

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

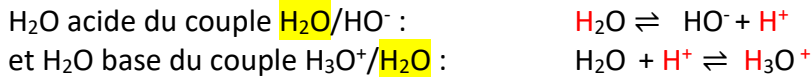
Partie 3B. Comparer la force des A/B pour prévoir l'état final d'un système

CHAP 08-POLY 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 : \rightleftharpoons + est appelée de l'eau.

Cette réaction a lieu dans toutes les solutions aqueuses. En conséquence, toute solution aqueuse contient des ions et

Le de l'eau, noté est la constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau
 $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}{(\text{C}^0)^2}$ avec $\text{C}^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ soit pour simplifier : $K_e = \dots\dots\dots$
Ke vaut à 25°C.

..... de l'eau. Ke vaut à 25°C.

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

On définit également le $\text{p}K_e = \dots\dots\dots$ soit $K_e = \dots\dots\dots$; à 25°C, $\text{p}K_e = \dots\dots\dots$

1.2 Solution neutre, acide, basique

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

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

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

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

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

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

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 H₂O

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

L'équation de la réaction s'écrit alors: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

A la fin de la réaction on obtient un **état**

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

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

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



Equation de la réaction:

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

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

L'équation de la réaction s'écrit alors: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

L'acide HA n'existe donc pas dans l'eau ; il est sous la forme A⁻ et H₃O⁺.

Exemple : le chlorure d'hydrogène est un acide fort ;

2.2 Réaction d'une base avec l'eau

Lorsque l'on introduit une base B dans l'eau, elle réagit avec H_2O

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

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

A la fin de la réaction on obtient un **état**

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 :

.....
 $CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2$:

Equation de la réaction:

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

.....
 $CH_3CO_2H_{(aq)} / CH_3CO_2^-_{(aq)}$:

Equation de la réaction:

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

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

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

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 ;

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 :

$$[H_3O^+] = \dots\dots \text{ et } pH = \dots\dots\dots$$

En effet :

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 :

$$[HO^-] = \dots\dots \text{ et } pH = \dots\dots\dots$$

En effet :

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 :

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

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

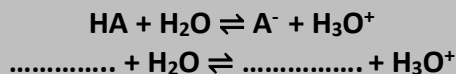
Dans une solution de **base faible** de concentration en soluté apporté C on a :

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

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

4.1 Constante d'acidité K_a

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



La constante d'acidité K_a du couple HA/A^- est la **valeur numérique du quotient** :

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}} \quad K_a = \frac{[\dots\dots\dots]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[\dots\dots\dots]_{eq}}$$

où $[...]_{eq}$ désigne les **concentrations** des différentes espèces à l'..... en mol.L^{-1}

Remarque : La constante d'acidité **K_a n'a pas d'.....** !

Par définition : $pK_a = \dots\dots\dots$; $K_a = \dots\dots\dots$

Exemple : constante d'acidité du couple $CH_3CO_2H_{(aq)}/CH_3CO_2^-_{(aq)}$

$K_a = \dots\dots\dots = 1,7 \cdot 10^{-5}$ soit $pK_a = \dots\dots\dots$

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

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

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

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

$pK_a = 0$ pour le couple H_3O^+/H_2O ; $K_a = \dots\dots\dots$

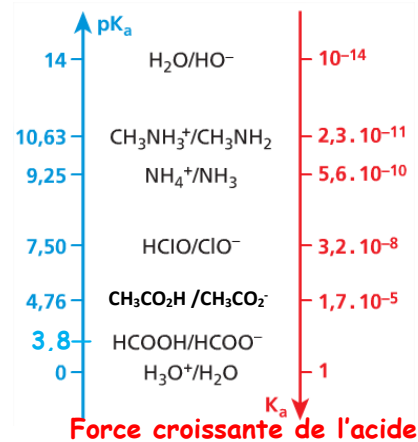
$pK_a = 14$ pour le couple H_2O/HO^- ; $K_a = \dots\dots\dots$

Pour un acide de concentration donnée, **plus l'acide est fort**, plus la réaction de l'acide avec l'eau est, plus la valeur de K_a du couple acide-base est (et **plus le pK_a est**

Exemple : l'acide méthanoïque $HCOOH$ est un acide fort que l'acide éthanoïque CH_3COOH .

