LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

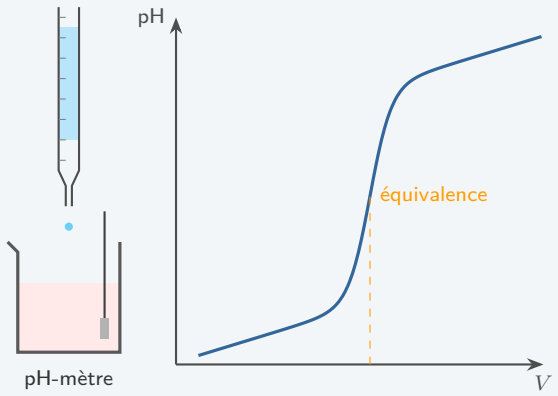
FICHE RÉSUMÉ

SA2

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Réactions acide-base

Couples de Brønsted — Constante d'acidité — Diagrammes de prédominance et de distribution — Réaction prépondérante — Solutions tampons — Titrages



« *La chimie crée son objet. Cette faculté créatrice, semblable à celle de l'art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques.*

— Marcellin Berthelot, *La Synthèse chimique* (1876)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Titrage pH-métrique »

SA2 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Un acide cède un proton, une base le capte : les réactions acide-base sont des **échanges de H^+** entre deux couples, de constante $K^\circ = 10^{pK_{a2}-pK_{a1}}$. La relation $pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$ fournit les **diagrammes de prédominance**, outil central pour choisir la **réaction prépondérante** et valider un résultat. Les solutions tampons ($pH \approx pK_a$) et les titrages (équivalence, demi-équivalence) en sont les applications directes.

I Acides et bases de Brønsted

Définition — Acide, base, couple, ampholyte R

- Un **acide** peut **céder** un proton H^+ ; une **base** peut le **capter**. Couple HA/A^- défini par la demi-équation formelle $HA = A^- + H^+$.
- Un **ampholyte** est l'acide d'un couple et la base d'un autre : H_2O, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}. Un **polyacide** (H_3PO_4) cède successivement plusieurs protons.
- Couples de l'eau : H_3O^+/H_2O ($pK_a = 0$) et H_2O/HO^- ($pK_a = 14$) ; autoprotolyse $2\,H_2O = H_3O^+ + HO^-$:

$$K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{c^{\circ 2}} = 10^{-14} \text{ à } 25\,^\circ\text{C} \qquad pH = -\log\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$$

On note $h = [H_3O^+]/c^\circ$, $\omega = [HO^-]/c^\circ$, $h\omega = K_e$. À 25 °C : acide si $pH < 7$, neutre si $pH = 7$, basique si $pH > 7$.

Définition — Force d'un acide ou d'une base R

Un acide **fort** réagit totalement avec l'eau ($HA + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$) : l'acide le plus fort dans l'eau est H_3O^+ (**effet nivelant**). Une base forte réagit totalement ($B + H_2O \longrightarrow BH^+ + HO^-$) : la base la plus forte dans l'eau est HO^-. Un acide ou une base **faible** donne un équilibre avec l'eau.

Espèce	Formule	Nature
Acide chlorhydrique / nitrique	$H_3O^+ + Cl^-$ / HNO_3	acides forts
Acide sulfurique	H_2SO_4	1re acidité forte ; $pK_{a2} = 1{,}9$
Acide phosphorique	H_3PO_4	triacide : $pK_a = 2{,}1$; $7{,}2$; $12{,}4$
Acide éthanoïque (acétique)	CH_3COOH	acide faible, $pK_a = 4{,}8$
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	ampholyte : $pK_a = 6{,}4$ ($CO_2, H_2O/HCO_3^-$) et $10{,}3$
Ammoniac	NH_3	base faible, $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$
Soude	$Na^+ + HO^-$	base forte

