par l'**avancement final** x_f . Il ne faut pas le confondre avec l'**avancement maximal** x_{max} où au moins un des réactifs est épuisé.

Définition. Une réaction est **totale** si $x_f = x_{\text{max}}$, **limitée** sinon. Quand une réaction est limitée, on la note avec un signe $\rightleftharpoons$

Exemple

Dans le cas de l'expérience avec l'acide chlorhydrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Donc : $x_f = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = x_{\text{max}}$: la réaction est **totale**

Dans le cas de l'expérience avec l'acide éthanoïque :

$x_f = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < x_{\text{max}}$: la réaction est **limitée**

Notion d'équilibre chimique. Lorsque l'on met un acide en solution, il peut se passer la réaction $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Mais également la réaction (dès que CH_3COO^- et H_3O^+ sont présents) :

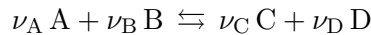


L'équilibre est atteint lorsque les deux réactions se font à la même vitesse.

2.3 Quotient de réaction et constante d'équilibre

2.3.1 Le quotient réactionnel

Définition. On considère une réaction chimique quelconque que l'on écrit sous la forme



Le **quotient de réaction** est la grandeur :

$$Q_r = \frac{a(C)^{\nu_C} \times a(D)^{\nu_D}}{a(A)^{\nu_A} \times a(B)^{\nu_B}}$$

- si l'espèce A est en solution aqueuse, $a(A)$ désigne sa concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($a(A) = [A]/c^\circ$) ;
- si l'espèce A est liquide ou solide, $a(A) = 1$;
- si l'espèce A est gaz, $a(A) = p_A/p^\circ$, où p_A est la pression partielle de A et $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Le quotient de réaction est une grandeur qui peut évoluer (comme les concentrations). On peut le calculer à différents moments de la réaction (état initial, état final, ...)

2.3.2 Loi d'action des masses

Loi d'action des masses. À une réaction chimique, on associe une **constante d'équilibre**, notée K . C'est une grandeur caractéristique de la réaction. Elle ne dépend que de la réaction considérée et de la température. Le système tend vers l'**équilibre chimique** où on a :

$$Q_{r,\text{eq}} = K$$

2.4 Évolution d'un système chimique

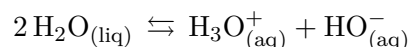
Si $Q_r < K$, alors le quotient réactionnel doit augmenter pour tendre vers K , la quantité de matière des produits doit augmenter et celle des réactifs diminuer : la réaction se passe dans le sens direct.

- Si $Q_r < K$, la réaction se déroule dans le sens direct : on forme les produits ;
- Si $Q_r > K$, la réaction se déroule dans le sens inverse : on forme les réactifs.

3 Réactions acido-basiques en solution

3.1 Autoprotolyse de l'eau

Définition. La réaction d'**autoprotolyse de l'eau** est la réaction :



Sa constante de réaction est appelée **produit ionique de l'eau** et est noté K_e . À 25°C , $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

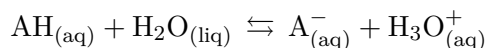
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

On note $\text{p}K_e = -\log(K_e) = 14$.

- Quand le pH est de 2, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc $[\text{HO}^-] = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Quand l'eau est pure, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le pH est de 7.

3.2 Constantes d'acidité

Définition. La **constante d'acidité** du couple acide-base AH/A^- est la constante de réaction de la réaction de AH avec l'eau :



Soit :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

On définit $pK_A = -\log(K_A)$. Les pK_A sont des données tabulées qui seront en général données et qui permettront de connaître les concentrations des différentes espèces en solution.

Exemple

On a :

$$pK_A (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$$

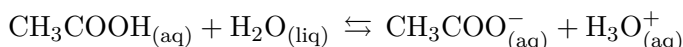
On a simplement :

$$K_A = 10^{-pK_A} \quad \text{donc} \quad K_A (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 10^{-4,8}$$

Application

Exprimer le K_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- en fonction des concentrations des espèces en solution.

On écrit la réaction de l'acide, CH_3COOH , avec l'eau :



Ainsi :

$$K_A (CH_3COOH/CH_3COO^-) = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$$

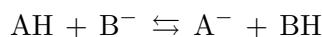
Application numérique : d'après le tableau d'avancement rempli à la page 3, on a :

$$[H_3O^+] = x_{eq}; \quad [CH_3COO^-] = x_{eq} \quad \text{et} \quad [CH_3COOH] = c - x_{eq}$$

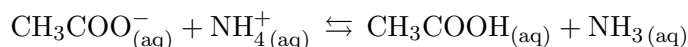
avec $x_{eq} = 10^{-pH} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $K_A = 1,65 \times 10^{-5} = 10^{-4,8}$. On retrouve la valeur annoncée ci-dessus.

