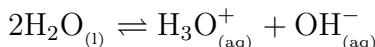


## Les transformations liées aux réactions acido-basiques :

### Autoprolyse de l'eau :

Dans l'eau pure se produit une transformation chimique limitée, on la modélise par ce qu'on appelle l'*autoprolyse de l'eau*, dont l'équation est :



Cette réaction n'a pas lieu uniquement dans l'eau pure, mais dans toute solution aqueuse.

### Produit ionique de l'eau :

La constante d'équilibre de la réaction d'autoprolyse est appelée **produit ionique de l'eau** et on la note  $K_e$ , elle est sans dimension.

La valeur de  $K_e$  ne dépend que de la température. À  $\theta = 25^\circ\text{C}$  la valeur de  $K_e$  vaut  $10^{-14}$ .

On définit aussi le  $\text{p}K_e$  qui est lié au produit ionique par la relation suivante :

$$\text{p}K_e = -\log K_e \quad K_e = 10^{-\text{p}K_e}$$

On sait que à  $25^\circ\text{ C}$  on a  $K_e = 10^{-14}$  donc  $\text{p}K_e = 14$ .

### Relation entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ :

On sait que  $K_e$  est  $Q_{r,\text{éq}}$  de l'équation d'autoprolyse, d'où :

$$Q_{r,\text{éq}} = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$

Dans toute solution aqueuse, les concentrations en ion oxonium et en ion hydroxyde à l'équilibre sont reliées par la relation :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$

Donc à  $25^\circ\text{ C}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$

### pH d'une solution de base :

Si la concentration en ion hydroxyde  $[\text{OH}^-]$  d'une solution à l'équilibre est connue, alors on peut déduire le pH en utilisant le produit ionique de l'eau :

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \\ &= -\log K_e + \log[\text{OH}^-]\end{aligned}$$

Donc

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log[\text{OH}^-]}$$

### pH de l'eau pure :

La seule réaction acido-basique ayant lieu dans l'eau pure est l'autoprolyse de l'eau. À l'équilibre on a :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  D'après ce qui précède, on peut écrire à  $25^\circ\text{ C}$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] &= 10^{-14} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 &= 10^{-14} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{10^{-14}} \\
 &= 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}
 \end{aligned}$$

Par suite le pH de l'eau pure est :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

Donc à 25° C, le pH de l'eau pure est égal à 7, sa valeur dépend de la température.

## Échelle de pH :

Pour une solution neutre, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

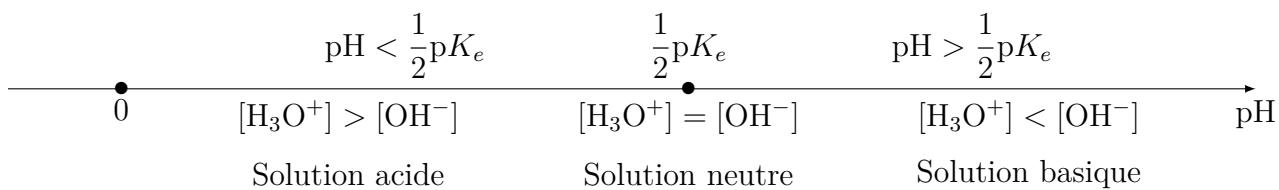
On peut poser alors :

$$\begin{aligned}
 K_e &= [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \\
 \text{p}K_e &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \\
 &= -2\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\
 \text{pH} &= \frac{1}{2}\text{p}K_e
 \end{aligned}$$

Ou bien, on peut utiliser la formule démontrée précédemment :

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_e + \log[\text{OH}^-] \\
 &= \text{p}K_e + \log[\text{H}_3\text{O}^+] \\
 &= \text{p}K_e - \text{pH} \\
 2\text{pH} &= \text{p}K_e \\
 \text{pH} &= \frac{1}{2}\text{p}K_e
 \end{aligned}$$

Pour bien comprendre ces démonstrations, consultez le complément mathématique cité dans le cours *Les transformations s'effectuant en deux sens*.



On définit le caractère acide, basique ou neutre d'une solution par comparaison de son pH avec celui de l'eau pure.

Une solution est acide si elle contient plus des ions oxonium [H}\_3\text{O}^+] que l'eau pure.

À 25° C : [H}\_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} soit pH < 7.

Une solution est basique si elle contient moins des ions oxonium [H}\_3\text{O}^+] que l'eau pure.

À 25° C : [H}\_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} soit pH > 7.

Une solution est neutre si elle contient autant des ions oxonium [H}\_3\text{O}^+] que l'eau pure.

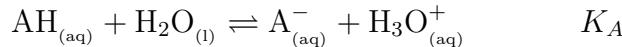
À 25° C : [H}\_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} soit pH = 7.

En solution aqueuse, l'échelle de pH varie de 0 à 14.

## Constante d'acidité :

La constante d'équilibre de la réaction d'un acide AH avec l'eau est noté  $K_A$ .

On l'appelle constante d'acidité du couple acido-basique  $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^-_{(\text{aq})}$  :



La valeur de  $K_A$  ne dépend que de la température.

