

## I) Généralités

### I.1) Définitions

Au sens de **Brönsted** :

Un **acide** est une entité chimique susceptible de **céder** un ou plusieurs **protons**.

Une **base** est une entité chimique susceptible de **gagner** un ou plusieurs **protons**.

Exemples :

Acides :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$

Bases :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HO}^-$

Au sens de **Lewis** :

Un **acide** est une entité chimique possédant une **lacune électronique**.

Une **base** est une entité chimique possédant un **doublet électronique**.

Exemples :

Acides :  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$

Bases :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (deux doublets non liants sur O)

Dans la suite nous ne traiterons que les acides et bases au sens de Bronsted.

### I.2) Couple acide/base

Un couple acide/base est constitué de deux entités chimiques (dites **conjuguées**) qui se transforment l'une en l'autre par transfert de protons.

Pour chaque couple, on associe une **demi-équation** :



On note souvent l'acide AH et sa base conjuguée  $\text{A}^-$  :



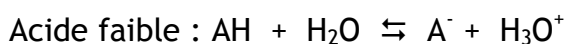
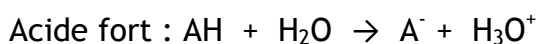
Remarques :

L'eau est acide du couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$  et base du couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ . Elle présente les deux caractères (acide et base), c'est une espèce **ampholyte**.

L'ion hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^{2-}$ ) est aussi un ampholyte ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ), ( $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ ).

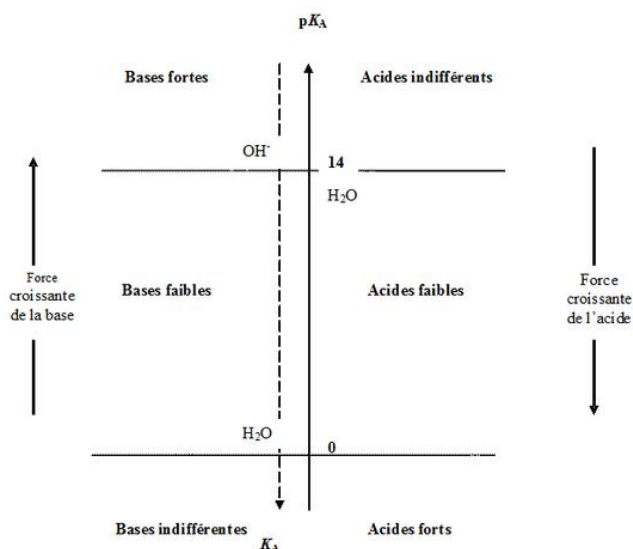
### I.3) Force d'un acide

Un acide est dit fort si sa réaction avec l'eau est totale (hydrolyse), faible sinon.



La constante d'équilibre de la réaction d'un acide faible dans l'eau s'appelle la constante d'acidité et vaut :

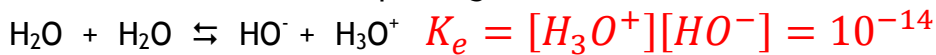
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$



Remarque :



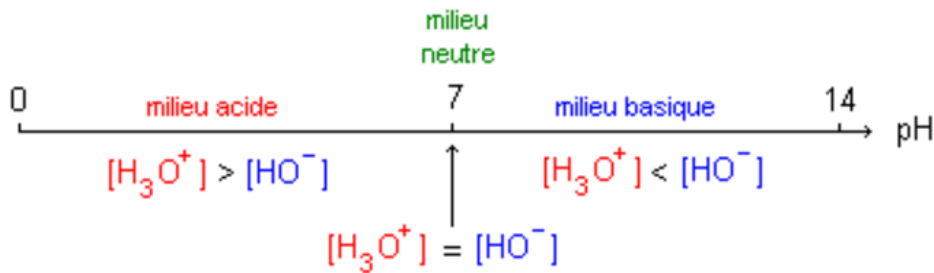
L'eau est un acide faible qui réagit sur lui-même :



Cette constante, appelée constante d'autoprotolyse, relie les concentrations entre les ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et hydroxyde ( $\text{HO}^-$ ). Elle est toujours vraie dans les solutions aqueuses.

**I.4) Calcul de pH**

Le pH est une échelle permettant de déterminer l'acidité d'une solution.

