

Équilibres acido- basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution

Équilibres acido-basiques



Équilibres acido- basiques

Couples acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

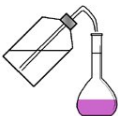
Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution

1

Couples acide/base



Acides et Bases

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

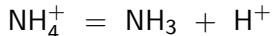
Diagramme
de
distribution

Définitions

Un **acide** au sens de Brönsted est une espèce susceptible de **céder** un proton H^+ .

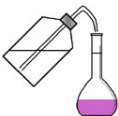
Une **base** au sens de Brönsted est une espèce susceptible de **capter** un proton H^+ .

Exemple :



Ainsi, l'acide conjugué de l'ammoniac NH_3 est NH_4^+ (l'ion ammonium), la base conjuguée de NH_4^+ est NH_3 .

L'acide et sa base conjuguée constituent un couple *donneur/accepteur* de proton ou couple acide/base que l'on note NH_4^+/NH_3 (AH/A^-).



Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

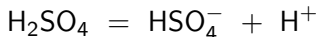
Diagramme
de
distribution

Une espèce chimique susceptible de céder plusieurs protons H^+ est un polyacide.

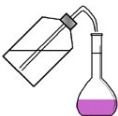
Une espèce chimique susceptible de capter plusieurs protons H^+ est une polybase.

Exemples :

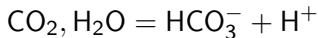
► L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide



SO_4^{2-} est donc une dibase.



- ▶ Le dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ est un diacide



- ▶ L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide.

.....

.....

.....

Une espèce chimique capable de jouer le rôle d'un acide ou d'une base est un ampholyte (ou amphotère)

Exemples :

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

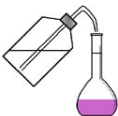
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Réaction acido-basique

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

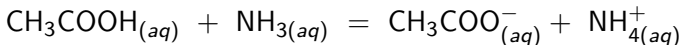
Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

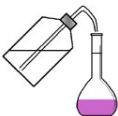
Diagramme
de
distribution

En solution aqueuse, le proton n'existe pas sous forme libre. Il s'associe avec une espèce accepteuse de proton (base). Toute réaction acido-basique sera ainsi une réaction d'**échange direct de proton** entre le donneur de proton d'un couple (acide) et l'accepteur de proton (base) d'un autre couple.

L'équation bilan suivante



traduit le fait que l'acide éthanöique CH_3COOH a cédé un proton, qui a été capté par l'ammoniac NH_3



Équilibres acido- basiques

Couples
acide/base

**pH d'une
solution
aqueuse**

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

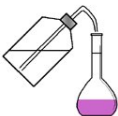
Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution

2

pH d'une solution aqueuse



Définition

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution

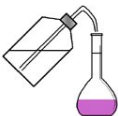
La grandeur qui mesure l'acidité d'une solution est le pH.

Par définition, $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$

Pour une solution diluée, $a(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}$ d'où

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \right)$$

On écrit souvent $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+] =$ le nombre représentant la concentration en ion oxonium exprimée en moles par litre.



Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

pH d'une solution aqueuse

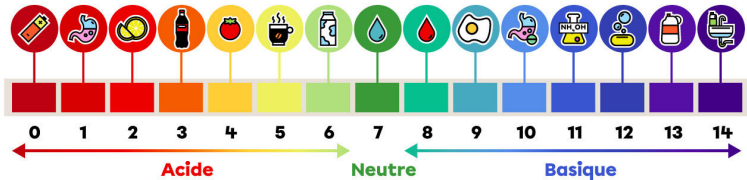
Constante d'acidité d'un couple acide/base

Classement des couples acide/base

Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution

L'échelle pH



On considère la réalisation d'une solution aqueuse d'acide acétique dont on mesure le $pH = 2,3$.

Écrire l'équation modélisant la dissociation de l'acide dans l'eau.

.....

.....

.....



Calculer la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$ et expliquer leur présence dans la solution.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

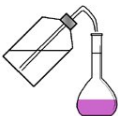
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Produit ionique de l'eau

On considère un volume V d'eau pure à 25°C . Son pH vaut 7.

À l'aide de la valeur du pH de la solution, calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans la solution.

.....

.....

Pouvez-vous expliquer la présence des ions oxonium dans la solution ?

.....

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

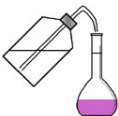
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution

Écrire les demi-équations acido basiques liés aux couples de l'eau. En déduire l'équation de l'autoprotolyse de l'eau :

.....

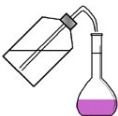
.....