On peut également définir une grandeur noté  $\text{p}K_A$  pour le couple cité précédemment :

$$\text{p}K_A = -\log K_A \quad K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$

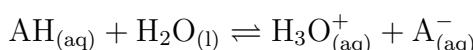
↑ En chimie, pour une grandeur  $X$ , on définit la grandeur  $\text{p}X$  par la relation mathématique suivante :  $\text{p}X = -\log X$ .

À l'équilibre et seulement à l'équilibre, la constante d'équilibre et le quotient de réaction sont égaux. On écrit donc :

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

## Acide + Eau :

L'équation de la réaction est :



	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{A}^-_{(\text{aq})}$
État initial	$CV$		Excès		0		0
État en cours	$CV - x$		Excès		$x$		$x$
État final	$CV - x_f$		Excès		$x_f$		$x_f$

On a :

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{x_f}{x_m} \\ &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})}}{C} \\ &= \frac{10^{-\text{pH}}}{C} \\ &= \frac{\sigma}{C(\lambda_1 + \lambda_2)} \end{aligned}$$

On choisit la formule correspondante selon les données.

On a :

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Et :

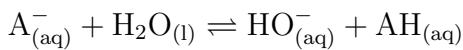
$$K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Donc  $K_A = K$ . Et cette dernière comme on a vu dans le cours précédent s'exprime généralement comme :

$$K = \frac{C\tau^2}{1-\tau} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C - 10^{-\text{pH}}}$$

**Base + Eau :**

L'équation de la réaction est :



	$A_{(aq)}^-$	+	$H_2O_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$HO_{(aq)}^-$	+	$AH_{(aq)}$
État initial	$CV$		Excès		0		0
État en cours	$CV - x$		Excès		$x$		$x$
État final	$CV - x_f$		Excès		$x_f$		$x_f$

On a :

$$\tau = \frac{x_f}{x_m}$$

Avec :  $x_m = CV$  et  $x_f = [HO^-].V$ , donc :

$$\tau = \frac{[HO^-].V}{CV} = \frac{[HO^-]}{C}$$

On sait que :

$$K_e = [HO^-].[H_3O^+] \iff [HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

Or :  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ , donc :

$$[HO^-] = \frac{K_e}{10^{-pH}} = K_e \times 10^{pH}$$

Par suite :

$$\tau = \frac{K_e \times 10^{pH}}{C}$$

Et on a :

$$K = \frac{[HO^-].[AH]}{[A^-]}$$

Et la constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]}$$

Montrons une relation entre  $K_A$  et  $K$ , on multiplie alors par  $\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$  :

$$\begin{aligned} K &= \frac{[HO^-].[AH]}{[A^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} \\ &= [HO^-].[H_3O^+] \times \underbrace{\frac{[AH]}{[A^-].[H_3O^+]}}_{1/K_A} \\ &= K_e \times \frac{1}{K_A} \end{aligned}$$

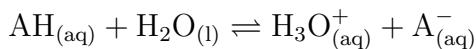
Par suite :

$$K_A = \frac{K_e}{K}$$

## Domaine de prédominance :

### Relation entre les concentrations et pH :

Soit la réaction suivante :



On a :

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

Faisons de la magie :

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \\ \log K_A &= \log \left( \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \right) \\ -\text{p}K_A &= -\text{pH} + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) \\ \text{pH} &= \text{p}K_A + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) \end{aligned}$$

### Construction du diagramme :

- . Si  $\text{pH} = \text{p}K_A$ , alors  $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 0$ , c'est à dire :  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 1$ .
- . Si  $\text{pH} > \text{p}K_A$ , alors  $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 0$ , c'est à dire :  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 1$ .
- . Si  $\text{pH} < \text{p}K_A$ , alors  $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 0$ , c'est à dire :  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1$ .

Dans un système chimique on dit que : l'espèce chimique A est prédominante par rapport à une espèce chimique B si  $[\text{A}] > [\text{B}]$ .

- . Si  $\text{pH} = \text{p}K_A$ , alors l'acide AH et sa base conjuguée  $\text{A}^-$  ont la même concentration :

$$[\text{AH}] = [\text{A}^-]$$

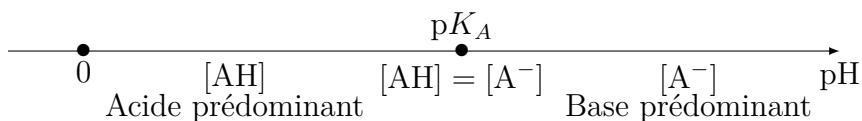
- . Si  $\text{pH} > \text{p}K_A$ , alors la base  $\text{A}^-$  est prédominante :

$$[\text{AH}] < [\text{A}^-]$$

- . Si  $\text{pH} < \text{p}K_A$ , alors l'acide AH est prédominant :

$$[\text{AH}] > [\text{A}^-]$$

Le diagramme de prédominance représente les zones de pH où les espèces d'un couple acide/base prédominent.



