



### 1. Autoprotolyse de l'eau :

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée .  $H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$

### 2. Le produit ionique de l'eau:

Dans toute solution aqueuse , le produit ionique de l'eau est défini par :  $K_e = [H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}$  avec  $[H_3O^+]_{eq}$  et  $[HO^-]_{eq}$  exprimées en mol/l .

\*  $K_e$  est indépendant de la nature des espèces dissoutes dans la solution .

\*  $K_e$  ne dépend que de la température : à  $25^\circ C$ ,  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Pour des raisons de commodité , on utilise souvent le  $pK_e$  défini par :  $pK_e = -\log K_e \Rightarrow K_e = 10^{-pK_e}$  à  $25^\circ C$  on a  $pK_e = 14,0$

**N.B: En générale :  $Px = -\text{Log}x$  et  $x = 10^{-Px}$**

### 3. La constante d'acidité $K_A$

Soit le couple acide/base suivant :  $AH(aq)/A^-(aq)$  La constante d'acidité  $K_A$  associée à ce couple est :  $K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$

$K_A$  ne dépend que de la température . Le  $pK_A$  du couple  $AH(aq)/A^-(aq)$  est défini par :  $pK_A = -\log(K_A)$

### 4. La relation entre $pK_A$ et $pH$ :

Pour tout couple acide/base , on peut écrire :  $K_A = \frac{[B]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[A]_{eq}} \Rightarrow \log(K_A) = \log[H_3O^+] + \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right)$

$$-\log(K_A) = -\log[H_3O^+] - \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right) \Rightarrow pK_A = pH - \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right) \Rightarrow pH = pK_A + \log\left(\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}\right)$$

### 5. Constante d'acidité associée à une réaction acido-basique :

Soit la réaction acido-basique entre l'acide  $A_1$  du couple  $A_1/B_1$  et la base  $B_2$  du couple  $A_2/B_2$  :  $A_1(aq) + B_2(aq) \rightleftharpoons B_1(aq) + A_2(aq)$

la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction est la suivante :

$$K = \frac{[A_2]_{eq} \cdot [B_1]_{eq}}{[A_1]_{eq} \cdot [B_2]_{eq}} \Rightarrow K = \frac{[B_1]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[A_1]_{eq}} \times \frac{[A_2]_{eq}}{[B_2]_{eq} [H_3O^+]_{eq}} \Rightarrow K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})}$$

### 6. Comment comprendre le comportement d'acides ou de bases en solution ?

Pour une même concentration apportée d'acide , un acide  $A_1$  est plus fort qu'un acide  $A_2$  , si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand  $\tau_1 > \tau_2$

Pour une même concentration apportée de base , une base  $B_1$  est plus forte qu'une base  $B_2$  , si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand  $\tau_1 > \tau_2$

### 7. Domaine de prédominance

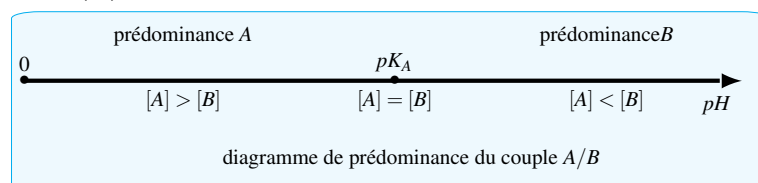
Pour le couple acide-base  $A(aq)/B(aq)$  dans une solution aqueuse on a la relation suivante :  $pH = pK_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$  On déduit :

☞ si  $pH = pK_A$  c'est à dire que  $\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = 0$  on a

$[A] = [B]$  ; l'acide et sa base conjuguée ont la même concentration aucune des deux formes ne prédomine.

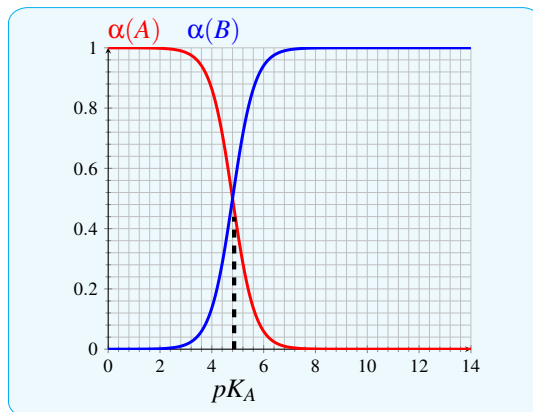
☞ si le  $pH > pK_A$  c'est à dire que  $\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) > 0$  et on a  $[A] < [B]$  dans ce cas la base B prédomine .

