

Chap IX : Force des acides et des bases

I. Force des acides et des bases

Ressource : Vidéo V09a

1°- Mise en évidence

On mesure le pH de 2 solutions d'acide obtenues par dissolution de $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de l'acide dans 1,0 L d'eau, soit 2 solutions d'acide à la même concentration en soluté apporté $C_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- Pour une solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) on obtient $\text{pH}_1 = 2,0$
- Pour une solution d'acide éthanóique on obtient $\text{pH}_2 = 3,4$

À **concentration égale**, le pH des 2 solutions d'acide est différent !

La solution d'acide chlorhydrique a un pH plus faible, elle est donc plus « acide » que celle d'acide éthanóique.

Dans l'eau, tous les acides n'ont pas la même force.

2°- Acides forts et acides faibles

Si le pH est plus **faible**, c'est que la concentration en ion oxonium est plus **élevée**, la réaction entre le chlorure d'hydrogène et l'eau forme donc **plus** d'ions oxonium que celle entre l'acide éthanóique et l'eau.

La force d'un acide est donc liée au taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau.

On distingue alors 2 catégories d'acides : Les acides forts et les acides faibles.

- **Un acide est dit fort si sa réaction avec l'eau est une réaction totale.**

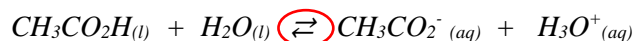
Ex : Le chlorure d'hydrogène HCl



$\tau = 1$, il n'y a pas de chlorure d'hydrogène dans la solution d'acide chlorhydrique et $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = C_A$
donc $\text{pH} = -\log \left(\frac{C_A}{C_0} \right)$

- **Un acide est dit faible si sa réaction avec l'eau est une réaction non totale.**

Ex : L'acide éthanóique



$\tau < 1$, il reste de l'acide éthanóique dans la solution et $[\text{H}_3\text{O}^+]_f < C_A$ donc $\text{pH} \neq -\log \left(\frac{C_A}{C_0} \right)$

De la même manière, **une base sera dite forte si elle réagit totalement avec l'eau et faible si elle réagit de manière non totale.**

Les acides forts courants A CONNAITRE :

Chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$ (forme l'acide chlorhydrique) ; l'acide nitrique $\text{HNO}_3_{(l)}$ et l'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4_{(l)}$
En solution, ils deviennent tous (l'acide H_3O^+ + ion spectateur).

Les bases fortes courantes A CONNAITRE :

L'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}_{(s)}$ (forme la soude) ; l'hydroxyde de potassium $\text{KOH}_{(s)}$.
En solution elles deviennent toutes (ion spectateurs + la base HO^-).

Les acides faibles courants A CONNAITRE : Tous les acides carboxyliques (R-COOH)

Les bases faibles courantes A CONNAITRE : L'ammoniac NH_3 ; les amines (R-NH_2)

3°- Constante d'acidité.

Pour les acides faibles et les bases faibles, la réaction chimique avec l'eau conduit donc à un équilibre chimique, caractérisé par une constante d'équilibre K .

Dans le cas de la réaction d'un acide faible avec l'eau, cette constante est appelée **constante d'acidité** et notée K_A .

Soit la réaction $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$

$$K_A = \frac{[A^{-}]_f \times [H_3O^{+}]_f}{[AH]_f \times c^0}$$

Cette constante dépend de la température et de la réaction chimique, elle permet donc de caractériser un couple acide/base. Pour simplifier, on utilise plutôt le pK_A , tel que $pK_A = -\log K_A$. ($K_A = 10^{-pK_A}$)

L'autoprotolyse de l'eau.

L'eau étant à la fois un acide et une base, elle réagit sur elle-même suivant la réaction ci-dessous appelée **Autoprotolyse de l'eau**



La constante d'équilibre associée à cette transformation est appelée **produit ionique de l'eau** et notée K_e .

$$K_e = \frac{[H_3O^{+}]_f \times [HO^{-}]_f}{(c^0)^2}$$

$$K_e = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ et } pK_e = 14 \text{ à } 25^{\circ}C$$

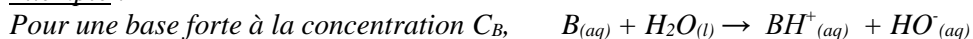
Rem :

L'eau pure contient donc toujours des ions oxonium et hydroxyde en concentration égale.