3.3 Calculs de constantes de réaction

Définition. Une réaction acido-basique est une réaction entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. On forme la base du premier couple et l'acide du second couple :



Considérons pour l'exemple la réaction acido-basique entre l'ion éthanoate et l'ion ammonium :



La constante de réaction est :

$$K = \frac{[CH_3COOH]_{eq} \times [NH_3]_{eq}}{[CH_3COO^-]_{eq} \times [NH_4^+]_{eq}}$$

On cherche la valeur numérique de cette constante.

Intérêt. On peut exprimer avec un tableau d'avancement les concentrations $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{eq}}$, etc. en fonction des concentrations initiales et de l'avancement volumique à l'équilibre x_{eq} . Ainsi, dans l'équation x_{eq} devient la seule inconnue et on peut alors connaître la composition du système.

Nous allons pouvoir faire apparaître les constantes d'acidité K_A des deux couples impliqués. Pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (on note K_{A1} pour faire plus court) :

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}$$

Pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$:

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

Pour faire apparaître les K_A , nous devons faire intervenir $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}$$

on voit apparaître les deux K_A

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

Application numérique : ($\text{p}K_A$ donnés)

$$K = \frac{10^{-9,2}}{10^{-4,8}} = 10^{-4,4}$$

Application

Calculer la constante de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$:
La constante de réaction est :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}}$$

Ainsi :

$$K = \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}$$

On fait apparaître les deux K_A :

$$K = \frac{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{K_A (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_A (\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)}$$

Application numérique : ($\text{p}K_A$ donnés)

$$K = \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,8}} = 10^{-1,0}$$

Calculer la constante de la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$:
La constante de réaction est :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}$$

On fait apparaître le K_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et le K_e :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

$$K = \frac{K_A (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_e} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-14}} = 10^{9,2}$$

4 Distribution des espèces d'un couple

4.1 Relation de Henderson-Hasselbalch

Par définition du K_A :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

Donc :

$$-\log K_A = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$$

$$\text{p}K_A = -\log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) + \text{pH}$$

Pour un couple acide-base en solution aqueuse :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$$

4.2 Diagrammes de prédominance et de majorité

D'après la formule précédente :

— Si les deux espèces d'un couple sont en quantité égales $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$.

$$\log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) = 0$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A}$$

— Si $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$, on dit que **la base prédomine**. Dans ce cas :

$$\log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) > \log (1)$$

$$\text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) > \text{p}K_A$$

$$\boxed{\text{pH} > \text{p}K_A}$$

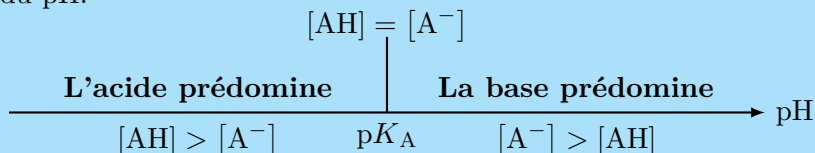
Si le pH est supérieur au $\text{p}K_A$, alors la base prédomine (et réciproquement).

— Si $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$, on dit que **l'acide prédomine**. Dans ce cas, on montre de même que :

$$\boxed{\text{pH} < \text{p}K_A}$$

Si le pH est inférieur au $\text{p}K_A$, alors l'acide prédomine (et réciproquement).

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



Définition.

- Une espèce A est **prédominante** sur une espèce B si $[A] > [B]$;
- une espèce A est **majoritaire** sur une espèce B si $[A] > 10 \times [B]$.

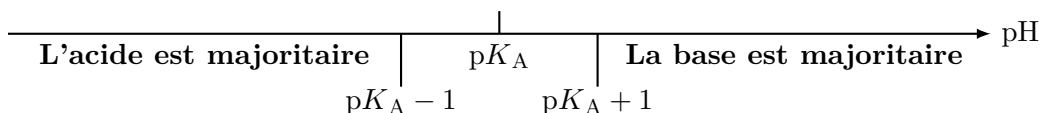
Si $[A^-] > 10 \times [AH]$, alors :

$$\log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) > \log(10)$$

$$pK_A + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) > pK_A + 1$$

$pH > pK_A + 1$

Si le pH est supérieur à $pK_A + 1$, alors la base est majoritaire par rapport à l'acide. De même, si le pH est inférieur à $pK_A - 1$, alors l'acide est majoritaire par rapport à la base. D'où le diagramme de majorité :



