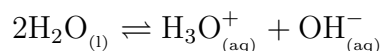

Les transformations liées aux réactions acido-basiques :

Autoprotolyse de l'eau :

Dans l'eau pure se produit une transformation chimique limitée, on la modélise par ce qu'on appelle l'*autoprotolyse 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'autoprotolyse 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°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'autoprotolyse, 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°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

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

pH de l'eau pure :

La seule réaction acido-basique ayant lieu dans l'eau pure est l'autoprotolyse 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°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 :

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

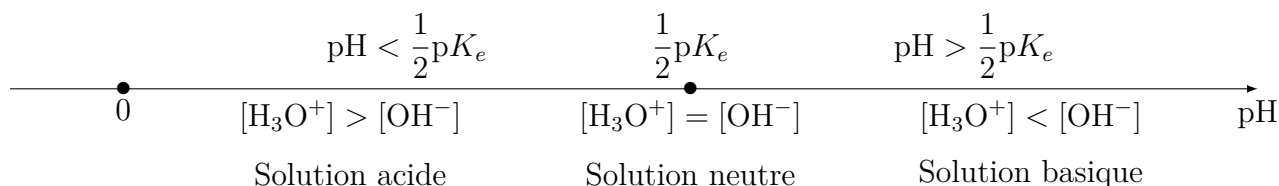
On peut poser alors :

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

Ou bien, on peut utiliser la formule démontré 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 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ que l'eau pure.
À 25° C : $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$ soit $\text{pH} < 7$.

Une solution est basique si elle contient moins des ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ que l'eau pure.
À 25° C : $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$ soit $\text{pH} > 7$.

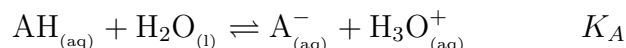
Une solution est neutre si elle contient autant des ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ que l'eau pure.
À 25° C : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{mol.L}^{-1}$ soit $\text{pH} = 7$.

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 :

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

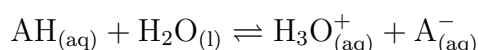
En chimie, pour une grandeur X , on définit la grandeur $\text{p}X$ par la relation mathématique suivante : $\text{p}X = -\log X$.

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 :

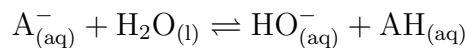
$$K_A = \frac{[\text{A}^{-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{AH}]}$$

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 $\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$:

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

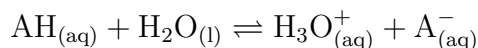
Par suite :

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

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 $[A] > [B]$.

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

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

- . Si $\text{pH} > \text{p}K_A$, alors la base 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.

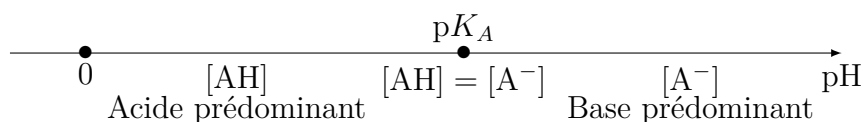


Diagramme de distribution :

Considérons une solution contenant l'acide et la base du couple AH/A^- .

On appelle **fraction d'acide en solution** la grandeur $\alpha(\text{AH})$, telle que :

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

De même, la **fraction de base en solution** la grandeur $\alpha(\text{A}^-)$ est définie par :

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

Le diagramme de distribution des espèces du couple AH/A^- représente l'évolution des fractions de l'acide AH et de la base A^- 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^- , ce qui n'est pas le cas avec le diagramme de prédominance.

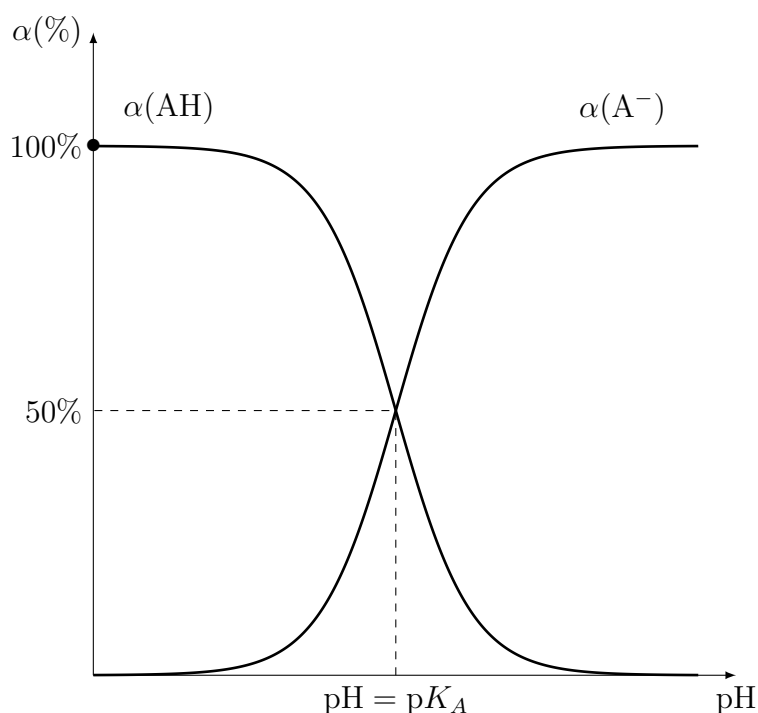
Au point d'intersection des courbes, on a :

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

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

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

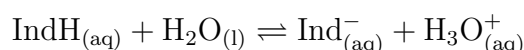
C'est-à-dire le $\text{p}K_A$ du couple est égal au pH correspondant au point d'intersection des courbes.



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^- présentent des couleurs différentes en solution aqueuse.

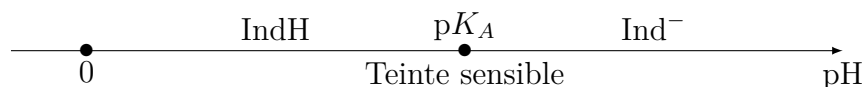
Comme pour tous les couples acide/base, l'équilibre de deux formes conjuguées en solution aqueuse peut être modélisée par l'équation :



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 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^- dont la teinte IndH est différente de la teinte Ind^- .

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 :

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

$$\text{pH} \leq pK_A - 1$$

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

