

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

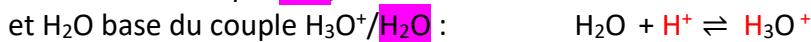
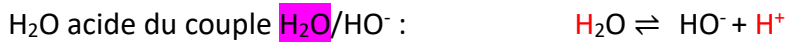
Partie 3B. Comparer la force des A/B pour prévoir l'état final d'un système

CHAP 08-COURS Force des acides et des bases

1. Autoprotolyse de l'eau

1.1 produit ionique de l'eau

L'eau étant un ampholyte, il existe une réaction entre,



La réaction qui se produit d'équation : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ est appelée **autoprotolyse de l'eau**.

Cette réaction a lieu dans toutes les solutions aqueuses. **En conséquence, toute solution aqueuse contient des ions H_3O^+ et HO^- .**

Le **produit ionique de l'eau**, noté K_e est la constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}{(\text{C}^0)^2} \text{ avec } \text{C}^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit pour simplifier : } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$$

K_e vaut $1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25°C.

L'autoprotolyse de l'eau est très limitée dans le sens direct \rightarrow (**sur 10 millions de molécules d'eau, 1 seule se dissocie**)

On définit également le **pKe** = $-\log K_e$ soit $K_e = 10^{-\text{pKe}}$; à 25°C, **pKe = 14,0**.

Lorsque la température augmente, la valeur de K_e augmente.

1.2 Solution neutre, acide, basique

- Pour une solution neutre **$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$** ;

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH} = 7$$

- Pour une solution acide **$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$** ;

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 > 10^{-14} ; [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH} < 7$$

- Pour une solution basique **$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$** ;

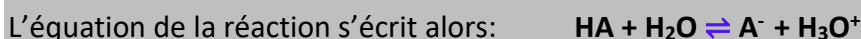
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 < 10^{-14} ; [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH} > 7$$

2. Force des acides et des bases

2.1 Réaction d'un acide avec l'eau

Lorsque l'on introduit un acide HA dans l'eau, il réagit avec H_2O base.

- L'acide est dit **faible** si la réaction de l'acide avec l'eau est **partielle ou limitée**.

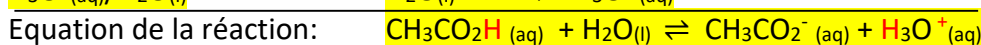
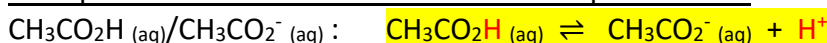


A la fin de la réaction on obtient un **état d'équilibre** :

L'état d'équilibre traduit l'**existence de deux réactions inverses se produisant simultanément**.

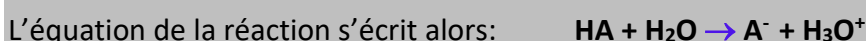
Dans l'état d'équilibre, les **concentrations des différentes espèces n'évoluent plus**. Toutes les espèces **coexistent**, en particulier l'acide HA et sa base conjuguée A^- .

Exemple de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :



Les **acides carboxyliques** sont des acides faibles dans l'eau.

- L'acide est dit **fort** si la réaction de l'acide avec l'eau est **totale**.



L'acide HA n'existe donc pas dans l'eau ; il est sous la forme A^- et H_3O^+ .

Exemple : le chlorure d'hydrogène est un acide fort ; $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

2.2 Réaction d'une base avec l'eau

Lorsque l'on introduit une base B dans l'eau, elle réagit avec H₂O acide.

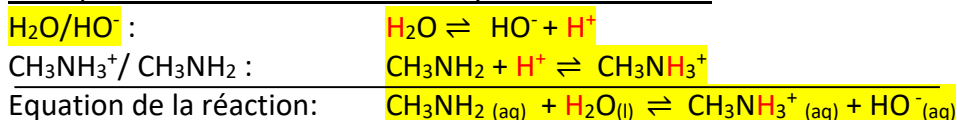
- La base est dite **faible** si la réaction de la base avec l'eau est **partielle ou limitée**.

L'équation de la réaction s'écrit alors: $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$

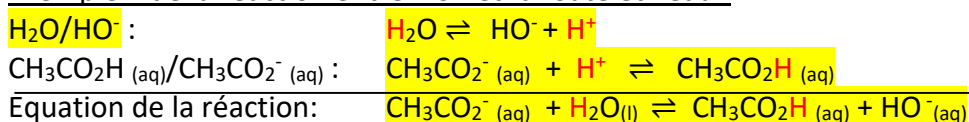
A la fin de la réaction on obtient un **état d'équilibre**

dans lequel toutes les espèces coexistent, en particulier la base B et son acide conjugué BH⁺.