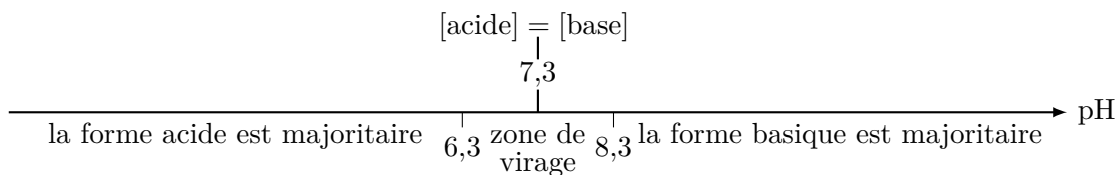
Application 1 : indicateur coloré

Définition. Un indicateur coloré est une espèce chimique dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur. La **zone de virage** est la zone de pH où les deux formes sont présentes, et que l'indicateur a une couleur intermédiaire.

Exemple

- le bleu de bromothymol (BBT) : $pK_A = 7,3$;
- la phénolphthaléine : $pK_A = 9,4$;

Par exemple, le diagramme de prédominance du BBT est :



La couleur de la solution donne alors une indication du pH. Le papier-pH est basé sur ce principe, en utilisant plusieurs indicateurs colorés.

Application 2 : acides et bases fortes

Définition. Un **acide fort** est un acide dont la forme basique est toujours majoritaire en solution. Une **base forte** est une base dont la forme acide est toujours majoritaire en solution.

Un acide fort a un pK_A inférieur à -1 (ainsi la base est tout le temps majoritaire). Une base forte a un pK_A toujours supérieur à 15 (l'acide est tout le temps majoritaire).

Exemple

- l'acide chlorhydrique HCl ($\text{p}K_{\text{A}} = -6,3$), l'acide sulfurique H_2SO_4 ($\text{p}K_{\text{A}} = -3,0$), l'acide nitrique ($\text{p}K_{\text{A}} = -1,4$) sont des acides forts ;
- les autres acides vus (acide carbonique, éthanoïque, phosphorique, ion ammonium) sont faibles ;
- l'ion éthanolate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ($\text{p}K_{\text{A}} = 15,5$), l'ion amidure NH_2^- ($\text{p}K_{\text{A}} = 28$) sont des bases fortes.

Remarque. Ainsi, quand on parle d'une solution d'acide chlorhydrique, il faut comprendre qu'il s'agit d'une solution contenant les ions $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$.

4.3 Diagramme de distribution

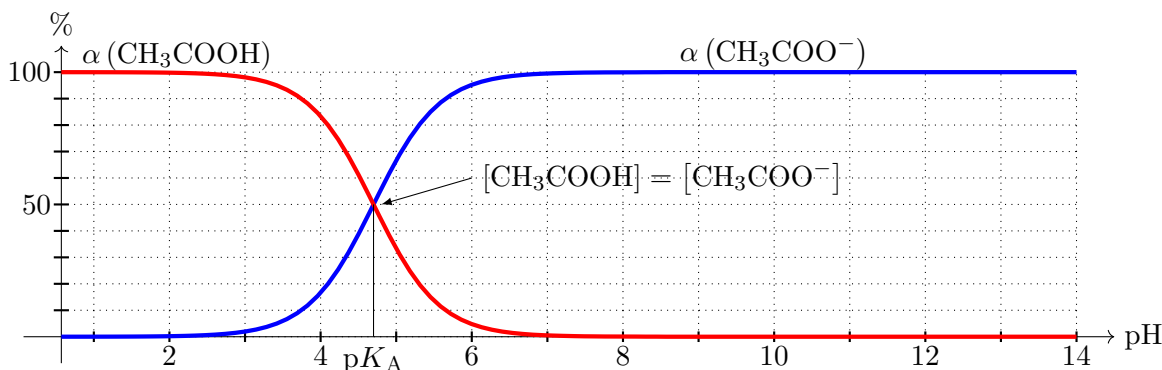
Considérons une solution contenant l'acide et la base d'un couple, par exemple CH_3COOH et CH_3COO^- . On appelle fraction d'acide la grandeur :

$$\alpha(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Et, de même, la fraction de la base est :