$$[HO^{-}]_f = [H_3O^{+}]_f = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ soit } pH = 7 \text{ pour l'eau pure.}$$

De plus, dans toute solution aqueuse, l'autoprotolyse de l'eau existe et impose que $[HO^{-}]_f \times [H_3O^{+}]_f = cste = K_e$

Exemple :



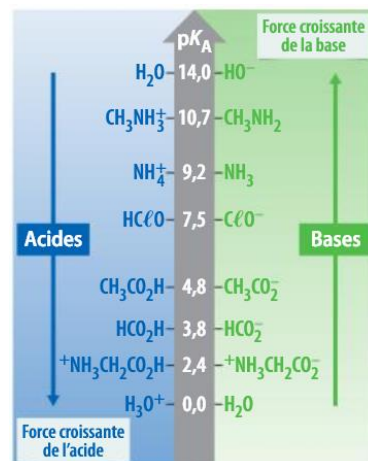
$$\text{donc } pH = -\log ([H_3O^{+}]_f) = -\log \frac{K_e}{[HO^{-}]_f} = pK_e + \log C_B$$

4°- Comparaison des acides et des bases

Plus un acide est faible et moins il réagit avec l'eau, donc moins il forme d'ions oxonium, et donc **plus** son K_A est faible et son pK_A **élevé**.

La constante d'acidité est caractéristique de la réaction chimique et donc d'un couple acide/base. Elle permet donc de classer les couples acide/base selon leur « force ».

H_3O^{+} est l'acide le plus fort dans l'eau, et HO^{-} est la base la plus forte dans l'eau.



pK_A de quelques couples à $25^{\circ}C$

5°- Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse d'acide

Ressources : vidéo Vbonus a + activité

II. Diagrammes de prédominance et de distribution et applications.

Ressource : vidéo V09b

1°- Les diagrammes de prédominance et de distribution.

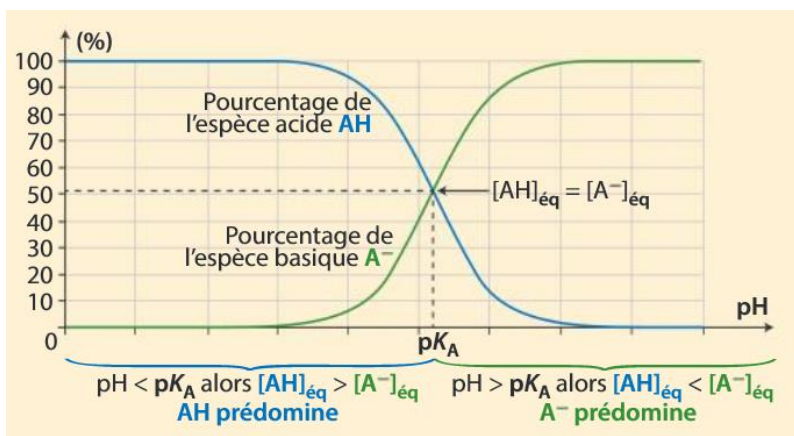
Dans une solution d'acide faible, il y a coexistence de la forme acide et de la forme base d'un même couple. Comment savoir quelle sera la forme majoritairement présente dans la solution ? C'est-à-dire la forme prédominante du couple. **Cela va dépendre du pH de la solution et de la valeur du pK_A du couple**, comme le montre la relation $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$ obtenue grâce à l'expression de la constante d'acidité. (Cette relation et sa démonstration ne sont pas à connaître)

La forme acide d'un couple **prédomine** sur la forme base si sa concentration est **supérieure** à celle de la base et inversement.

Les diagrammes de prédominance et de distribution permettent d'identifier rapidement l'espèce prédominante d'un couple en solution.

Le diagramme de distribution :

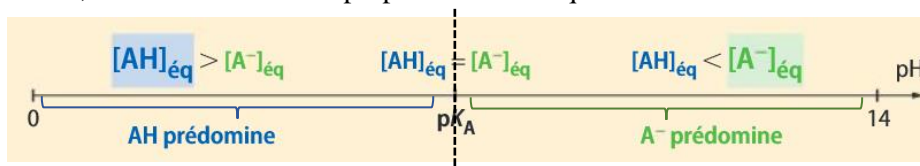
Il représente le pourcentage de chaque forme du couple en fonction du pH.