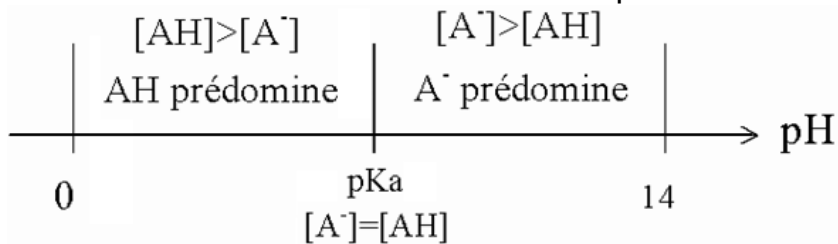


Le pH est lié à la concentration en ions hydronium :

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

**II) Domaine de prédominance**

Ce diagramme permet de déterminer si, à un pH donné, une espèce se trouve majoritairement sous sa forme acide ou sous sa forme basique :



$$\text{p}K_a = -\log K_a \text{ et } K_a = 10^{-\text{p}K_a}$$

On retiendra que si le pH est inférieur au pKa la forme acide prédomine.

**III) Réaction prépondérante**

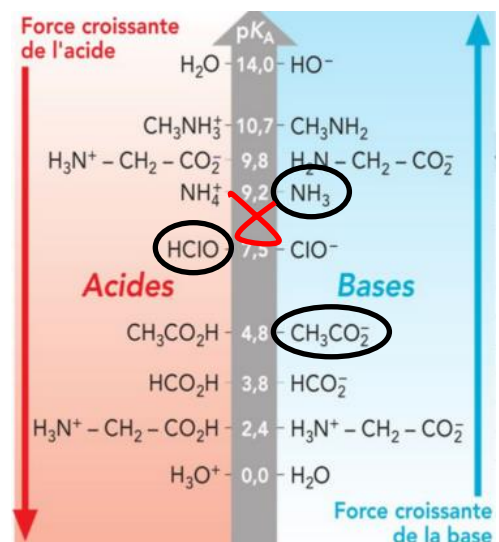
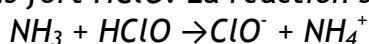
Lorsque plusieurs espèces acido-basiques se retrouvent dans une solution aqueuse il faut déterminer quelle réaction prime sur les autres : on parle de réaction prépondérante.

Pour cela on liste toutes les espèces présentes et on les place sur un axe des pKa. La réaction prépondérante sera celle faisant intervenir l'acide et la base les plus forts.

Exemple :

Que se passe-t-il on place dans une solution aqueuse  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et  $\text{HClO}$  ?