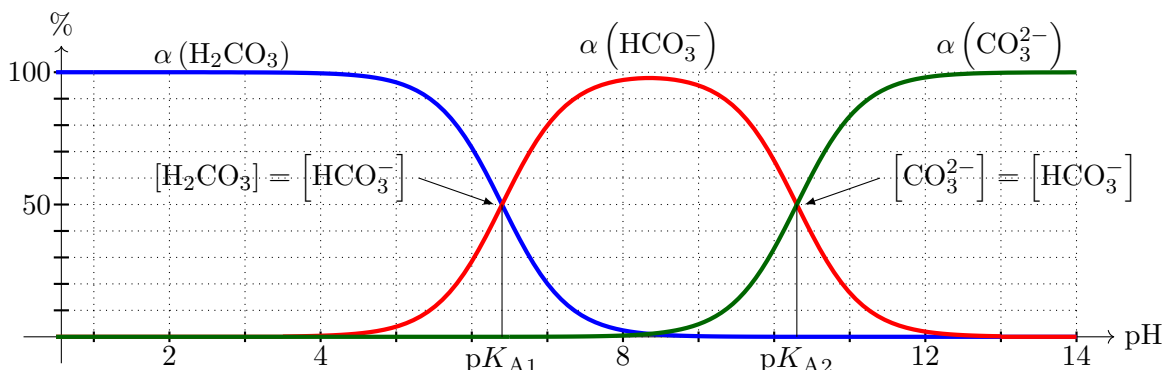
$$\alpha(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Le diagramme de distribution des espèces donne les proportions des espèces en fonction du pH :



Il en est de même pour les polyacides : les formes acides prédominent à bas pH, les formes basiques à haut pH.

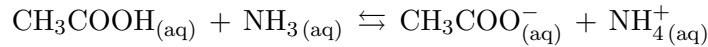
Application. On donne le diagramme de distribution de l'acide carbonique H_2CO_3 . Donnez les formes basiques en solution, attribuez les courbes aux fractions en solution et en déduire les $\text{p}K_{\text{A}}$.



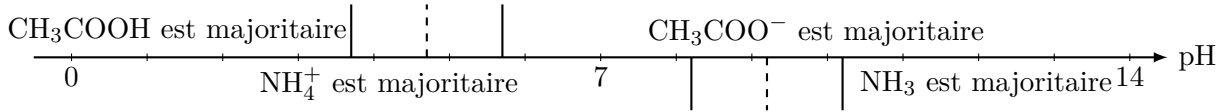
5 Prédiction des réactions acido-basique et des équilibres

5.1 Cas usuel

Considérons la réaction :



Se fait-elle dans le sens direct ou inverse ? Un diagramme de prédominance permet de répondre à la question :



Quelque soit la valeur du pH, il y a forcément un des réactifs qui est minoritaire sur sa base / acide conjugué :

- Si pH < 5,8, c'est l'ion ammonium seulement ;
- Si 5,8 < pH < 8,2, ce sont les deux réactifs ;
- Si pH > 8,2, c'est l'acide éthanoïque seulement.

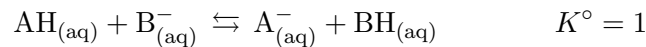
Soit l'un est consommé, soit l'autre : les deux réactifs ne peuvent coexister. On retiendra donc le résultat suivant : s'il existe un domaine où les produits sont simultanément majoritaires, la réaction est quantitative.

Si les domaines de prédominance des deux réactifs sont séparés de plus de 2 sur un axe de pH, alors la réaction est totale.

Ici, c'est le cas, CH₃COO⁻ et NH₄⁺ sont simultanément majoritaires entre pH = 5,8 et pH = 8,2.

Attention

La réciproque peut être fautive si les deux concentrations introduites sont très différentes (la réaction peut être quasi totale pour deux pK_A identiques). Considérons par exemple une réaction :



avec [AH] (0) = c₀ et [B⁻] (0) = c₁. On a :

$$K^0 = \frac{x^2}{(c_0 - x)(c_1 - x)} = 1 \quad \text{soit} \quad x^2 = (c_0 - x)(c_1 - x) = c_0c_1 - (c_0 + c_1)x + x^2$$

$$x = \frac{c_0c_1}{c_0 + c_1} = \frac{c_0}{1 + \frac{c_1}{c_0}} \approx c_0 \quad \text{si } c_1 \ll c_0$$

Si :

- les domaines des deux produits sont séparés de plus de 2 sur un axe de pH ;
 - les concentrations initiales sont du même ordre ;
- alors la réaction est peu avancée.