.....

L'eau pure à 25°C contient donc aussi des ions hydroxyde et des ions oxonium en concentration 1×10^{-7} mol/L.

Exprimer la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Donner sa valeur à 25°C.

.....



Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

pH d'une solution aqueuse

Constante d'acidité d'un couple acide/base

Classement des couples acide/base

Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution

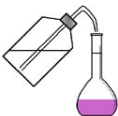
On appelle produit ionique de l'eau K_e la constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau.

En particulier :

- ▶ à 25°C , $Q_{r,eq} = K_e = 1.0 \times 10^{-14}$
- ▶ à 0°C , $Q_{r,eq} = K_e = 1.1 \times 10^{-15}$
- ▶ à 40°C , $Q_{r,eq} = K_e = 3.0 \times 10^{-14}$

L'expression de K_e est valable pour toute solution aqueuse.

On définit de même $\text{p}K_e = -\log K_e$.
 $\text{p}K_e = 14$ à 25°C .



$[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ en solution aqueuse

Équilibres
acido-
basiques

▶ Si le pH diminue, alors $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et donc $[\text{HO}^-]$
.....

▶ Si le pH diminue, alors $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et donc $[\text{HO}^-]$
.....

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution

Exemple :

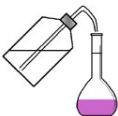
Quelle est la concentration en ions oxonium et en ions hydroxyde
d'une solution ayant un pH de 3,0 à 25°C ?

.....

.....

.....

.....



Dans quelle gamme de pH a-t-on $[H_3O^+] < [HO^-]$?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

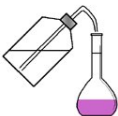
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Équilibres acido- basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

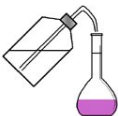
Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution

3

Constante d'acidité d'un couple acide/base



Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

pH d'une solution aqueuse

Constante d'acidité d'un couple acide/base

Classement des couples acide/base

Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution

Définition

La constante d'acidité d'un couple acide/base est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre l'acide d'un couple acide/base $AH_{(aq)}/A_{(aq)}^-$ et l'eau.

Écrire les demi-équations des deux couples, puis l'équation de la réaction se produisant entre AH et l'eau.

.....

.....

Exprimer la constante d'acidité du couple $AH_{(aq)}/A_{(aq)}^-$.

.....



Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

pH d'une solution aqueuse

Constante d'acidité d'un couple acide/base

Classement des couples acide/base

Diagramme de prédominance

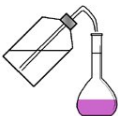
Diagramme de distribution

On définit également le pK_a du couple $AH_{(aq)}/A_{(aq)}^-$:

$$pK_a = -\log K_a$$

Chaque couple $AH_{(aq)}/A_{(aq)}^-$ est ainsi caractérisé par sa constante d'acidité (ou son pK_A) qui ne dépend que de la température.

AH	K_a (à 25 °C)	pK_A (à 25 °C)
acide benzoïque	6.4×10^{-5}	.
$NH_4^+_{(aq)}/NH_{3(aq)}$.	9,2
acide acétique	.	4,8
$H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$.	.
$H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$.	.



Application : Réaction entre l'acide benzoïque et l'ammoniaque

Considérons la réaction acido-basique entre l'acide benzoïque $C_6H_5COOH_{(aq)}$ en solution aqueuse et l'ammoniaque $NH_3_{(aq)}$ en solution aqueuse, à $25^\circ C$. Les deux espèces chimiques considérées ont été introduites en concentration $c = 0.1 \text{ mol/L}$

1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique mise en jeu
2. Exprimer la constante d'équilibre K° associée à cette réaction en fonction de K_{a1} (associé à l'acide benzoïque) et K_{a2} (associé à l'ammoniaque) puis calculer sa valeur.
3. Déterminer l'état final.
4. Mêmes questions avec un mélange d'ions benzoate et d'ions ammonium introduits dans les mêmes conditions.
5. Quel lien qualitatif remarque-t-on entre la valeur de la constante d'équilibre et l'avancement de la réaction ?

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

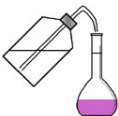
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Réaction quasi totale / Réaction peu avancée

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

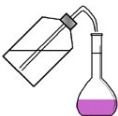
Diagramme
de
distribution

Lors d'une réaction mettant en jeu des acides et des bases dans des concentrations usuelles, on peut formuler des hypothèses raisonnables pour simplifier les calculs :

- ▶ Si $K^\circ \gg 1$ on peut supposer que la réaction est quasi-totale (quantitative).
- ▶ Si $K^\circ \ll 1$ on peut supposer que la réaction est peu avancée.