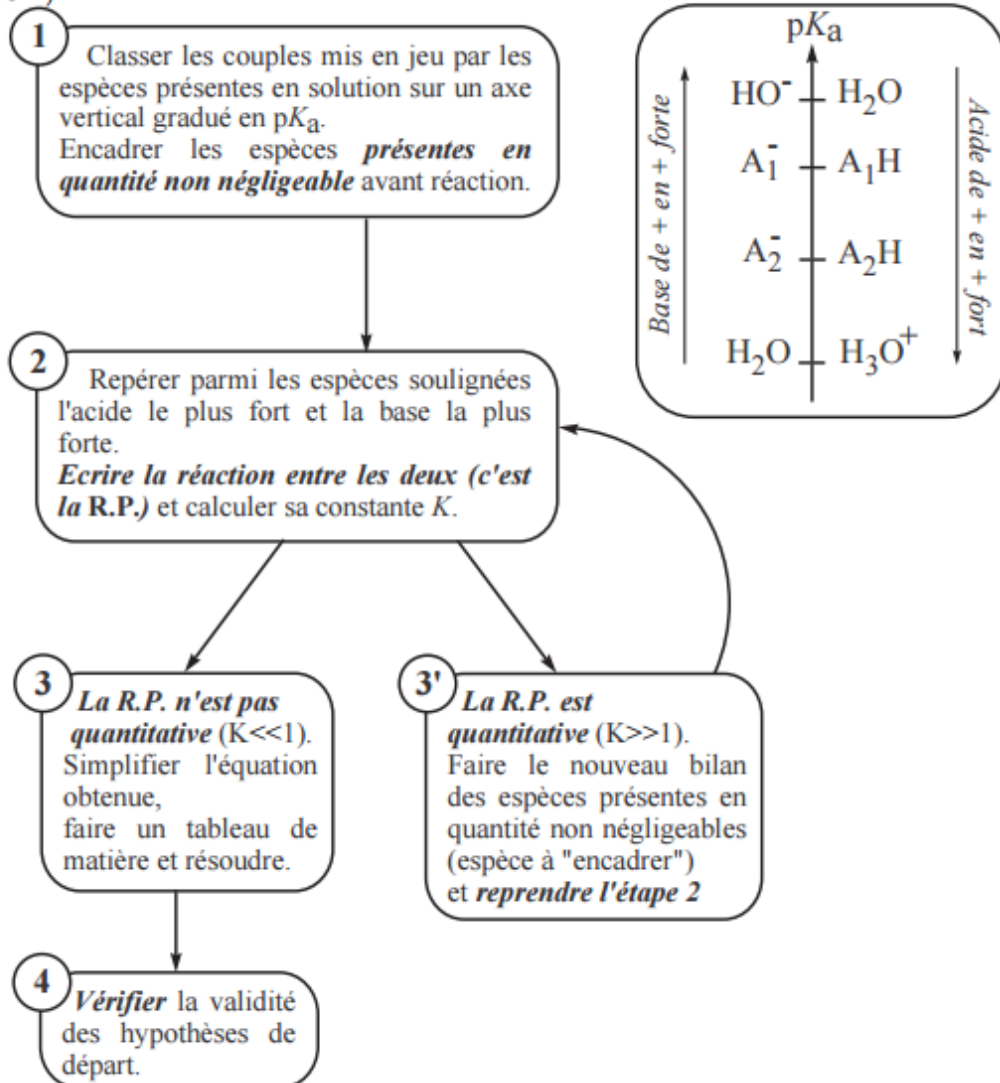
On constate que la base la plus forte est  $\text{NH}_3$  et l'acide le plus fort  $\text{HClO}$ . La réaction sera donc :



## ■ Méthode : utilisation de la réaction prépondérante (RP)

◇ **Définition** : La réaction prépondérante (R.P.) est la réaction qui est principalement responsable du changement de composition du système chimique. C'est donc celle qui a l'avancement le plus important.  
La R.P. a lieu entre l'acide le plus fort en solution et la base la plus forte présents en solution.

**En pratique** : l'acide le plus fort est celui du couple de  $pK_a$  le plus petit (éventuellement  $H_3O^+$  ou  $H_2O$ ) et la base la plus forte appartient au couple de  $pK_a$  le plus élevé (éventuellement  $H_2O$  ou  $HO^-$ ).



#### IV) Déterminer le pH d'une solution acide

Selon le pK des acides, leur concentration etc. les résolutions peuvent devenir plus complexes. Je fais le choix ici de ne traiter que des cas "simples" correspondant à l'épreuve de BTS. La méthode reste néanmoins rigoureuse.

##### IV.1) Acide fort dissous dans l'eau

Supposons qu'on place une quantité  $n_0$  d'acide AH dans un volume V d'eau. On peut dire que l'acide a été placé à une concentration  $C_0 = n_0/V$

Dans ce cas la dissociation est totale (acide fort) donc : (1)  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

L'eau étant en excès (c'est le solvant) la réaction s'arrêtera lorsque AH est totalement dissocié. A ce moment là la quantité de  $H_3O^+$  formé est égale à la quantité d'acide placé initialement dans la solution.

On a donc  $[H_3O^+] = C_0$  d'où

$$pH = -\log C_0$$

**Exercice 1 : Acide chlorhydrique de concentration  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$**

Quel est le pH de cette solution ?

**Solution :**

L'acide chlorhydrique est un acide fort.

$$pH = -\log C_0 \text{ soit } pH = -\log (2,0 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

Le pH de cette solution vaut donc 2,7.