5.2 Cas de l'eau

Si l'eau intervient dans une réaction, on ne peut pas considérer sa majorité par rapport à H₃O⁺ ou HO⁻ pour conclure (son activité vaut 1). Pour considérer l'avancement, on compare alors la concentration de H₃O⁺ à une concentration de référence qui est la concentration de l'espèce la plus présente initialement. Notons là c₀.

- On est dans le domaine de H₃O⁺ si :

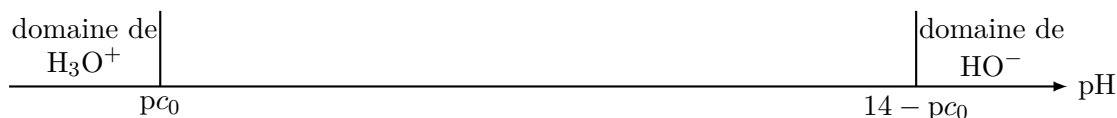
$$[\text{H}_3\text{O}^+] > c_0 \quad \Longleftrightarrow \quad \text{pH} < \underbrace{-\log(c_0)}_{\text{pc}_0}$$

— On est dans le domaine de HO^- si :

$$[\text{HO}^-] > c_0 \iff [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] > c_0 [\text{H}_3\text{O}^+] \iff -\log(K_e) < -\log(c_0) - \log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$\boxed{\text{pH} > \text{p}K_e - \text{p}c_0}$$

Pour considérer une espèce faisant intervenir l'eau, on considérera ainsi le diagramme suivant :



5.3 pH et composition d'une solution à l'équilibre

Problème posé : on mélange $V = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóïque à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le même volume d'une solution de nitrite de sodium ($\text{Na}^+; \text{NO}_2^-$) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ également. On donne

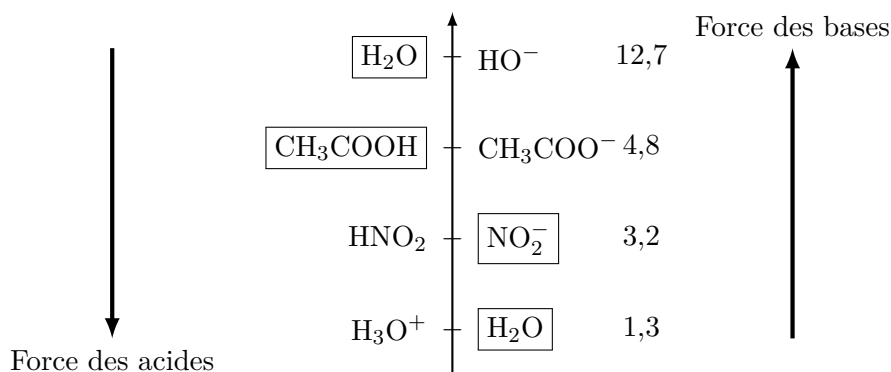
$$\text{p}K_{A1} = \text{p}K_A (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8 \quad \text{et} \quad \text{p}K_{A2} = \text{p}K_A (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$$

Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre et le pH.

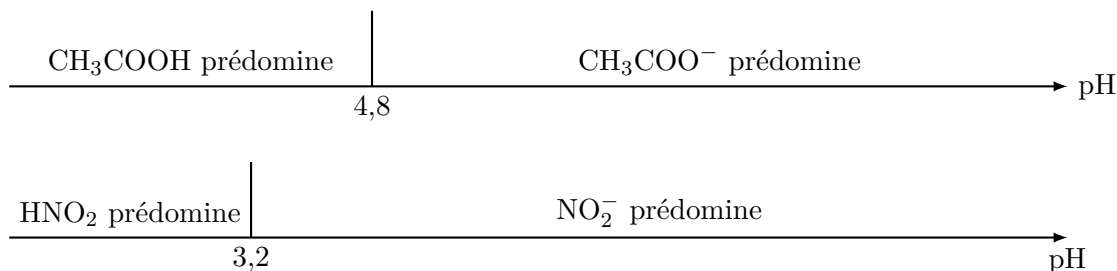
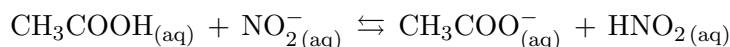
Question : Quelle réaction considérer ? La réaction de CH_3COOH avec l'eau, celle avec NO_2^- , celle de NO_2^- avec l'eau, l'autoprotolyse de l'eau ?

La **réaction prépondérante** est celle de l'acide le plus fort présent avec la base la plus forte présente.

