



1

## Couples acide – base. pH

Chapitre 5 du  
«GOLEBIOWSKI – APLINCOURT »,  
collection PAES, éditions Ellipses



1



2

## définitions

- Un **acide** va **céder** un ou x proton(s)  $H^+$ 
  - ▣ Monoacides :  $HCl, HNO_3, CH_3COOH, NH_4^+$
  - ▣ Polyacide :  $H_3PO_4$
- Une **base** va **capter** un ou x proton(s)  $H^+$ 
  - ▣  $HO^-, CH_3COO^-, NH_3$
  - ▣ Polybase :  $CO_3^{2-}$
- Ces réactions sont régies par un équilibre chimique :
  - ▣  $AH_x$  (acide) =  $A^{x-}$  (base conjuguée) + x  $H^+$  (proton)



2



3

## Réaction acide - base

- C'est la somme des 2 réactions précédentes :
  - ▣  $AH = A^- + H^+$
  - ▣  $B^- + H^+ = BH$
- Un acide (AH) va donc réagir avec une base (B<sup>-</sup>) selon la réaction :
  - ▣  $AH + B^- = BH + A^-$



3



4

## autoprotolyse de l'eau

- L'eau peut agir à la fois comme un base ET comme un acide, selon les cas.
- Même dans l'eau pure on a un équilibre
  - ▣  $H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$
- ▣ Cet équilibre est représenté par (cf chapitre « équilibres chimiques »)
  - ▣  $K_e = [H_3O^+].[HO^-] = 10^{-14}$  à 25°C



4



5

## FORT vs. faible

- Différents acides (bases) auront une aptitude plus ou moins grande à libérer (capter) leur(s) proton(s)
  - ▣ On distingue :
    - ▣ Acides FORTS : réagissent avec l'eau (basique) de manière **totale** :  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$
    - ▣ Bases FORTES réagissent avec l'eau (acide) de manière **totale** :  $A^- + H_3O^+ \rightarrow AH + HO^-$



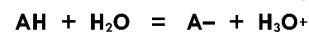
3



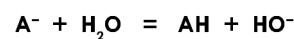
6

## FORT vs. faible

- ▣ Les **acides faibles** et les **bases faibles** réagissent avec l'eau de manière **partielle (équilibrée)** :



$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$



## Acide et base conjuguée



7

On remarque que  $K_b = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]} = \frac{[AH][HO^-][H_3O^+]}{[A^-][H_3O^+]}$

Donc  $K_b = \frac{K_c}{K_A}$

La connaissance de  $K_b$  implique celle de  $K_A$  pour un couple AH/A<sup>-</sup>



7

## Échelle de $K_A$



8

- Cette constante est un indicateur de la force d'un acide ou d'une base faible en solution aqueuse
- On emploie aussi  $pK_A = -\log K_A$ 
  - plus simple à manipuler
- Plus le  $pK_A$  d'un couple acide-base est petit, plus l'acide de ce couple sera fort (et plus sa base sera faible)

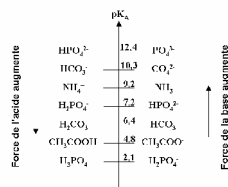


8

## Échelle de $pK_A$



9



- $H_3PO_4$  est un acide plus fort que  $NH_4^+$
- $NH_3$  est une base plus faible que  $PO_4^{3-}$



9

## Le pH



10

- Définition : le pH d'une solution diluée indique la quantité de protons présents dans un milieu donné
- 
- 
- 
- Si  $[H_3O^+] = [HO^-]$  la solution est neutre
- Si  $[H_3O^+] > [HO^-]$  la solution est acide
- Si  $[H_3O^+] < [HO^-]$  la solution est basique

$$pH = -\log[H_3O^+]$$



10

## Le pH



11

- Une solution à 25°C est neutre si  $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  (car  $K_e = 10^{-14}$  à 25°C)
  - Son pH sera égal à 7
- Le pH est une grandeur physico-chimique de référence.
- Exemples :
  - le pH du sang doit être compris entre 7,35 et 7,45
  - celui du liquide céphalo-rachidien entre 7,9 et 8,1