Exemple 1 de la réaction entre l'éthylamine et l'eau :



Exemple 2 de la réaction entre l'ion éthanoate et l'eau :



Les ions **carboxylates** et les **amines** sont des bases faibles dans l'eau.

- La base est dite **forte** si la réaction de la base avec l'eau est **totale**.

L'équation de la réaction s'écrit alors: $B + H_2O \rightarrow BH^+ + HO^-$

La base B n'existe donc pas dans l'eau ; elle est sous la forme BH⁺ et HO⁻.

Exemple : La soude est une base forte ; $NaOH(s) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + HO^-(aq)$

3. pH des solutions aqueuses d'acide ou de bases

3.1 pH d'une solution d'acide ou de base forte

La réaction entre un acide fort et l'eau est totale selon: $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

Dans une solution d'**acide fort** de concentration en soluté apporté C on a :

$$[H_3O^+] = C \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log C$$

En effet : $\text{pH} = -\log([H_3O^+]/C^0) = -\log C$

La réaction entre une base forte et l'eau est totale selon : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + HO^-$

Dans une solution de **base forte** de concentration en soluté apporté C on a :

$$[HO^-] = C \quad \text{et} \quad \text{pH} = 14 + \log C$$

En effet : $\text{pH} = -\log([H_3O^+]/C^0) = -\log \frac{K_e}{[HO^-]} = -\log K_e + \log [HO^-] = \text{p}K_e + \log C$

3.2 pH d'une solution d'acide ou de base faible

La réaction entre un acide faible et l'eau est limitée selon: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Dans une solution d'**acide faible** de concentration en soluté apporté C on a :

$$[H_3O^+] < C \quad \text{et} \quad \text{pH} > -\log C$$

La réaction entre une base faible et l'eau est limitée selon : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$

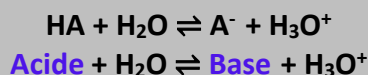
Dans une solution de **base faible** de concentration en soluté apporté C on a :

$$[HO^-] < C \quad \text{et} \quad \text{pH} < 14 + \log C$$

4. Constante d'acidité d'un couple acide/base

4.1 Constante d'acidité Ka

Soit un couple HA/A⁻ dont l'acide réagit avec l'eau et conduit à un état d'équilibre :



La constante d'acidité Ka du couple HA/A⁻ est la **constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau** :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HA}]_{eq}} \quad K_a = \frac{[\text{Base}]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{Acide}]_{eq}}$$

où [...]eq désigne les **concentrations** des différentes espèces à l'équilibre en mol.L⁻¹

Remarque : La constante d'acidité **Ka n'a pas d'unité** !

Par définition : **pKa = -logKa** ; **Ka = 10^{-pKa}**

Exemple : constante d'acidité du couple CH₃CO₂H (aq)/CH₃CO₂⁻ (aq)

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{eq}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad \text{soit } pK_a = 4,8$$

Les concentrations à l'équilibre des différentes espèces sont liées par la constante d'équilibre.

Ka est une grandeur **caractéristique de chaque couple acide/base** qui ne dépend que de la **température** et est **indépendante** de l'état initial du système étudié.

4.2 Echelle des pKa et force relative des acides et des bases

En solution aqueuse, les valeurs des pKa sont comprises entre 0 et 14.

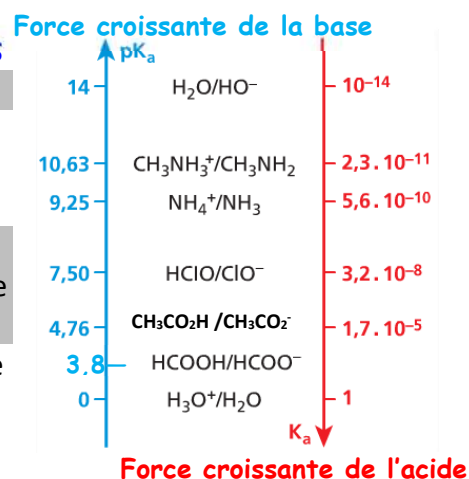
pKa = 0 pour le couple H₃O⁺/H₂O ; Ka = 1

pKa = 14 pour le couple H₂O/HO⁻ ; Ka = 10⁻¹⁴

Pour un acide de concentration donnée, **plus l'acide est fort**, plus la réaction de l'acide avec l'eau est **avancée**, plus la valeur de Ka du couple acide-base est **grande** (et **plus le pKa est faible**).