On place ainsi les couples sur un diagramme de prédominance. On considère la concentration $C_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les couples de l'eau (concentration initiale de NO_2^- et CH_3COOH dans le mélange) :



Ainsi, la réaction prépondérante est :



Il existe un domaine commun de prédominance entre les réactifs : la réaction est équilibrée (par contre on ne peut pas dire qu'elle est peu avancée car la largeur de l'intervalle est inférieure à 2). Cette réaction fixe donc les **espèces présentes en quantité non négligeable** et donc le pH. La constante de cette réaction est :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{HNO}_2]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{-1,6}$$

La quantité d'acide éthanóïque est C_0V , le volume après mélange est $V + V = 2V$ ainsi :

$$C_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{C}{2} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

De même :

$$[\text{NO}_2^-]_0 = \frac{C}{2} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C_0$$

Avec un tableau d'avancement, on obtient :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_0 - x \quad [\text{NO}_2^-] = C_0 - x \quad [\text{HNO}_2] = x \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$$

Ainsi :

$$K = \frac{x^2}{(C_0 - x)^2}$$

On peut résoudre cette équation sur x . La seule solution positive est :

$$x_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} C_0 = 6,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ainsi :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = 4,32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = 6,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le pH peut être obtenu ainsi :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,0$$

Nous aurions pu bien sûr faire le calcul du pH avec l'autre couple.

Remarque. Si la réaction prépondérante est totale, alors il faut déterminer les espèces encore en présence après réaction et refaire le raisonnement.

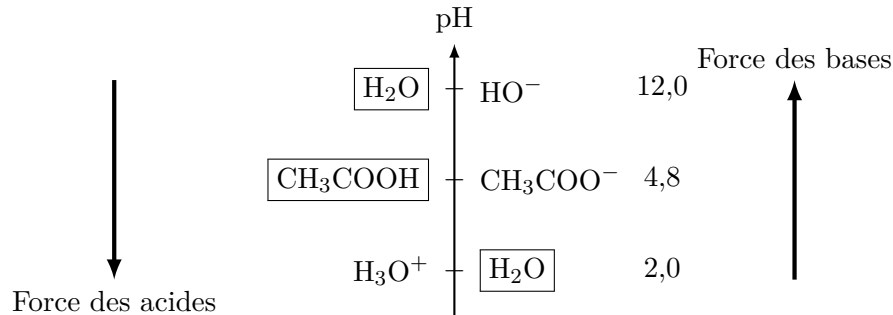
Méthode.

1. Faire la liste des espèces présentes ;
2. placer les différents couples sur un axe de pH, utiliser la concentration la plus élevée pour le c_0 des couples de l'eau ;
3. entourer les espèces **présentes** : en déduire la réaction prépondérante :
 - si cette réaction est non-totale (équilibre ou peu avancée), alors cette réaction fixe la composition du système (les espèces présentes en quantité non-négligeable) et le pH ;
 - sinon, cette réaction épuise le réactif limitant. On reprend à la première étape avec les nouvelles quantités de matière produites par cette première réaction. On procède autant de fois que nécessaire jusqu'à trouver une réaction équilibrée.

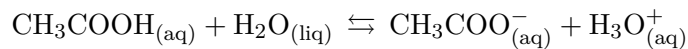
5.4 Application usuelle : pH d'une solution d'acide faible

Problème posé : on considère une solution d'acide éthanóïque à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $pK_A = pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$. Calculer le pH de la solution.

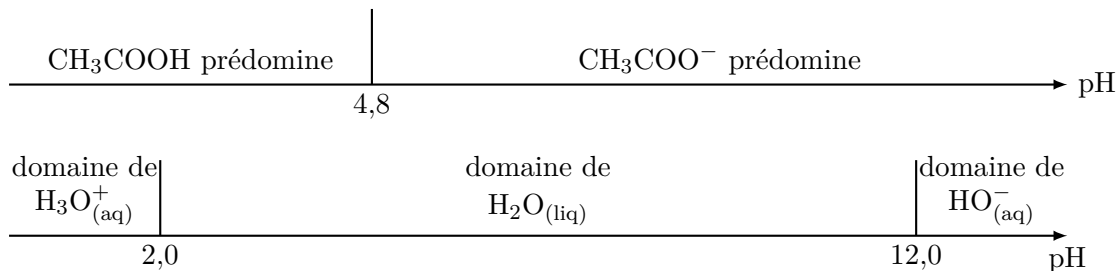
Réaction prépondérante. Seuls l'eau et l'acide éthanóïque sont présents. La réaction prépondérante est la réaction entre l'acide le plus fort présent et la base la plus forte présente. On prend $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ comme concentration de référence pour les couples de l'eau. Les couples présents sont :