II Constante d'acidité et diagrammes

Constante d'acidité, relation de Henderson R

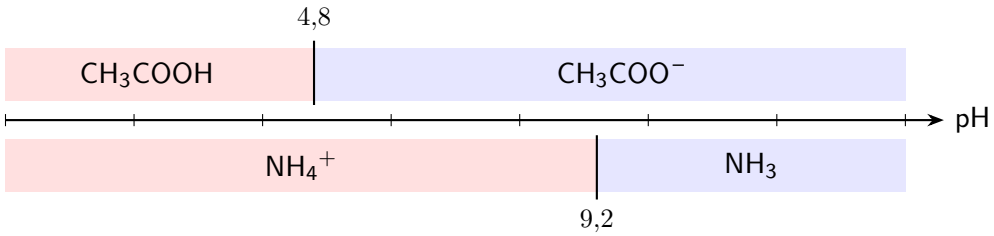
$$\mathrm{HA + H_2O = A^- + H_3O^+} \qquad K_a = \frac{[\mathrm{A^-}]\,[\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{HA}]\,c^\circ}, \qquad \mathrm{p}K_a = -\log K_a$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]} \qquad K_aK_b = K_e \quad (\mathrm{p}K_a + \mathrm{p}K_b = 14)$$

Plus $\mathrm{p}K_a$ est petit, plus l'acide est fort (et sa base conjuguée faible). K_b est la constante de $\mathrm{A^- + H_2O = HA + HO^-}$ D.

Prédominance R

$\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$: l'acide HA prédomine ; $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$: la base $\mathrm{A^-}$ prédomine ; $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$: $[\mathrm{HA}] = [\mathrm{A^-}]$.
Une espèce est **majoritaire** (l'autre négligeable, rapport ≥ 10) si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a - 1$ ou $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a + 1$.



Diagrammes de prédominance. $\mathrm{CH_3COOH}$ et $\mathrm{NH_3}$ ont des domaines **disjoints** : ils réagissent ; $\mathrm{CH_3COO^-}$ et $\mathrm{NH_4^+}$ sont **compatibles**.

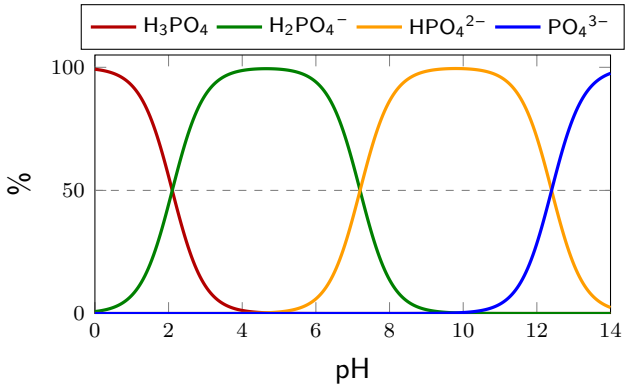
Diagramme de distribution R

Avec $c = [\mathrm{HA}] + [\mathrm{A^-}]$:

$$\alpha_{\mathrm{HA}} = \frac{1}{1 + 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a}}$$

$$\alpha_{\mathrm{A^-}} = \frac{1}{1 + 10^{\mathrm{p}K_a-\mathrm{pH}}}$$

Les courbes d'un couple se croisent (50 %) en $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$. Pour un ampholyte, maximum en $\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{a1} + \mathrm{p}K_{a2})$.



Acide phosphorique : croisements à 2,1 ; 7,2 ; 12,4.

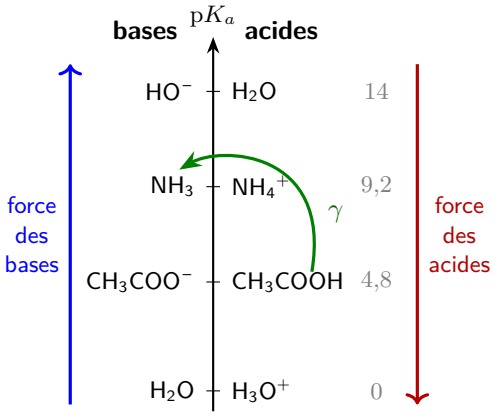
III Réactions acide-base et réaction prépondérante

Constante d'une réaction acide-base R D

$$\mathrm{HA_1 + A_2^- = A_1^- + HA_2} \qquad K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\mathrm{p}K_{a2}-\mathrm{p}K_{a1}}$$

(multiplier numérateur et dénominateur par $[\mathrm{H_3O^+}]$). Ex. : $\mathrm{CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+}$,

$K^\circ = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4}$: quasi totale.