Exemple : l'acide méthanoïque HCOOH est un acide **plus** fort que l'acide éthanoïque CH₃COOH.

En solution aqueuse, H₃O⁺ est l'acide le plus fort pouvant exister.



Inversement pour une base. Plus la valeur du Ka est faible et **plus le pKa est grand**, plus la base est forte pour une concentration donnée.

Exemple : L'ion éthanoate CH₃COO⁻ est une base **plus** forte que l'ion méthanoate HCOO⁻.

En solution aqueuse, HO⁻ est la base la plus forte pouvant exister.

5. Diagramme de prédominance

5.1 Relation fondamentale entre pH et pKa

Soit un couple : Acide/Base qui a pKa comme valeur de sa constante d'acidité

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} ; -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} ; \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

5.2 Domaine de prédominance

Une espèce A est dite prédominante par rapport à une espèce B si : [A] > [B]

Le pH d'une solution contenant un acide et sa base conjuguée est lié au pKa du couple acide/base par la

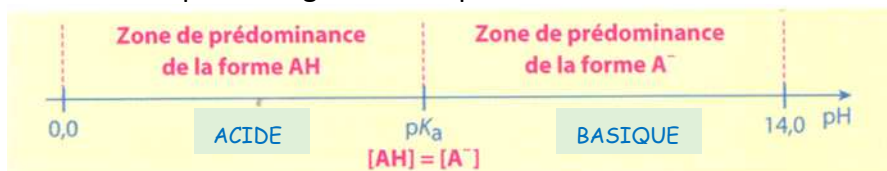
relation :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

plus généralement
$$pH = pKa + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

- si $pH = pKa$, $[A^-]/[HA]=1$, $[A^-] = [HA]$. Les espèces acide et basique ont la même concentration en solution.
- si $pH > pKa$, $[A^-]/[HA]>1$, $[A^-] > [HA]$. L'espèce basique prédomine dans la solution.
- si $pH < pKa$, $[A^-]/[HA]<1$, $[A^-] < [HA]$. L'espèce acide prédomine dans la solution

Ces informations sont résumées par le diagramme de prédominance :



5.3 Application au cas des indicateurs colorés

Un indicateur coloré est un couple acide/base et dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur. Selon le pH de la solution dans lequel il est présent, la couleur de la forme acide ou basique prédomine. Exemple : la forme acide de l'hélianthine est rouge et sa forme basique est jaune.

Si $pH < pKa$: la forme acide (rouge pour l'hélianthine) prédomine.

Si $pH > pKa$: la forme basique (jaune pour l'hélianthine) prédomine.

Si $pH \approx pKa$: la couleur observée (orange pour l'hélianthine) résulte de la présence des deux espèces.

L'intervalle de pH correspondant au passage de la couleur acide à celle de la base est appelé zone de virage de l'indicateur coloré.

Exemple : pour l'hélianthine $pKa = 3,5$ et la zone de virage est l'intervalle $[3,1 ; 4,4]$.

6. Solution tampon

6.1 Propriétés des solutions tampons

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lors d'un ajout modéré d'acide ou de base ou lors d'une dilution : $pH \approx \text{constant}$.

Une solution tampon est généralement obtenue en réalisant un mélange d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A⁻ à des concentrations voisines.

Le pH de la solution tampon obtenue:
$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \approx pKa$$

Les solutions utilisées pour étalonner les pH-mètres sont souvent des solutions tampons.

6.2 Importance du contrôle du pH des milieux biologiques

Les processus biochimiques des organismes vivants sont extrêmement sensibles aux variations de pH.

Le pH des milieux biologiques, comme le sang, est maintenu constant grâce à un ensemble de solutions tampons qui minimisent les variations de pH.

Les principaux couples qui tamponnent les milieux biologiques autour du pH physiologique de 7,4 sont :

le couple H_2CO_3/HCO_3^-

et le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$

7. Solutions courantes d'acides et de bases.

7.1. Chlorure d'hydrogène et acide chlorhydrique:

- A l'état pur, dans les conditions normales de température et de pression, c'est un gaz formé de molécules de formule $HCl_{(g)}$.