##### IV.2) Acide faible dissous dans l'eau

Supposons qu'on place une quantité  $n_0$  d'acide AH dans un volume V d'eau. On peut dire que l'acide a été placé à une concentration  $C_0 = n_0/V$

Dans ce cas la dissociation est partielle (acide faible) : (2)  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Dressons le tableau d'avancement :

	$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$			
Départ	$C_0$	excès	0	0
Equilibre	$C_0 - h$	excès	h	h

$$\text{On a donc : } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{h \times h}{C_0 - h}$$

Si on considère que l'acide est faible, alors il y a de fortes chances que la dissociation soit faible donc que h soit petit devant  $C_0$  d'où  $C_0 - h = C_0$ . L'équation devient :

$$K_a = \frac{h \times h}{C_0} \text{ d'où } K_a \times C_0 = h^2 \text{ donc } h = \sqrt{K_a \times C_0} \text{ soit}$$

$$pH = -\log(\sqrt{K_a \times C_0}) = -\frac{1}{2} \log(K_a \times C_0) = -\frac{1}{2} \log(K_a) - \frac{1}{2} \log(C_0) = \frac{1}{2} (pK_a + pC_0)$$

On retiendra :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC_0)$$

**Exercice 2 : Acide éthanoïque de concentration  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$**   
 Quel est le pH de cette solution d'acide éthanoïque de  $pK_a=4,76$  ?

**Solution :**

L'acide éthanoïque est un acide faible.

Si on suppose  $[H_3O^+]$  petit devant  $C_0$  à l'équilibre alors :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_0} = \sqrt{10^{-4.76} \times 2,0 \cdot 10^{-3}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'hypothèse de départ est vérifiée ( $[H_3O^+]$  petit devant  $C_0$ ).

$$pH = -\log [H_3O^+] \text{ soit } pH = -\log (1,9 \cdot 10^{-4}) = 3,7$$

On aurait pu utiliser la formule :  $pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_0)$  qui donne le même résultat

**Remarque :** on voit que le pH d'une solution d'acide faible est plus grand que celui d'un acide fort de même concentration.

**V) pH d'une solution issue d'un mélange d'espèces**

**Exercice 3 :**

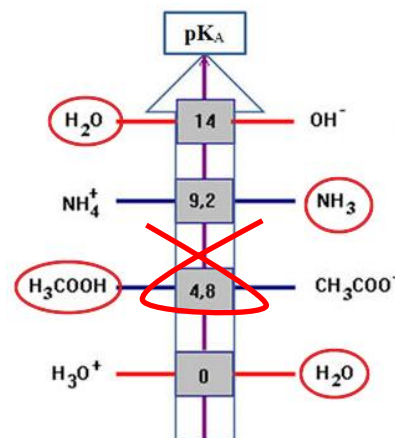
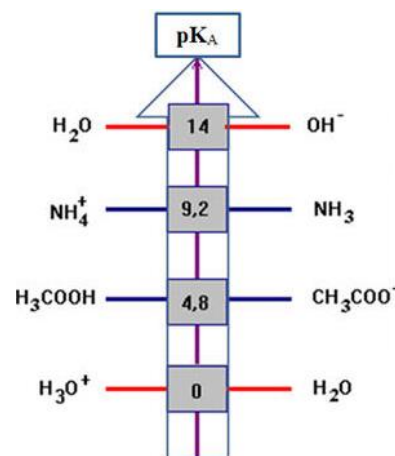
On place dans un bécher  $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$  d'ammoniac ( $NH_3$ ) et  $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$  d'acide éthanoïque ( $CH_3CO_2H$ ).

Les  $pK_a$  des couples sont donnés ci-contre.

$pK_1=9,2$  pour le couple de l'ammoniac

$pK_2=4,8$  pour le couple de l'acide éthanoïque

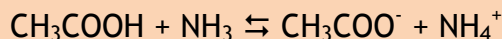
Quel est le pH final de la solution dans le bécher ?



**Solution :**

On commence par entourer sur l'axe de  $pK_a$  les différentes espèces mises en solution. On constate que l'acide le plus fort est  $CH_3COOH$  et la base la plus forte  $NH_3$ .

La réaction prépondérante est donc :



$$\text{Or } K_1 \times K_2 = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = [H_3O^+]^2$$

$$\text{Puisque } [CH_3COO^-] = [NH_4^+] \text{ et } [CH_3COOH] = [NH_3]$$

$$\text{D'où } [H_3O^+] = \sqrt{K_1 \times K_2} \text{ donc } pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

On trouve  $pH=7,0$  ici (Attention, mélanger un acide et une base faible ne donne pas forcément 7... c'est un cas particulier ici.