Après avoir utilisé ces hypothèses simplificatrices, il convient de vérifier la cohérence du résultat trouvé pour valider l'hypothèse

Reprendre l'exercice précédent en utilisant les hypothèses simplificatrices et comparer avec les résultats obtenus précédemment.



Équilibres acido- basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

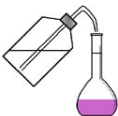
**Classement
des couples
acide/base**

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution

4

Classement des couples acide/base



Force d'un acide ou d'une base

Équilibres
acido-
basiques

On dit qu'un acide est d'autant plus FORT qu'il a tendance à céder facilement un proton et donc qu'il est dissocié dans l'eau.

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Un acide est donc d'autant plus fort que la constante d'acidité du couple auquel il appartient K_a est grande ou que son pK_a est faible.

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

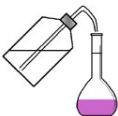
De même on dit qu'une base est d'autant plus FORTE qu'elle a tendance à capter facilement un proton.

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Une base est donc d'autant plus forte que la constante d'acidité K_a est petite ou que son pK_a est grand.

Diagramme
de
distribution



Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

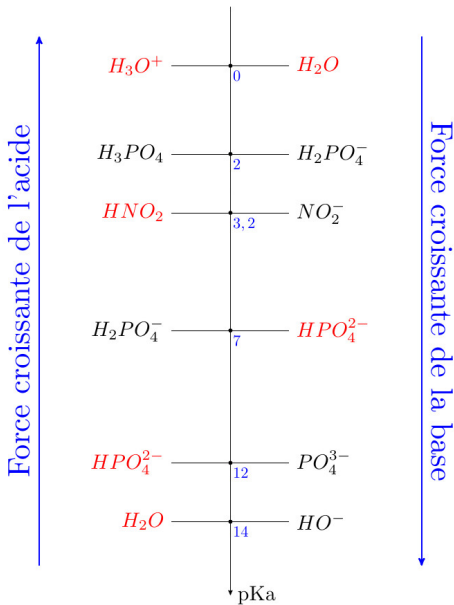
pH d'une solution aqueuse

Constante d'acidité d'un couple acide/base

Classement des couples acide/base

Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution





Règle du gamma

L'acide phosphorique (introduit dans des concentrations usuelles) réagit-il quantitativement avec la soude ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

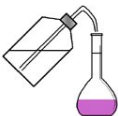
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



L'ammoniaque (introduit dans des concentrations usuelles)
réagit-il quantitativement avec l'eau solvant ?

**Équilibres
acido-
basiques**

Couples
acide/base

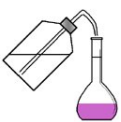
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Généralisation :

Équilibres acido- basiques

Couples
acide/base

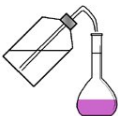
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

**Classement
des couples
acide/base**

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

pH d'une solution aqueuse

Constante d'acidité d'un couple acide/base

Classement des couples acide/base

Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution

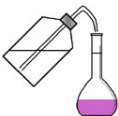
Quelques conséquences remarquables :

Couple acide fort / base indifférente : pK_a négatif. L'acide est totalement dissocié dans l'eau .

Couple acide indifférent/ base forte : $pK_a > 14$. La base est totalement dissociée dans l'eau.

Couple acide faible / base faible : $0 < pK_a < 14$ l'acide est partiellement dans l'eau. Les deux formes du couple peuvent coexister en solution aqueuses

Pour les solutions aqueuses, on ne portera sur l'échelle que des couples dont les pK_a sont compris entre 0 et 14. Les bases fortes seront remplacées par HO^- et les acides forts par H_3O^+ .



Équilibres acido- basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

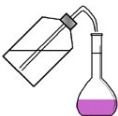
Classement
des couples
acide/base

**Diagramme
de prédomi-
nance**

Diagramme
de
distribution

5

Diagramme de prédominance



Lien entre pH et pK_A

Équilibres
acido-
basiques

.....

.....

Couples
acide/base

.....

pH d'une
solution
aqueuse

.....

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

.....

Classement
des couples
acide/base

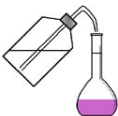
.....

Diagramme
de prédomi-
nance

.....

Diagramme
de
distribution

.....



Tracer le diagramme de prédominance du couple
 $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$.