☞ si le  $pH < pK_A$  c'est à dire que  $\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) < 0$  et on a  $[A] > [B]$  dans ce cas l'acide A prédomine .



## 8. Diagramme de distribution

Le diagramme ci-dessus, appelé *diagramme de distribution*, présente, en fonction du pH, les pourcentages d'acide éthanoïque et de sa base conjuguée, l'ion éthanoate en fonction du pH de la solution à 25°C.



À l'intersection des deux courbes  $\alpha(A) = \alpha(B)$  donc  $[A] = [B]$  c'est à dire que  $pH = pK_A = 4,8$ .

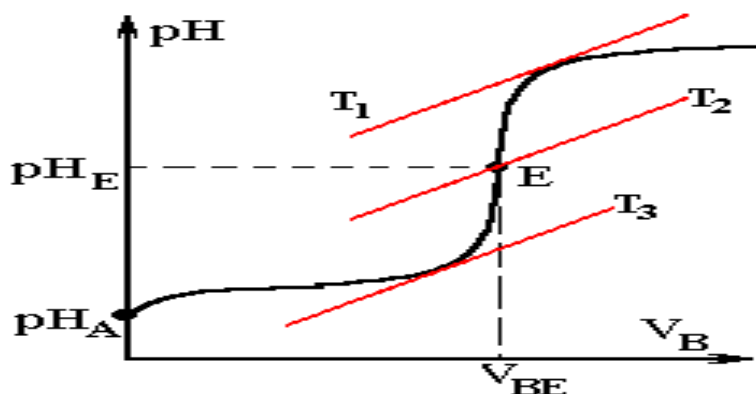
## 8. Le dosage acido-basique :

Le but du dosage : Doser (ou titrer) une solution acide, c'est déterminer sa concentration molaire dans la solution considérée au moyen d'une solution basique de concentration connue et réciproquement.

Doser la solution du bécher (solution titrée) par la solution de la burette graduée (solution titrante).

Caractéristiques du dosage : la transformation doit être totale, rapide et sélective

### Etude du graphe $pH=f(V_B)$ :



Graphiquement on peut déduire :

- $pH_A$  de la solution du bécher ( $V_B=0$  : aucun ajout de la solution basique) :
  - La nature de la solution initiale du bécher ( $pH_A$ )
  - La dissolution de la solution du bécher est limitée ou totale.
  - Le type de dosage (le cas est dosage d'un acide par une base vu la courbe  $pH=f(V_B)$  est croissante)
- A tout instant le pH et le volume  $V_B$  correspondant et aussi la composition du mélange :
  - Déterminer la concentration des ions hydronium  $[H_3O^+]=10^{-pH}$  et en déduire la concentration des ions hydroxyde  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$ , ( $K_e=[H_3O^+].[OH^-]$ )
  - Les coordonnées du point d'équivalence  $E(V_{BE}, pH_E)$  :
    - $V_{BE}$  et exploiter la relation de l'équivalence :  $C_A V_A = C_B V_{BE}$
    - $pH_E$  : déterminer la nature du mélange à l'équivalence (basique ou acide ou neutre)
    - L'indicateur coloré adéquat ( $pH_E$  encadré par la zone de virage de l'indicateur coloré)
  - **Méthode des tangentes parallèles :**
    - Consiste à tracer deux tangentes  $T_1$  et  $T_3$  parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis de tracer une troisième droite  $T_2$  équidistante et parallèle aux deux premières :  $d(T_1, T_2) = d(T_2, T_3)$
    - Le **point d'équivalence E** est le point d'intersection de la droite ( $T_2$ ) avec la courbe  $pH = f(V_B)$ .
  - Une seconde méthode de détermination des coordonnées du point d'équivalence à partir de la courbe  $\frac{dpH}{dV_B} = f(V_B)$  la dérivée première du pH en fonction de  $V_B$ , le **volume à l'équivalence** est le volume pour lequel la dérivée est maximale (remarquable par un pic sur la courbe).