Règle du gamma M

Échelle verticale des pK_a, acides à droite, bases à gauche : un acide situé **en dessous** d'une base réagit avec elle ($K^\circ > 1$), le tracé acide → base dessine un γ. Réaction quantitative si $\Delta pK_a \gtrsim 4$.
Deux espèces de domaines de prédominance **disjoints** sont incompatibles ; dans l'état final, les espèces majoritaires sont toujours compatibles.

☞ Méthode — Méthode de la réaction prépondérante (RP) M

1. Recenser les espèces introduites (sans oublier l'eau) et les placer sur l'échelle des pK_a.
2. RP = réaction de l'**acide le plus fort** sur la **base la plus forte** présents (plus grande constante).
3. Si $K^\circ \gg 1$: RP quantitative ; faire le bilan, en déduire une **solution équivalente**, recommencer.
4. Si $K^\circ \lesssim 1$: RP **équilibrée** ; elle fixe l'état final : calculer l'avancement puis le pH.
5. **Vérifier** en plaçant le pH obtenu sur les diagrammes de prédominance.

Exemple. $0{,}10\,\text{mol}$ de CH_3COOH + $0{,}05\,\text{mol}$ de NH_3 dans $1\,\text{L}$: RP quantitative, solution équivalente CH_3COOH, CH_3COO^-, NH_4^+ à $0{,}05\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; puis $\text{pH} = pK_a + \log 1 = 4{,}8$, où NH_4^+ est bien majoritaire : c'est une solution tampon.

IV Solutions tampons

Définition — Solution tampon R

Solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base, ou par dilution modérée. **Pouvoir tampon** $\beta = \dfrac{dc_b}{d\text{pH}}$ (c_b : base forte ajoutée par litre), maximal pour $\text{pH} = pK_a$.

☞ Méthode — Préparer un tampon de pH voisin de pK_a M

Mélange équimolaire HA + A^- (CH_3COOH + CH_3COONa) ; demi-neutralisation d'un acide faible par une base forte (CH_3COOH + $\frac{1}{2}$ NaOH) ou d'une base faible par un acide fort (NH_3 + $\frac{1}{2}$ HCl). Pour un pH visé, on ajuste $[A^-]/[HA] = 10^{\text{pH}-pK_a}$ en restant dans $pK_a \pm 1$.

V Titrages acido-basiques

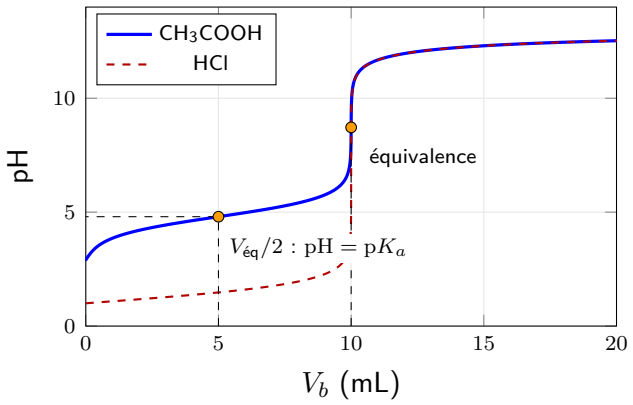
Équivalence R

La réaction support doit être **rapide, unique et quantitative**. À l'équivalence, réactifs titré et titrant

ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : pour $\nu_A\, A + \nu_B\, B \to \ldots$

$$\frac{c_A V_A}{\nu_A} = \frac{c_B V_{B,\text{éq}}}{\nu_B}$$

Avant l'équivalence, le titrant est limitant ; après, c'est l'espèce titrée.



$10\,\text{mL}$ d'acide à $0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ titrés par la soude à $0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Courbe pH-métrique R

- Équivalence au **saut de pH** : maximum de $\frac{\text{dpH}}{\text{d}V}$ (ou méthode des tangentes).
- Acide fort + base forte : $\text{pH}_{\text{éq}} = 7$.
- Acide faible + base forte : $\text{pH} = \text{p}K_a$ à la **demi-équivalence** ; $\text{pH}_{\text{éq}} > 7$; zone tampon avant l'équivalence.

