

 **ACQUIS INDISPENSABLES**

1- Le **pH** est défini par l'opposé du logarithme à base 10 du rapport entre la **concentration en ions hydronium** $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ et la **concentration standard** $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{c_0} \right)$$

 **COURS**

2- L'eau étant amphotère, deux molécules d'eau peuvent réagir ensemble, l'une jouant le rôle d'acide et l'autre de base. Cette transformation conduit à un équilibre chimique appelé **autoprotolyse de l'eau**.



La constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau est appelée **produit ionique** de l'eau, noté K_e .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_f [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_f$$

où $[X]_f$ est la concentration en quantité de matière (en mol.L^{-1}) à l'équilibre de l'espèce X.

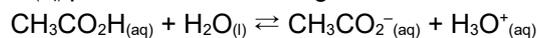
On lui associe la grandeur **pK_e** définie de la même manière que le pH.

$$\text{pK}_e = -\log K_e$$

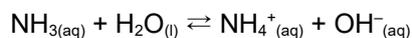
Exemple : à 25°C, $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ et donc $\text{pK}_e = 14$.

3- Ce qu'on appelle un **acide faible** ou une **base faible** ne réagit pas totalement avec l'eau. La transformation conduit à un équilibre chimique.

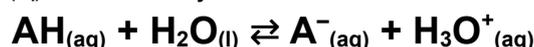
Exemple : l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ présent dans le vinaigre est un acide faible ;



l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ est une base faible.



4- La transformation d'un acide $\text{AH}_{(\text{aq})}$ avec l'eau, jouant le rôle de base, conduit à un équilibre chimique.



La constante d'équilibre associée à cette transformation est appelée **constante d'acidité** K_A du couple $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^-_{(\text{aq})}$.

$$K_A = \frac{[\text{A}^-_{(\text{aq})}]_f [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_f}{[\text{AH}_{(\text{aq})}]_f}$$

où $[X]_f$ est la concentration en quantité de matière (en mol.L^{-1}) à l'équilibre de l'espèce X.

Pour chaque couple acide-base, on associe au K_A la grandeur **pK_A** dont la valeur est comprise entre 0 et pK_e et ne dépend que de la température.

$$\text{pK}_A = -\log K_A$$

Exemples : quelques couples acide-base et leurs valeurs de pK_A et de K_A à 25°C.

Couple acide-base	pK _A	K _A
$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	0,0	1,0
$\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}$	3,8	$1,58 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$	4,8	$1,58 \times 10^{-5}$
$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$	9,2	$6,31 \times 10^{-10}$

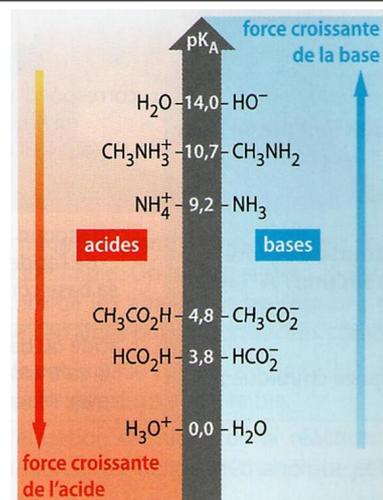
 COURS

5- Plus le pK_A d'un couple acide-base est grand, moins l'acide réagit avec l'eau, moins l'acide est fort et plus la base conjuguée est forte.

On appelle **acides forts** les acides dont la transformation avec l'eau est **quasi-totale**. Le pK_A des acides forts est négatif ou nul. La base conjuguée d'un acide fort ne réagit presque pas avec l'eau.

On appelle **bases fortes** les bases dont la transformation avec l'eau est **quasi-totale**. Le pK_A des base fortes est supérieur ou égal à pK_e . L'acide conjugué d'une base forte ne réagit presque pas avec l'eau.

Exemples : l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont des acides forts, l'hydroxyde de sodium (soude) est une base forte ; à droite, force des acides et des bases selon leur pK_A à 25°C.



6- Le **pH** d'une solution aqueuse d'**acide fort** de **concentration en quantité de matière C** (en mol.L⁻¹) peut se calculer directement.

$$pH = - \log C$$

En effet si la transformation est quasi-totale, à l'état final $[AH_{(aq)}]_f \simeq 0$ et $[H_3O^+_{(aq)}]_f \simeq [A^-_{(aq)}]_f \simeq C$.

Exemple : pour de l'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, $[Cl^-_{(aq)}]_f = [H_3O^+_{(aq)}]_f = C$; ainsi $pH = - \log [H_3O^+_{(aq)}] = - \log C = - \log 1,0 \cdot 10^{-2} = 2$.

7- Le **pH** d'une solution aqueuse de **base forte** de **concentration en quantité de matière C** (en mol.L⁻¹) peut se calculer directement.

$$pH = pK_e + \log C$$

En effet si la transformation est quasi-totale $[A^-_{(aq)}]_f \simeq 0$ et $[OH^-_{(aq)}]_f \simeq [AH_{(aq)}]_f \simeq C$ et on sait que

$$[H_3O^+_{(aq)}]_f = \frac{K_e}{[OH^-_{(aq)}]_f}$$

Exemple : pour de la soude ($Na^+_{(aq)}$, $OH^-_{(aq)}$) de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ à 25°C, $[Na^+_{(aq)}]_f = [OH^-_{(aq)}]_f = C$; ainsi $pH = - \log [H_3O^+_{(aq)}] = pK_e + \log C = 14 + \log 1,0 \cdot 10^{-2} = 12$.

8- Plus la valeur de K_A d'un couple acide-base est grande, moins cet acide est faible. Ainsi le taux d'avancement final de la transformation avec l'eau évoluera comme le K_A .

Exemples : taux d'avancement final pour quelques acides faibles de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ à 25°C.

Acide faible	K_A	Taux d'avancement final τ (en %)
HCO ₂ H	$1,58 \times 10^{-4}$	32,7
CH ₃ CO ₂ H	$1,58 \times 10^{-5}$	11,8
NH ₄ ⁺	$6,31 \times 10^{-10}$	0,08

9- Une **solution tampon** est une solution dont le **pH varie peu** par addition d'une petite quantité d'acide ou de base ou par dilution modérée.

Exemple : une solution aqueuse équimolaire d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate à 0,1 mol.L⁻¹ est une solution tampon.

10- Le pK_A d'un couple $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$ est lié au pH de la solution.

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-_{(aq)}]_f}{[AH_{(aq)}]_f}$$

En effet $pK_A = - \log \frac{[A^-_{(aq)}]_f [H_3O^+_{(aq)}]_f}{[AH_{(aq)}]_f} = - \log \frac{[A^-_{(aq)}]_f}{[AH_{(aq)}]_f} - \log [H_3O^+_{(aq)}] = - \log \frac{[A^-_{(aq)}]_f}{[AH_{(aq)}]_f} + pH$.