11

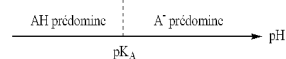
## Prédominance des espèces



12

Définition :

- Une espèce A prédomine sur une espèce B lorsque :
  - $[A] > [B]$ 
    - Pour un couple acide base dans l'eau, on compare A et AH
    - En écrivant  $\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$  on déduit :
- AH prédomine devant A<sup>-</sup> si  $[AH] > [A^-]$  soit  $pH < pK_A$
- A<sup>-</sup> prédomine devant AH si  $[A^-] > [AH]$  soit  $pH > pK_A$

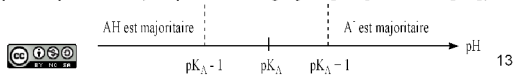


12

## Espèce majoritaire



- 13 Définition :
- Une espèce A est majoritaire devant une espèce B lorsque :
  - $[A] > 10 [B]$ 
    - En écrivant  $\frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{K_A}{[H_3O^+]}$  on déduit :
- AH est majoritaire devant A<sup>-</sup> lorsque  $[AH] > 10 [A^-]$  soit  $pH < pK_A - 1$  (on pourra négliger [A<sup>-</sup>] devant [AH])
- A<sup>-</sup> est majoritaire devant AH lorsque  $[A^-] > 10 [AH]$  soit  $pH > pK_A + 1$  (on pourra négliger [AH] devant [A<sup>-</sup>])



13



## La mesure du pH



14

## Le papier pH



- 15 Bandelette de papier qui change de couleur en fonction du pH
  - Simple et rapide
  - Assez peu précis
    - ~1 unité de pH



15

## Le pH-mètre



- 16 Il mesure la différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans la solution.
  - $\Delta E$  est alors traduite directement en unités de pH :

$$\square \Delta E = a \cdot (pH) + b$$

- Très précis mais + long
  - 0,01 unité pH



16

## Le calcul du pH



## Acide ou base FORT(E)S



□ Ils sont totalement dissociés dans l'eau :

	ACIDE <sub>(aq)</sub>	+ H <sub>2</sub> O	=	BASE <sub>(aq)</sub>	+ H <sub>3</sub> O <sub>1(aq)</sub>
État Initial	C <sub>a</sub>	Solvant	-	-	-
État final	-	Solvant	C <sub>a</sub>	C <sub>a</sub>	

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log C_{\text{acide}}$$

- Même raisonnement pour la base :

$$\text{pH} = 14 + \log C_{\text{base}}$$



17



18

## Acide faible



19

- Il n'est pas totalement dissocié dans l'eau.

	AH	+	H <sub>2</sub> O	=	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	A <sup>-</sup>	, K = K <sub>A</sub>
État Initial	C <sub>a</sub>		Solvant		-		-	
État Équilibre	C <sub>a</sub> - h		Solvant		h		h	

On écrit la cste d'équilibre :  $K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{h^2}{C_a - h} = K_A$

### 2 cas possibles :

- 1/ Si K<sub>A</sub> est petit (K < 10<sup>-3</sup> ou pK<sub>A</sub> > 3), AH est très faiblement dissocié : [A<sup>-</sup>] << [AH]. h est négligeable devant C<sub>a</sub>.



19

## Acide faible



20

- On peut alors écrire :  $K_A \approx \frac{h^2}{C_a}$
- On en déduit :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_a)$$

- 2/ Si K<sub>A</sub> est grand (K > 10<sup>-3</sup> ou pK<sub>A</sub> < 3), on ne peut plus négliger h devant C<sub>a</sub>...