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

Force croissante de la base



Inversement pour une base. Plus la valeur du K_a est faible et **plus le pK_a est**, **plus la base est** pour une concentration donnée.

Exemple : L'ion éthanoate CH_3COO^- est une base forte que l'ion méthanoate $HCOO^-$.

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

5. Diagramme de prédominance

5.1 Relation fondamentale entre pH et pK_a

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

$$K_a = \dots\dots\dots ; [H_3O^+] = \dots\dots\dots ; -\log [H_3O^+] = \dots\dots\dots - \dots\dots\dots ; pH = \dots\dots\dots + \dots\dots\dots$$

5.2 Domaine de prédominance

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

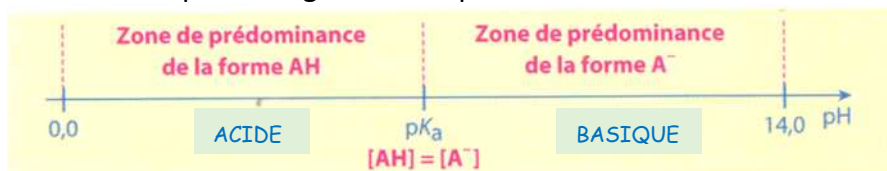
Le pH d'une solution contenant un acide et sa base conjuguée est lié au pKa du couple acide/base par la relation :

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

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

- 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 change. 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 $[3,1 ; 4,4]$.

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 : $pH \approx \text{constante}$.

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

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 : $HCl_{(aq)}$
- $Cl^-_{(aq)}$ est un ion spectateur
- Couple associé : H_3O^+/H_2O
- 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 $\text{HNO}_3(l)$.

- En solution aqueuse :

- Sa formule est : [REDACTED]
- $\text{NO}_3^-_{(aq)}$ est un ion spectateur
- Couple associé : [REDACTED]
- Sa réaction avec l'eau est totale ($\tau = 100\%$) : c'est un **acide** « [REDACTED] »

7.3. Acide sulfurique :

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

En solution aqueuse :

- Sa formule est : [REDACTED]
- $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ est un ion spectateur
- Couple associé : [REDACTED]
- Sa réaction avec l'eau est totale ($\tau = 100\%$) : c'est un **acide** « »

7.4. Acide éthanoïque :

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

En solution aqueuse :

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

7.5. Hydroxyde de sodium (soude) :

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

En solution aqueuse,

- Sa formule est : [REDACTED]
- $\text{Na}^+_{(aq)}$ est un ion spectateur
- Couple associé : [REDACTED]
- Sa réaction avec l'eau est totale ($\tau = 100\%$) : c'est une **BASE** « [REDACTED] »

7.6. Ammoniac :

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

En solution aqueuse,

- Sa formule est : [REDACTED]
- Couple associé : [REDACTED] , $\text{pKA} = 9,2$
ion ammonium/ammoniaque
- Sa réaction avec l'eau n'est pas totale ($\tau < 100\%$) : c'est une **BASE** « [REDACTED] »

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

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

➤ Etablir que $K = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} = 10^{\Delta pK_A}$

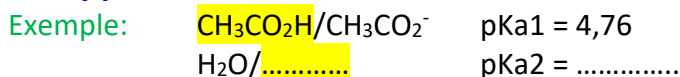
Si $K > \dots\dots\dots \Leftrightarrow \Delta pK_A > \dots\dots\dots$, la réaction est **quasi-totale**

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

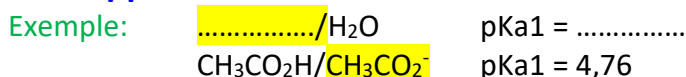


Généralisation :

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