

Revoir avant toute chose : la première séquence sur les [transformations acide-base](#), et éventuellement les dosages par [titrage acido-basique](#).

Toutes les transformations acide-bases sont des équilibres, caractérisés par une constante d'équilibre.

1. Composition à l'état final de solutions acido-basique

1.1. Acide fort

- L'acide nitrique $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ est un acide fort. C'est l'acide du couple $\text{HNO}_{3(\text{aq})} / \text{NO}_{3}^{-}(\text{aq})$.

Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau.

↳ La réaction de l'acide nitrique avec l'eau est quasi-totale. On note V le volume de la solution, et c la concentration en acide nitrique apporté. La quantité initiale d'acide nitrique est $n_{\text{ini}} = c \times V$

mol.		$\text{HNO}_{3(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	\rightleftharpoons	$\text{NO}_{3}^{-}(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$
État initial	$x = 0$	$c \times V$		solvant		0		0
État intermédiaire	x	$c \times V - x$		solvant		x		x
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = c \times V$	ε		solvant		$c \times V$		$c \times V$

↳ La lettre « ε » remplace le 0. Elle rappelle qu'il s'agit d'un équilibre, même si ce dernier est tellement déplacé que la réaction est quasi-totale.

↳ Le taux d'avancement final vaut : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = 1$, et indique que l'acide est totalement dissocié.

↳ Les concentrations à l'état final sont : $[\text{HNO}_{3(\text{aq})}] = \varepsilon$, $[\text{NO}_{3}^{-}(\text{aq})] = c$, $[\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})] = c$.

↳ La concentration en ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$ permet de calculer la valeur du pH de la solution :

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

1.2. Base forte

- L'ion éthanolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{-}(\text{aq})$ est une base forte. C'est la base du couple $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})} / \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{-}(\text{aq})$.

Une base forte réagit totalement avec l'eau.

↳ La réaction de l'ion éthanolate avec l'eau est quasi-totale. On note V le volume de la solution, et c la concentration en ion éthanolate apporté.

mol.		$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{-}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	\rightleftharpoons	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^{-}(\text{aq})$
État initial	$x = 0$	$c \times V$		solvant		0		0
État final	$x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = c \times V$	ε		solvant		$c \times V$		$c \times V$

↳ Le taux d'avancement final vaut : $\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\text{max}}} = 1$.

↳ Les concentrations à l'état final sont : $[C_2H_5O^-_{(aq)}] = \varepsilon$, $[C_2H_5OH_{(aq)}] = c$, $[HO^-_{(aq)}] = c$.

↳ La concentration en ion hydroxyde $HO^-_{(aq)}$ permet de trouver la valeur du pH de la solution grâce au produit ionique de l'eau (cf. §2) : $K_e = \frac{[HO^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \times [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}{c^{\circ 2}}$ et il vient : $\frac{[H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}{c^{\circ}} = \frac{K_e \times c^{\circ}}{[HO^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}$.

En prenant le logarithme de l'ensemble, on trouve : $pH = 14 + \log\left(\frac{c}{c^{\circ}}\right)$.

1.3. Acide faible

• L'acide éthanóïque $CH_3COOH_{(aq)}$ est un acide faible. C'est l'acide du couple $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$.

Un acide faible est partiellement dissocié dans l'eau.

↳ La réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau est un équilibre. La constante de cet équilibre est notée $K_A = 1,7 \cdot 10^{-5}$. La quantité initiale d'acide éthanóïque est notée n_{ini} . $V = 1$ L est le volume de la solution.

mol.		$CH_3COOH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	\rightleftharpoons	$CH_3COO^-_{(aq)}$	+	$H_3O^+_{(aq)}$
État initial	$x = 0$	n_{ini}		solvant		0		0
État intermédiaire	x	$n_{ini} - x$		solvant		x		x
État final	$x_{final} = x_{eq.}$	$n_{ini} - x_{eq.} \neq 0$		solvant		$x_{eq.}$		$x_{eq.}$

↳ Le taux d'avancement final vaut : $\tau = \frac{x_{final}}{x_{max.}} = \frac{x_{eq.}}{x_{max.}} < 1$, et indique que l'acide est partiellement dissocié.

↳ À l'équilibre : $[CH_3COOH_{(aq)}]_{\text{éq.}} = \frac{n_{ini} - x_{eq.}}{V}$, $[CH_3COO^-_{(aq)}]_{\text{éq.}} = \frac{x_{eq.}}{V}$, $[H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq.}} = \frac{x_{eq.}}{V}$.