L'acide le plus fort présent est l'acide éthanóïque, la base la plus forte présente l'eau donc la réaction prépondérante est la réaction acido-basique entre l'acide éthanóïque et l'eau :



Aspect total ou équilibré de la réaction. Les diagrammes sont :



Il y a un domaine de pH où les réactifs sont tous deux majoritaires (entre 3,0 et 3,8) : la réaction est donc a priori peu avancée. **Cette réaction fixe la composition du système (les espèces présentes) et le pH.**

Conclusion. La réaction étant a priori peu avancée, on peut alors supposer $x_{\text{eq}} \ll c_0$. Par ailleurs, cette réaction est la réaction de l'acide avec l'eau : sa constante est donc la constante d'acidité du couple. Soit :

$$K = K_A = 10^{-4,8}$$

Le tableau d'avancement de cette réaction est :

Équation de la réaction	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} \rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
État initial	c_0	excès	0	0
En cours de transformation	$c_0 - x$	excès	x	x
État final	$c_0 - x_{\text{eq}}$	excès	x_{eq}	x_{eq}

On a :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

Or, d'après le tableau d'avancement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = x_{\text{eq}} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = x_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = c_0 - x_{\text{eq}}$$

Donc :

$$K_A = \frac{x_{\text{eq}}^2}{c_0 - x_{\text{eq}}}$$

On suppose $x_{\text{eq}} \ll c_0$. On peut alors écrire :

$$K_A \approx \frac{x_{\text{eq}}^2}{c_0} \quad \text{donc} \quad \boxed{x_{\text{eq}} = \sqrt{c_0 K_A}}$$

Pour obtenir le pH, on utilise que :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = -\log (x_{\text{eq}})$$

Donc :

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_A - \frac{1}{2} \log c_0 \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \text{p}c_0) = 3,4}$$

Remarque. Vous pouvez montrer à titre d'exercice que le pH d'une solution de base faible à c_0 est :

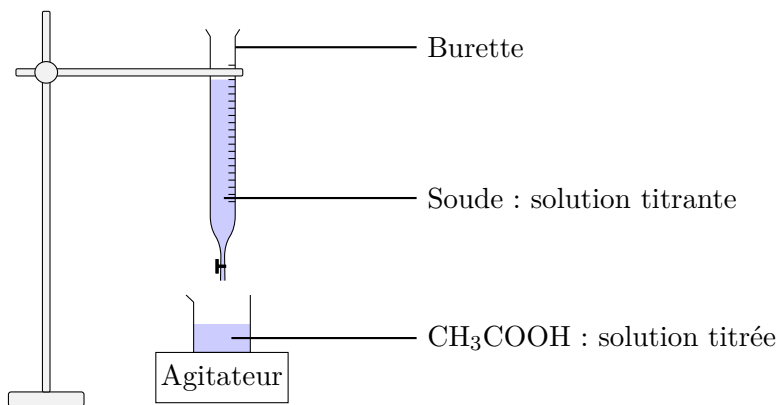
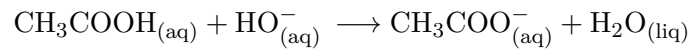
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e + \text{p}K_A - \text{p}c_0)$$

6 Titrages acido-basiques

6.1 Titrage acido-basique

Définition. Un **titrage acido-basique** consiste à titrer une espèce acide par une espèce basique ou inversement.

Considérons par exemple le dosage d'un volume V_1 d'acide éthanoïque (concentration c_1) par la soude (concentration c_2) :