À l'endroit du diagramme où les courbes se croisent, on a donc la même proportion de la forme acide et de la forme base du couple, soit 50 %. Ceci n'est possible que lorsque $pH = pK_a$. (cf relation entre pH et pK_a)

Le diagramme de prédominance :

C'est un diagramme de distribution simplifié qui représente le domaine de prédominance de chaque couple en fonction du pH de la solution, mais sans donner les proportions de chaque forme.



Application : Quelle sera la forme prédominante du couple $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ dont le $pK_a = 4,8$ dans une solution à $pH = 6$?

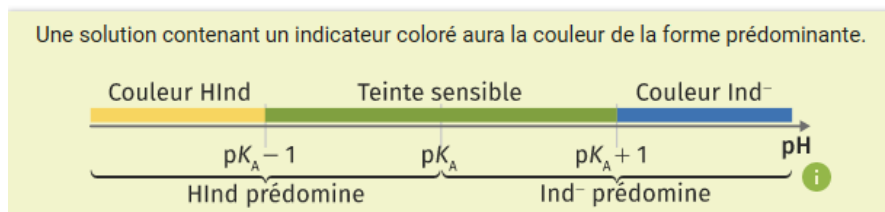
Réponse : $pH < pK_a$ donc c'est la forme acide CH_3CO_2H qui prédomine

2°- Applications

Les indicateurs colorés acidobasiques.

Lors d'un titrage colorimétrique acidobasique, on utilise des indicateurs colorés.

Les indicateurs colorés acidobasiques sont des couples acide/base HInd/Ind^- dont *les formes acide et base n'ont pas la même couleur*.



La couleur de l'indicateur coloré est celle de l'espèce chimique qui prédomine : elle dépend donc du pH et du pK_A du couple. L'indicateur coloré changera de couleur dans la zone comprise entre $pK_A - 1$ et $pK_A + 1$ appelée « zone de virage » il aura alors la couleur de la teinte sensible.

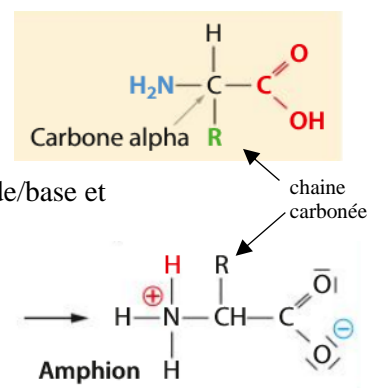
Lors d'un titrage, le pH à l'équivalence devra donc être compris dans la zone de virage de l'indicateur coloré choisi.

Les acides α -aminés Ressources : V09c

Les acides α -aminés sont des molécules possédant un groupe carboxyle aux propriétés acide ET un groupe amine aux propriétés basiques, portés par un même carbone.

Ce sont donc des espèces chimiques amphotères car ils appartiennent à deux couples acide/base et possèdent donc deux valeurs de pK_A (une pour chaque couple).

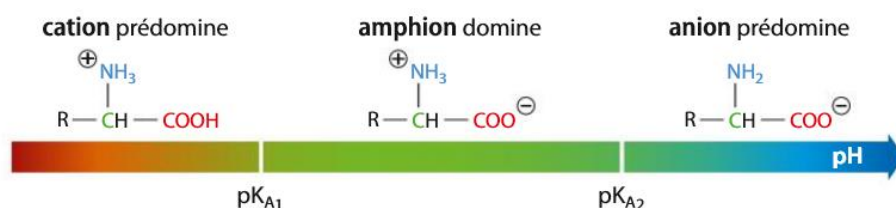
En solution aqueuse, l'acide α -aminé forme un amphion : c'est l'espèce chimique qui se forme par transfert interne d'un ion hydrogène entre le groupe carboxyle et le groupe amine.



L'amphion noté $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$ est l'acide du couple amphion/anion de la forme $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-/\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COO}^-$.

L'amphion $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$ est la base du couple cation/amphion de la forme $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COOH}/\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$.

L'espèce prédominante en solution dépend du pH de la solution.



Un acide α -aminé n'existe donc pas en solution sous forme de molécule.

III. Les solutions tampons

Ressources : TP 09

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide, de base ou d'eau.

Une solution tampon est obtenue en réalisant un *mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée*, c'est-à-dire tel que $[\text{AH}_{(aq)}]_f = [\text{A}_{(aq)}^-]_f$. Dans ce cas le pH de la solution tampon est égale au pK_a du couple utilisé.

Ex : Solutions pour étalonner le pH-mètre.