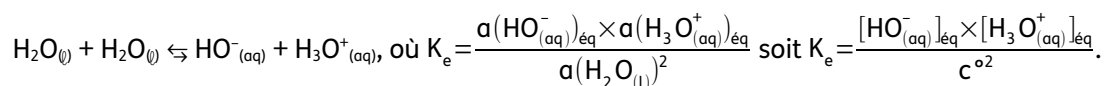
↳ Pour établir la composition à l'état final, il faut faire appel à la constante d'équilibre K_A :

$$K_A = \frac{a(CH_3COO^-_{(aq)})_{\text{éq.}} \times a(H_3O^+_{(aq)})_{\text{éq.}}}{a(H_2O_{(l)}) \times a(CH_3COOH_{(aq)})_{\text{éq.}}} \text{ qui devient : } K_A = \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}]_{\text{éq.}} \times [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq.}}}{c^{\circ} \times [CH_3COOH_{(aq)}]_{\text{éq.}}} \text{ puis } K_A = \frac{x_{\text{éq.}}^2}{c^{\circ} \times V \times (n_{ini} - x_{\text{éq.}})}$$

↳ Avec $V = 1$ L et $c^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut résoudre l'équation : $K_A = \frac{x_{\text{éq.}}^2}{n_{ini} - x_{\text{éq.}}}$ pour déterminer $x_{\text{éq.}}$.

2. Autoprotolyse de l'eau

• La molécule d'eau est une espèce amphotère : elle est acide lorsqu'elle cède un proton ; basique lorsqu'elle en capte un. Dans l'eau pure, l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est toujours présent, caractérisé par la constante K_e appelée produit ionique de l'eau.



Le produit ionique de l'eau vaut : $K_e = 10^{-14}$, soit en posant $pK_e = -\log(K_e)$, $pK_e = 14$. Cette valeur très faible de K_e indique que l'équilibre est très favorable aux réactifs.

Dans l'eau pure $[H_3O^+_{(aq)}] = [HO^-_{(aq)}] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

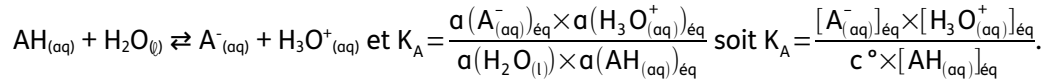
Remarque : La fonction « cologarithme » $pX = -\log(X)$ avec $X > 0$, est très utilisée en chimie. C'est une fonction décroissante : pX est d'autant plus petit que X est grand.

3. Force d'un acide ou d'une base

Lorsque un acide réagit avec l'eau, un équilibre s'établit. La constante d'équilibre de la réaction correspondante définit la « force » de l'acide.

3.1. Acide ou base faible

- On étudie l'équilibre de dissociation entre un acide faible noté $AH_{(aq)}$ et l'eau :



Un acide est d'autant plus fort qu'il est dissocié dans l'eau.

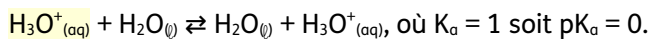
- Conséquence :

Plus l'acide est dissocié \Leftrightarrow Plus l'équilibre est favorable aux produits \Leftrightarrow Plus la constante K_A est élevée \Leftrightarrow Plus le pK_a est faible \Leftrightarrow Plus l'acide est fort

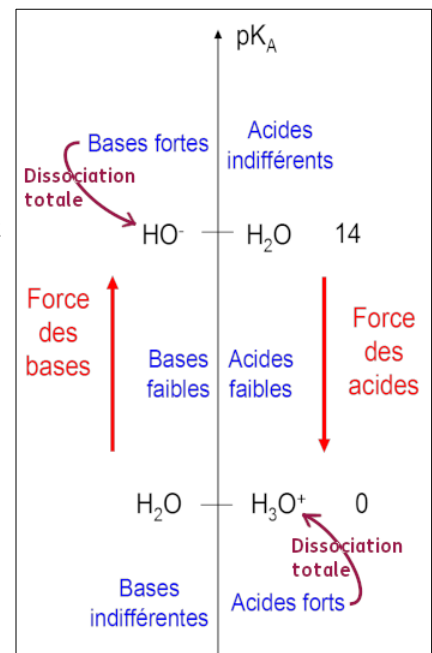
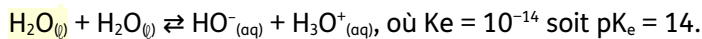
Ex : L'acide éthanóïque de $pK_a(CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}) = 4,75$ est un acide plus fort que l'acide hypochloreux de $pK_a(HClO_{(aq)} / ClO^-) = 7,40$.

3.2. Cas de l'eau

- L'acide le plus fort existant dans l'eau est l'ion oxonium $H_3O^+_{(aq)}$. C'est l'acide du couple $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$. L'équilibre dans l'eau s'écrit :



- La base la plus forte existant dans l'eau est l'ion hydroxyde $HO^-_{(aq)}$. C'est la base du couple $H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$. L'équilibre dans l'eau s'écrit :



4. Diagramme de prédominance

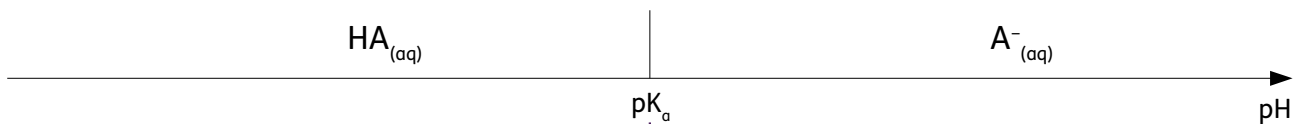
4.1. Couples acide-base

- Partant de l'expression de la constante d'équilibre $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ \times [AH]_{\text{éq}}}$, on peut établir la relation de