## Diagramme de distribution :

Considérons une solution contenant l'acide et la base du couple AH/A<sup>-</sup>. On appelle **fraction d'acide en solution** la grandeur  $\alpha$  (AH), telle que :

$$\alpha(\text{AH}) = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}$$

De même, la **fraction de base en solution** la grandeur  $\alpha$  (A<sup>-</sup>) est définie par :

$$\alpha(\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}$$

Le diagramme de distribution des espèces du couple AH/A<sup>-</sup> représente l'évolution des fractions de l'acide AH et de la base A<sup>-</sup> en fonction du pH. Il est donné à une température  $T$ .

Par lecture du diagramme de distribution, on peut obtenir la distribution précise des espèces AH et A<sup>-</sup>, ce qui n'est pas le cas avec le diagramme de prédominance.

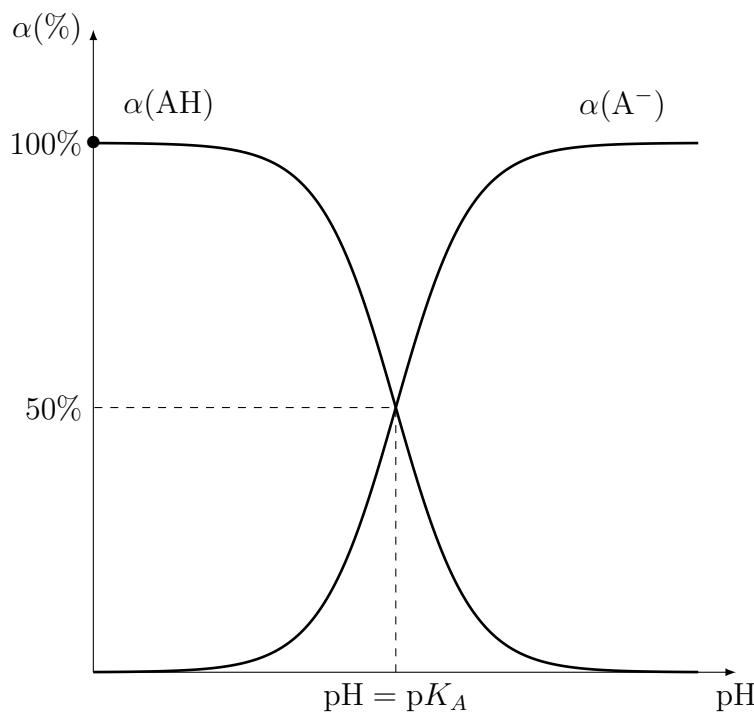
Au point d'intersection des courbes, on a :

$$\alpha(\text{A}^-) = \alpha(\text{AH})$$

$$[\text{A}^-] = [\text{AH}]$$

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

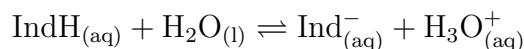
C'est-à-dire le  $\text{p}K_A$  du couple est égal au pH correspondant au point d'intersection des courbes.



## Indicateur coloré acido-basique :

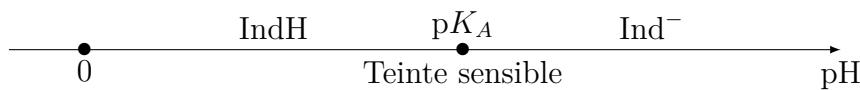
Un indicateur coloré acido-basique est une espèce chimique dont les formes acides et basiques conjuguées, notées respectivement IndH et Ind<sup>-</sup> présentent des couleurs différentes en solution aqueuse.

Comme pour tous les couples acide/base, l'équilibre de deux formes conjuguées en solution aqueuse peut être modélisée par l'équation :



Quand la valeur de pH est proche de celle du  $pK_A$ , les deux formes conjuguées de l'indicateur coexistent à des concentrations voisines. La couleur observée correspond à l'addition de IndH et  $\text{Ind}^-$ , et porte le nom de teinte sensible.

La zone de virage d'un indicateur coloré se situe dans une zone de pH encadrant son  $pK_A$ . **Prédominance des teintes dans le cas des indicateurs colorés :**



Un indicateur coloré est un couple noté IndH/Ind<sup>-</sup> dont la teinte IndH est différente de la teinte Ind<sup>-</sup>.

Sa constante d'acidité est exprimé par :

$$K_A = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{IndH}]}$$

Et on peut écrire :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]} = \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

. Si  $[\text{IndH}] \geq 10[\text{Ind}^-]$ , c'est la teinte de la molécule HInd qui prédomine.

On écrit l'inégalité autrement :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{IndH}]} \leq \frac{1}{10} \Leftrightarrow \frac{K_A}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \leq \frac{1}{10}$$

D'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10 \times K_A$$

Elle sera suivie par :

$$\begin{aligned} \log[\text{H}_3\text{O}^+] &\leq -\log(10 \cdot K_A) = pK_A - 1 \\ \text{pH} &\leq pK_A - 1 \end{aligned}$$

. Si  $[\text{Ind}^-] \geq 10[\text{IndH}]$ , c'est la teinte de Ind<sup>-</sup> qui prédomine.

En suivant le même procédé on obtient :

$$\text{pH} \geq pK_A + 1$$

En utilisant ces résultats on obtient l'échelle de prédominance suivante :