- Il faut résoudre :  $h^2 + K_A \cdot h - K_A \cdot C_a = 0$



20

## Base faible



21

- On dresse un tableau d'avancement :

	A <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O	=	HO <sup>-</sup>	+	AH	, K = K <sub>e</sub> / K <sub>A</sub>
État initial	C <sub>b</sub>		Solvant		-		-	
État Équilibre	C <sub>b</sub> - ω		Solvant		ω		ω	

$$K = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]} = \frac{[\omega][\omega]}{[C_b - \omega]} = \frac{\omega^2}{C_b - \omega} = \frac{K_e}{K_A}$$



21

## Base faible



22

- 2 cas possibles :

- 1/ K<sub>e</sub> est petit (K<sub>e</sub> < 10<sup>-3</sup> ou K<sub>A</sub> > 10<sup>-11</sup> ou pK<sub>A</sub> < 11): A<sup>-</sup> est alors très faiblement protonée : [AH] << [A<sup>-</sup>]. => ω est négligeable devant C<sub>b</sub>.

- On trouve :  $K \approx \frac{\omega^2}{C_b} = \frac{K_e}{K_A}$

- Avec : K<sub>e</sub> = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>].[HO<sup>-</sup>] = h.ω, on en déduit  $h = \sqrt{\frac{K_e \cdot K_A}{C_b}}$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \log C_b)$$



22

## Base faible



23

- 2/ K<sub>e</sub> est grand (K > 10<sup>-3</sup> ou K<sub>A</sub> < 10<sup>-11</sup> ou pK<sub>A</sub> > 11), A<sup>-</sup> n'est plus très faiblement protonée. Il faut donc résoudre

$$\omega^2 + \frac{K_e}{K_A} \cdot \omega - \frac{K_e}{K_A} \cdot C_b = 0$$



23

## polyacide



24

- C'est l'équivalent d'un mélange de 2 acides.

Si ΔpK<sub>A</sub> > 2, seule la première acidité fixera le pH.  
=> calcul du pH d'un monoacide faible.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_a)$$



24

## Ampholyte



25

- Définition : joue le rôle de base ET d'acide (comme l'eau)
- Revient à faire le mélange de la base du couple  $AH_2/AH^-$  ( $K_{A1}$ ) et de l'acide du couple  $AH^-/A^{2-}$  ( $K_{A2}$ )

- (1)  $AH^-$  acide et base :  $AH^- + AH^- = AH_2 + A^{2-}$ ,  $K_1$
- (2)  $AH^-$  acide :  $AH^- + H_2O = AH_2 + HO^-$ ,  $K_2$
- (3)  $AH^-$  base :  $AH^- + H_2O = A^{2-} + H_3O^+$ ,  $K_3$

On ne traite que le cas où 1 est prépondérante :



$$K_1 > 10^3 \cdot K_2 \text{ et } K_1 > 10^3 \cdot K_3$$

25

## Ampholyte



26

Le pH sera donc donné par la réaction (1).

	$AH^-$	+	$AH^-$	=	$AH_2$	+	$A^{2-}$	, $K_1$
État initial	C		C		-		-	
Équilibre	C-x		C-x		x		x	

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{[AH^-][H_3O^+]}{[AH_2]} \cdot \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[AH^-]} = \frac{(C-x)[H_3O^+]}{x} \cdot \frac{x[H_3O^+]}{C-x} = [H_3O^+]^2$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$



26

## Mélange de 2 acides en qtes equiv.



27

- 1<sup>er</sup> cas : 2 acides forts :  $pH = -\log(C_1 + C_2)$
- 2<sup>me</sup> cas : 1 acide FORT vs. 1 acide faible
  - L'acide FORT est prépondérant. On aura :  $pH = -\log C_{\text{Fort}}$
- 3<sup>me</sup> cas : 2 acides faibles.

□  $\Delta pK_A > 2$ . le pH est dicté par l'acide le plus fort ( $pK_A$  le + petit)

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_a)$$

□  $\Delta pK_A < 2 \Rightarrow$

$$pH = -\frac{1}{2} \log(K_{A1} \cdot C_1 + K_{A2} \cdot C_2)$$



27

## Mélange acide-base conjuguée



28

- D'après la relation du  $K_A$

$$pH = pK_A + \log \frac{[C_b]}{[C_a]}$$



28

## Mélange d'un acide et de sa base non conjuguée



29

- On écrit l'équation bilan :

	Acide 1	+	Base 2	=	Acide 2	+	Base 1	$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$
É.l.	$C_1$		$C_2$					
Éq.	$C_1 - x$		$C_2 - x$		x		x	