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

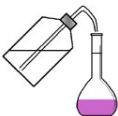
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Cas d'un polyacide

Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique
 H_3PO_4 ($pK_a = 2, 2; 7, 2; 12, 3$)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

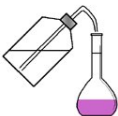
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Espèces majoritaires et ultra-majoritaires

Cas des ions oxonium et hydroxyde :

Dans quelle gamme de pH a-t-on $[H_3O^+] > 10[HO^-]$?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

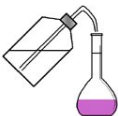
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Dans quelle gamme de pH a-t-on $[\text{HO}^-] > 10[\text{H}_3\text{O}^+]$?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Cas d'un couple acide-base quelconque AH/A^-
Dans quelle gamme de pH a-t-on $[HA] > 10[A^-]$?

.....

.....

.....

Dans quelle gamme de pH a-t-on $[A^-] > 10[HA]$?

.....

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

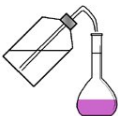
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Lorsque qu'on exprime la conservation de la matière, on pourra négliger la concentration d'une espèce ultra-minoritaire devant celle d'une espèce ultra-majoritaire (rapport 10 minimum entre les concentrations)

Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

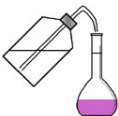
pH d'une solution aqueuse

Constante d'acidité d'un couple acide/base

Classement des couples acide/base

Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution



Coexistence d'acides et de bases

Tracer sur un même axe le diagramme de prédominance de l'acide nitreux $\text{HNO}_{2(aq)}$ ($\text{pK}_A(\text{HNO}_{2(aq)}/\text{NO}_{2(aq)}^-) = 3,35$) et de l'ammoniaque ($\text{pK}_A(\text{NH}_{4(aq)}^+/\text{NH}_{3(aq)}^-) = 9,2$).

Justifier que l'acide nitreux et l'ammoniaque ne peuvent coexister en solution.

.....

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

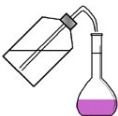
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



En déduire la réaction acido-basique qui a lieu si on mélange de l'acide nitreux et de l'ammoniaque.

.....

Quel autre support graphique aurait pu nous conduire à la même conclusion ?

.....

Équilibres
acido-
basiques

Couples
acide/base

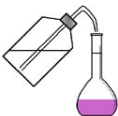
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

Diagramme
de
distribution



Équilibres acido- basiques

Couples
acide/base

pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

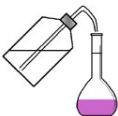
Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

**Diagramme
de
distribution**

6

Diagramme de distribution



Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

pH d'une solution aqueuse

Constante d'acidité d'un couple acide/base

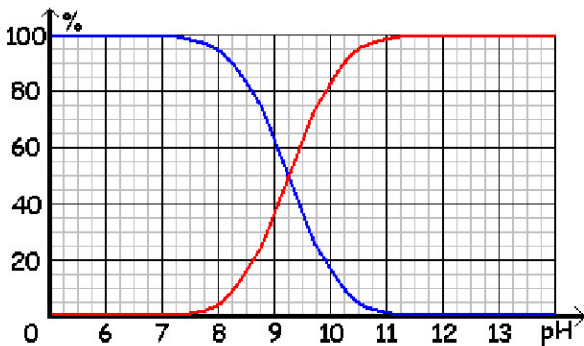
Classement des couples acide/base

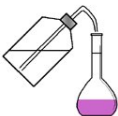
Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution des espèces d'un couple acidobasique représente l'évolution des quantités relatives des espèces en fonction du pH. C'est le pourcentage en concentration de chaque espèce qui est représenté.

Exemple : Diagramme de distribution de l'ammoniaque





Équilibres acido-basiques

Couples acide/base

pH d'une solution aqueuse

Constante d'acidité d'un couple acide/base

Classement des couples acide/base

Diagramme de prédominance

Diagramme de distribution

1. Associer à chaque courbe la bonne espèce chimique.
2. Justifier que la lecture du diagramme de distribution permet de connaître le pK_A du couple.

.....

.....

3. Déterminer l'équation de chacune des courbes et tracer le diagramme de prédominance avec Python pour des pH compris entre 0 et 15

.....

.....



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**Équilibres
acido-
basiques**

Couples
acide/base

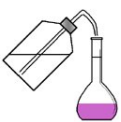
pH d'une
solution
aqueuse

Constante
d'acidité
d'un couple
acide/base

Classement
des couples
acide/base

Diagramme
de prédomi-
nance

**Diagramme
de
distribution**



Application : Diagramme de distribution d'un polyacide

Le diagramme de distribution ci-dessous est celui d'un polyacide. Déterminer tous les pK_A de ce polyacide.