- En solution aqueuse on parle d'acide chlorhydrique :

- Sa formule est : $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.
- $Cl^-_{(aq)}$ est un ion spectateur
- Couple associé : $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ ($pKa = 0$)
- Sa réaction avec l'eau est totale ($\tau = 100\%$) : c'est un acide « fort »

7.2. Acide nitrique :

A l'état pur, c'est un liquide formé de molécules $\text{HNO}_3(\text{l})$.

- En solution aqueuse :

- Sa formule est : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$.
- $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ est un ion spectateur
- Couple associé : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (pKA = 0)
- Sa réaction avec l'eau est totale ($\tau = 100\%$) : c'est un **acide** « **fort** »

7.3. Acide sulfurique :

A l'état pur, c'est un liquide formé de molécules $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$.

En solution aqueuse :

- Sa formule est : $2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.
- $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ est un ion spectateur
- Couple associé : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (pKA = 0)
- Sa réaction avec l'eau est totale ($\tau = 100\%$) : c'est un **acide** « **fort** »

7.4. Acide éthanoïque :

A l'état pur, c'est un liquide formé de molécules $\text{CH}_3\text{-COOH}(\text{l})$.

En solution aqueuse :

- Sa formule est : $\text{CH}_3\text{-COOH}(\text{aq})$.
- Couple associé : $\text{CH}_3\text{-COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{-COO}^-(\text{aq})$ pKA = 4,7
acide éthanoïque/ion éthanoate
- Sa réaction avec l'eau n'est pas totale ($\tau < 100\%$) : c'est un **acide** « **faible** »

7.5. Hydroxyde de sodium (soude) :

A l'état pur, c'est un solide ionique de formule $\text{NaOH}(\text{s})$.

En solution aqueuse,

- Sa formule est : $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$.
- $\text{Na}^+(\text{aq})$ est un ion spectateur
- Couple associé : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (pKA = 14)
- Sa réaction avec l'eau est totale ($\tau = 100\%$) : c'est une **BASE** « **forte** »

7.6. Ammoniac :

- A l'état pur, c'est un gaz de formule $\text{NH}_3(\text{g})$.

En solution aqueuse,

- Sa formule est : $\text{NH}_3(\text{aq})$.
- Couple associé : $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$ pKA = 9,2
ion ammonium/ammoniaque
- Sa réaction avec l'eau n'est pas totale ($\tau < 100\%$) : c'est une **BASE** « **faible** »

Remarque :

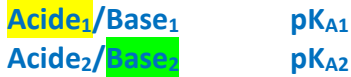
Quand c'est le gaz on écrit « Ammoniac »

Quand c'est en solution aqueuse on écrit : « Ammoniaque »

8. Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

8.1 Réaction générale entre un acide et une base

On fait réagir un Acide₁ avec une Base₂



l'équation de la réaction: Acide₁ + Base₂ ⇌ Acide₂ + Base₁

8.2 Constante d'équilibre associée

$$K = \frac{[Acide_2]_f \cdot [Base_1]_f}{[Acide_1]_f \cdot [Base_2]_f}$$

$$K = \frac{[Acide_2]_f \cdot [Base_1]_f \cdot [H_3O^+_{aq}]_f}{[Acide_1]_f \cdot [Base_2]_f \cdot [H_3O^+_{aq}]_f}$$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} = 10^{\Delta pK_A}$$

Si $K > 10^4 \Leftrightarrow \Delta pK_A > 4$, la réaction est quasi-totale

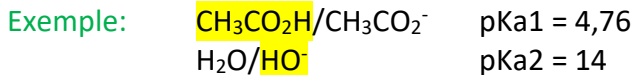
8.3 Application au cas d'une réaction entre un acide fort et une base forte



La réaction entre un acide fort et une base forte est une réaction quasi-totale d'équation :

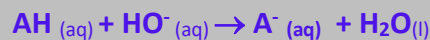


8.4 Application au cas d'une réaction entre un acide faible et une base forte



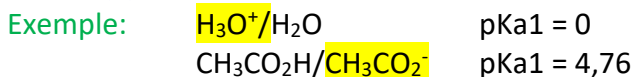
Généralisation :

La réaction entre un acide faible et une base forte est une réaction quasi-totale d'équation :



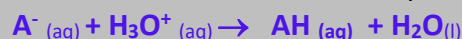
Rq: Application aux titrages A/B

8.5 Application au cas d'une réaction entre une base faible et un acide fort



Généralisation :

La réaction entre une base faible et un acide fort est une réaction quasi-totale d'équation :



Rq: Application aux titrages A/B