- Si  $K < 10^{-3}$ , soit  $\Delta pK_A > 3$  :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) + \frac{1}{2} \log \left( \frac{C_2}{C_1} \right) \quad \text{Si } C_1 = C_2 : \quad pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$



29

## Mélange acide / base non conjug.



30

- Si  $K > 10^{-3}$ , soit  $\Delta pK_A < 3$ , il faudra résoudre :

$$K = \frac{x^2}{(C_1 - x)(C_2 - x)}$$



30



31

## Les titrages acido-basiques

Au cours d'un **titrage acido-basique**, l'expérimentateur verse un volume de réactif (acide ou base) dont il connaît exactement la concentration (le titre) dans un volume connu de la solution à titrer jusqu'à achèvement de la **réaction acide-base caractéristique** (**point équivalent**).



31



32

## Acide fort titré par une base forte

- Cas réel : on a  $C_{\text{NaOH}} = C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour connaître la concentration de HCl,  $V = 10 \text{ mL}$ .  
 $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

Quand on a versé autant de moles de base que d'acide, on atteint "**le point équivalent**". l'acide et la base ont été mélangés dans les **proportions stoechiométriques**.

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}}$$

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$$



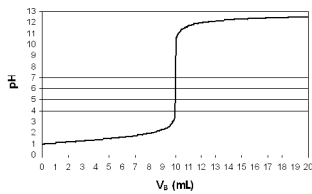
32



33

## Acide fort / base forte

- En suivant le pH en fonction du volume, on obtient :



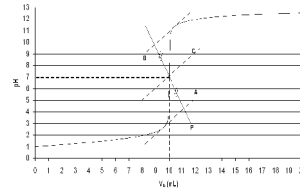
33



34

## Point équivalent

- Méthode des tangentes



- On en déduit

$$C_a = \frac{V_b \cdot C_b}{V_a} = \frac{V_{\text{eq}} \cdot C_b}{V_a} = \frac{10 \cdot 0,1}{10}$$



34



35

## pH à différents points de la courbe

- $V = 0$  :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a$
- $0 < V_b < V_{\text{eq}}$  :  $\text{pH} = -\log\left(C_b \cdot \frac{V_{\text{eq}} - V_b}{V_b + V_a}\right)$
- $V_b = V_{\text{eq}}$  c'est l'équivalence !  $\text{pH} = 7$  !
- $V_b > V_{\text{eq}}$  :  $\text{pH} = 14 + \log\left(C_b \cdot \frac{V_b - V_{\text{eq}}}{V_b + V_a}\right)$



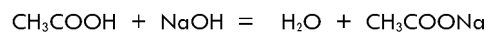
35



36

## acide faible titré par une base forte

- Cas réel : on a  $C_{\text{NaOH}} = C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour connaître la concentration de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $V = 25 \text{ mL}$



qui peut se réécrire :



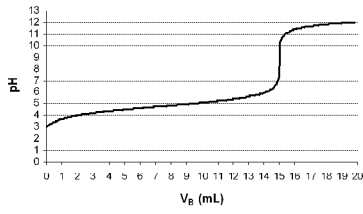
36

## Courbe de titrage af/BF



37

- On obtient la courbe suivante



- Méthode des tangentes : pt equiv,  $V = 15$  mL.



37

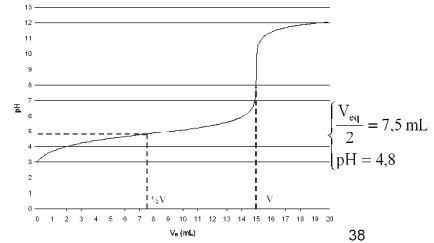
## point demi-équivalent



38

- Définition : la moitié de l'acide faible initialement présent a été titré. On peut montrer qu'à ce point :

$$\text{pH} = \text{p}K_A$$



38



39

## Solution tampon – pouvoir tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :

- par addition modérée d'un acide ou d'une base pouvant être forts
- par dilution modérée (donc par ajout d'eau)



39