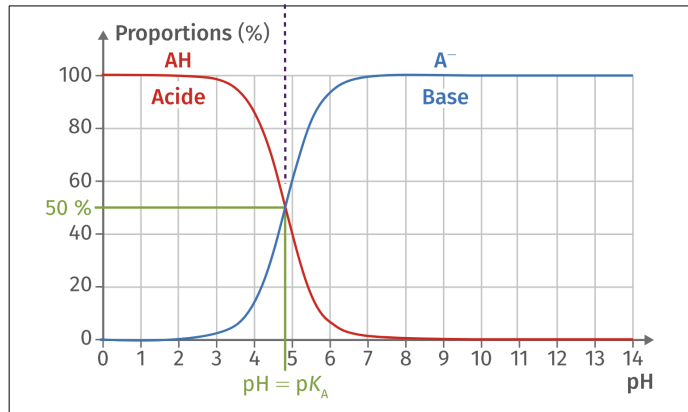
$$\text{Henderson : } pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right).$$

- Pour un couple acide-base dont les deux espèces sont présentes en solution, le diagramme de prédominance indique celle qui prédomine en fonction du pH.

Si $pH < pK_a$	Si $pH = pK_a$	Si $pH > pK_a$
$\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) < 0$	$\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) = 0$	$\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) > 0$
$[AH]_{(aq)} > [A^-]_{(aq)}$	$[AH]_{(aq)} = [A^-]_{(aq)}$	$[AH]_{(aq)} < [A^-]_{(aq)}$
L'espèce acide $AH_{(aq)}$ est prédominante	Il y a autant d'acide AH que de base conjuguée A^- .	L'espèce basique $A^-_{(aq)}$ est prédominante

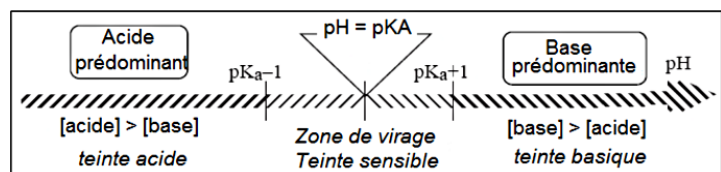


Le diagramme de distribution précise les proportions de chaque espèce en solution sur l'axe des ordonnées.



4.2. Indicateurs colorés

• Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont la forme acide et la forme basique ont deux teintes différentes.

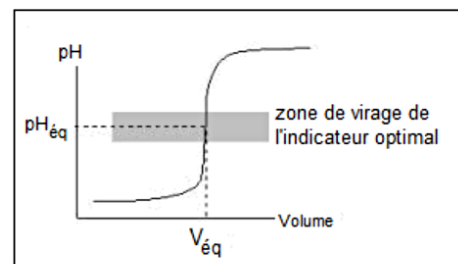


Lors de l'ajout de la solution titrante, le pH varie et l'espèce prédominante change : la solution change de couleur.

• Pour pouvoir utiliser un indicateur coloré, il faut que :

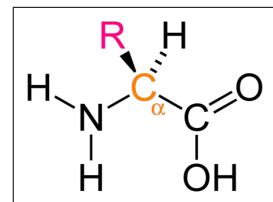
↳ le saut de pH soit important.

↳ la zone de virage de l'indicateur contienne la valeur du pH du mélange à l'équivalence.

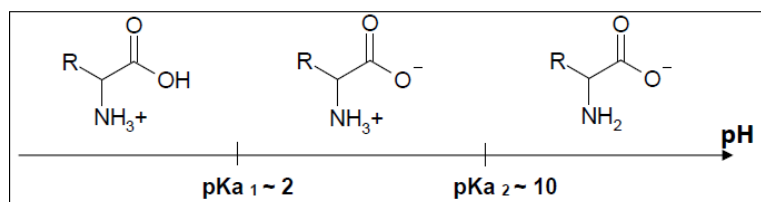


4.3. Acides alpha-aminés

• Les acides alpha-aminés portent une fonction amine -NH₂ sur le carbone en α du carbone fonctionnel. En plus de l'acidité de la fonction acide carboxylique (pKa ≈ 2-3) ces molécules présentent un second hydrogène labile sur la fonction amine (Ion ammonium -NH₃⁺, pKa ≈ 9-10) « R » désigne un groupe alkyl quelconque.



↳ Ces molécules existent sous trois formes différentes, avec des domaines de prédominance différents.



5. Solutions tampons

On appelle solution tampon, une solution dont le pH varie peu par dilution, ou lorsque l'on ajoute de faibles quantités d'acides ou de bases.

• Elles peuvent être fabriquées en utilisant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

↳ Lorsque l'on est en présence d'un mélange équimolaire, $[A^{-}_{(aq)}] = [AH_{(aq)}]$ et la relation de Henderson se transforme : $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^{-}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}}}\right)$ devient : $pH = pK_a + \log(1)$ soit : $pH = pK_a$. Le pH de la solution tampon est le pKa du couple acide-base mis en jeu.