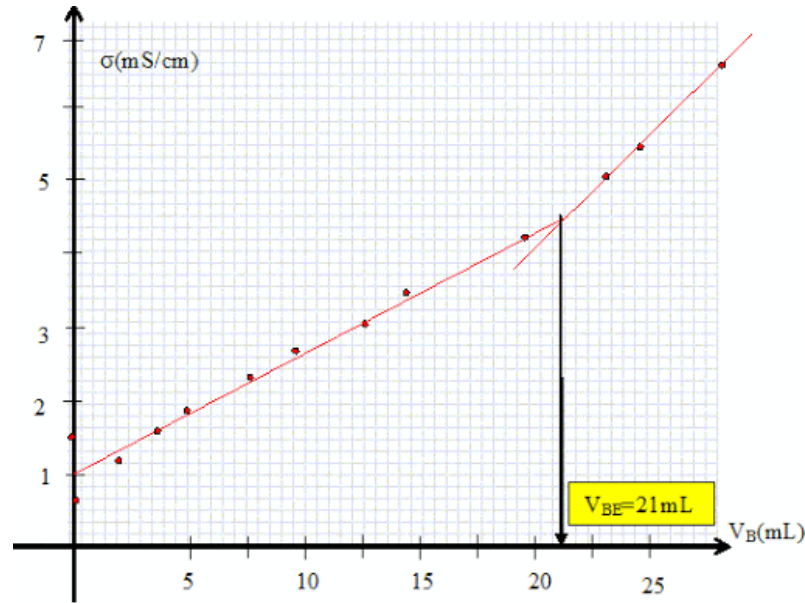


Dressons pour commencer le tableau d'avancement : on fait un **bilan de matière**. Le volume V est le volume ajouté à la burette.

Équation de la réaction	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$
Qdm introduites	$c_1 V_1$	$c_2 V$	0	excès
En cours de transformation	$c_1 V_1 - \xi$	$c_2 V - \xi$	ξ	excès
État final si $V < V_{\text{eq}}$	$c_1 V_1 - c_2 V$	0	$c_2 V$	excès
État final si $V > V_{\text{eq}}$	0	$c_2 V - c_1 V_1$	$c_1 V_1$	excès

La réaction de titrage est une réaction acido-basique. Pour repérer l'équivalence, on peut utiliser :

- La méthode conductimétrique : beaucoup d'espèces acido-basiques étant des ions, le changement de composition du système induit un changement de pente au moment de l'équivalence.

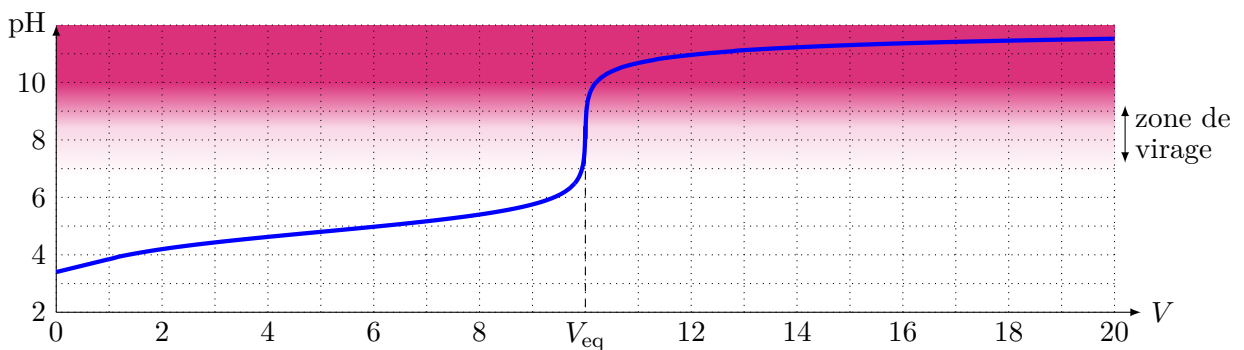


Lors d'un titrage conductimétrique, la courbe de titrage $\sigma = f(V)$ peut être modélisée par deux droites sécantes. Le point d'équivalence est le point d'intersection de ces deux droites.

Au début du titrage, on produit des ions éthanoate et on ajoute des ions sodium : la conductivité augmente. Après l'équivalence, on ajoute des ions hydroxyde et des ions sodium : la conductivité augmente, mais plus vite car $\lambda_{\text{HO}^-}^\circ > \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ$.

- La méthode pH-métrique. On trace $\text{pH} = f(V)$.
 - Au début du titrage, les quantités d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate sont du même ordre, donc le pH est autour du $\text{p}K_A$ du couple soit 4,8.
 - Après l'équivalence, la quantité de matière des ions hydroxyde est élevée, donc le pH sera autour de 11-12.

Ce brusque changement de composition du système (de la liste des espèces présentes en quantité non négligeable devant $c_1 V_1$) induit un saut de pH.



Lors d'un titrage pH-métrique, on repère l'équivalence par un « saut de pH », une variation brutale du pH de la solution.

Nous verrons en travaux pratiques des méthodes (méthode des tangentes, méthodes de la dérivée) pour identifier précisément la position de ce saut.

— On peut procéder par **colorimétrie**.

On introduit quelques gouttes d'un indicateur coloré dans le bécher contenant la solution titrante. Aux bas pH, la forme acide est prédominante et la solution en prend la couleur. Après le saut de pH, c'est la forme basique. Il faut que la zone de virage soit assez restreinte et correspondent au saut de pH pour que le virage de l'indicateur coloré corresponde à un volume précis (voir courbe).