Indicateurs colorés, conductimétrie, titrages successifs R

- **Indicateur coloré** HIn/In^- : sa zone de virage ($\approx \text{p}K_a \pm 1$) doit être contenue dans le saut de pH.
- **Loi de Kohlrausch** : $\sigma = \sum_i \lambda_i [A_i]$ (tous les ions, $[A_i]$ en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) ; on trace $\sigma' = \sigma \frac{V_0+V}{V_0}$, affine par morceaux : équivalence à la rupture de pente. H_3O^+ et HO^- sont très conducteurs (35 et $20\,\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ contre 4 à 8 pour les autres ions).
- Mélange de deux acides : titrages **successifs** (deux sauts) si $\Delta\text{p}K_a > 4$, **simultanés** (un seul saut) si $\Delta\text{p}K_a < 2$ environ.

Indicateur	teinte acide	zone de virage	teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1–4,4	jaune
Rouge de méthyle	rouge	4,2–6,2	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0–7,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2–10,0	rose

Ordres de grandeur

- $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C, $1{,}9 \times 10^{-14}$ à 37 °C (neutralité à $\text{pH} = 6{,}8$), $3{,}7 \times 10^{-13}$ à 100 °C.
- Sang : $\text{pH} = 7{,}40 \pm 0{,}05$, tampon $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ ($\text{p}K_a = 6{,}1$ à 37 °C, $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] \approx 20$). Jus de citron : $\text{pH} \approx 2{,}4$; eau de mer : $\text{pH} \approx 8{,}1$.
- Un pH-mètre étalonné mesure le pH à $0{,}1$ unité près ; une unité de pH correspond à un facteur 10 sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

VI Méthodes et pièges

☞ Méthode — Estimer un pH (formules non exigibles, à retrouver par la RP) M

- Acide fort C : $\mathrm{pH} = -\log C$ (si $C \geq 3 \times 10^{-7}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$) ; base forte : $\mathrm{pH} = 14 + \log C$.
- Acide faible peu dissocié : $K_a \approx h^2/C$, $\mathrm{pH} \approx \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_a - \log C)$, à vérifier : $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a - 1$; sinon résoudre $\frac{h^2}{C-h} = K_a$.
- Base faible : $\mathrm{pH} \approx \frac{1}{2}(14 + \mathrm{p}K_a + \log C)$ si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a + 1$; ampholyte : $\mathrm{pH} \approx \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{a1} + \mathrm{p}K_{a2})$.
- L'autoprotolyse est négligeable si $\mathrm{pH} \notin [6\,;8]$ D ($\omega/h = 10^{2\mathrm{pH}-14}$). Exact : lois d'action de masse + conservation de la matière + électroneutralité.
- Loi de dilution d'Ostwald : $\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = K_a$; la dilution favorise la dissociation.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- $\Delta\mathrm{p}K_a$ seul ne suffit pas : le caractère total dépend aussi des concentrations ; toujours **vérifier** sur le diagramme.
- Ne pas oublier l'eau, acide et base, dans le recensement des espèces.
- Une solution d'acide n'est jamais basique : pour $C \leq 10^{-8}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $\mathrm{pH} \approx 7$.
- L'équivalence n'est pas un équilibre particulier, et la demi-équivalence ne donne $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$ que pour un acide **faible** titré.
- Le volume varie au cours d'un titrage : raisonner en **quantités de matière**.
- En conductimétrie, les ions spectateurs (Na^+, Cl^-…) comptent aussi.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ J'identifie couples, ampholytes, acides et bases forts ou faibles usuels.
- ☐ Je trace un diagramme de prédominance et je lis un diagramme de distribution (y compris d'un polyacide).
- ☐ Je calcule la constante d'une réaction acide-base et j'applique la règle du gamma.
- ☐ Je mène la méthode de la RP jusqu'au pH, avec vérification.
- ☐ Je sais préparer une solution tampon de pH donné.
- ☐ J'exploite une courbe de titrage pH-métrique ou conductimétrique et je choisis un indicateur coloré.