

Force des acides et des bases. Constante d'acidité K_A

Rappels :

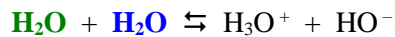
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) \text{ avec } c^0 : \text{concentration standard soit } 1 \text{ mol/L} \quad \text{Donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \cdot 10^{-\text{pH}}$$

I. Produit ionique de l'eau.

L'eau est une espèce amphotère. On la retrouve donc dans deux couples acide / base :



Ainsi l'eau, espèce acide, peut réagir sur l'eau, espèce basique, selon l'équation :



Cette réaction est appelée : **autoprotolyse de l'eau**

(A noter que cette réaction fait que, quel que soit la solution **aqueuse** considérée, il y a toujours présence des ions hydroxyde et oxonium.)

La constante d'équilibre associée à cette réaction, nommée produit ionique de l'eau K_e , est

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c^0} * \frac{[\text{HO}^-]_{eq}}{c^0} \quad \text{or } c^0 = 1 \text{ mol/L donc } K_e = [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

On définit également le $\text{p}K_e = -\log K_e$

donc à 25°C si $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ alors $\text{p}K_e = 14$

de même $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$

A Produit ionique de l'eau à différentes températures

Température (°C)	K_e
0	$1,1 \times 10^{-15}$
25	$1,0 \times 10^{-14}$
37	$2,4 \times 10^{-14}$
40	$3,0 \times 10^{-14}$
60	$9,6 \times 10^{-14}$

II. Acide fort et base forte

Soit $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

La mesure du pH donne $\text{pH} = 2$ Or $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = C^0 \cdot 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Equation	$\text{HCl}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	\rightarrow	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
Etat initial ($x = 0 \text{ mol}$)	$n_i = C \cdot V$		solvant		0		0
Etat final (x_f)	$n_i - x_f$		solvant		x_f		x_f

$$x_{\max} = C \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-2} \times 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- $x_f = x_{\max}$ donc la réaction est totale, $\tau = 1$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = C$
le chlorure d'hydrogène est donc totalement dissocié, il s'agit **d'un acide fort**.
- L'espèce HCl n'existe donc pas dans l'eau.

De même, le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mol/L : $\text{pH} = 12$



La mesure du pH nous permet d'écrire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \cdot 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-12}$ mol/L

Or $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ donc $[\text{HO}^-]_f = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 10^{-12} = 10^{-2}$ mol.L⁻¹

Donc $[\text{HO}^-]_f = C$ L'hydroxyde de sodium est totalement dissocié, il s'agit d'une base forte.

➤ Un acide AH est dit FORT s'il réagit totalement sur l'eau : $\text{pH} = -\log C$

➤ Une base A⁻ est dite FORTE si elle réagit totalement sur l'eau : $\text{pH} = \text{p}K_e + \log C$

IV. Acides et bases faibles

1. Constante d'acidité

Les acides qui ne réagissent pas totalement avec l'eau sont dits **FAIBLES**.

Leur réaction sur l'eau conduit à l'équilibre : $\text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{A}_{(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$

On associe à cet équilibre une grandeur sans dimension nommée « constante d'acidité du couple AH / A⁻ » et définie par la relation :

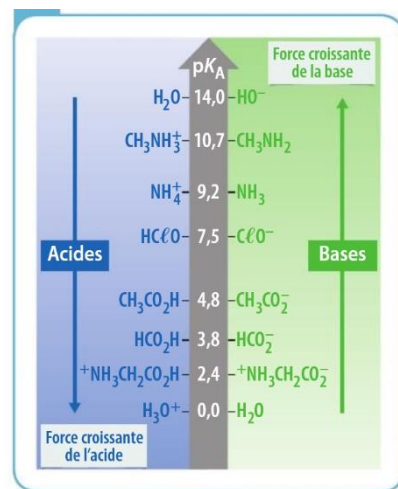
$$K_A = \frac{\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{C^0} * \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{C^0}}{\frac{[\text{AH}]_{eq}}{C^0}} \Leftrightarrow K_A = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad (\text{Expression simplifiée})$$

On définit aussi : $\text{p}K_A = -\log K_A$

soit $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$ $\text{p}K_A$ sans dimension
 K_A sans dimension

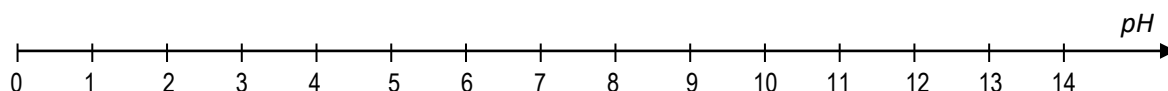
- Un acide AH(aq) est d'autant plus fort dans l'eau que le $\text{p}K_A$ du couple auquel il appartient est petit.
- Une base A⁻(aq) est d'autant plus forte dans l'eau que le $\text{p}K_A$ du couple auquel elle appartient est grand.

2. Domaine de prédominance



Questions :

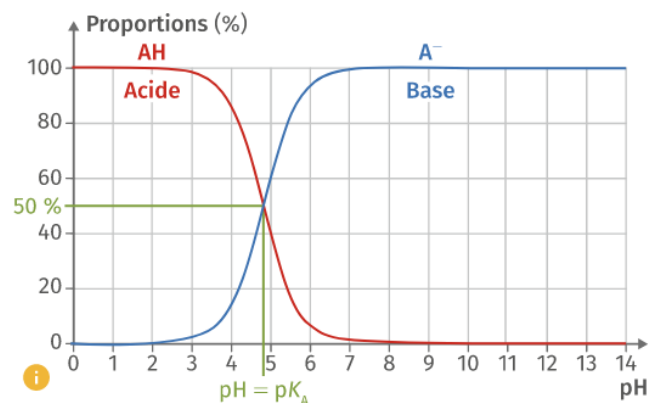
- Montrer que l'on peut alors écrire : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
- Quelle relation a-t-on entre $[\text{A}^-]$ et $[\text{AH}]$ si le pH de la solution est égal au $\text{p}K_A$ de l'acide ?
- Quelle inégalité existe-t-il entre le pH et le $\text{p}K_A$ si $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$?
- Même question si $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$.
- On considère une solution aqueuse d'acide éthanoïque ($\text{p}K_A = 4,8$). Indiquer sur le schéma ci-dessous qui, de la forme acide ou de la forme basique, prédomine en solution en fonction du pH .



3. Diagramme de distribution.

Le diagramme de distribution d'un couple acide/base montre la répartition des deux formes acide et basique d'un couple acide-base en fonction du pH.

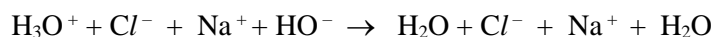
Pour $\text{pH}=\text{pK}_a$, les deux formes sont en quantité égales.



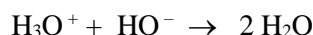
V. Applications

1. Réaction entre un acide fort et une base forte

On mélange une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (acide fort) avec une solution aqueuse de soude (base forte). On observe la réaction suivante :



En supprimant les ions spectateurs, on aura alors :



Comme tous les acides forts en solution aqueuse sont sous la forme $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ et que toutes les bases fortes en solution aqueuse sont sous la forme $\text{B}^+ + \text{HO}^-$, la réaction d'un acide fort sur une base forte s'écrit toujours :



A noter :

Plus l'avancement de cette réaction est grand, plus l'énergie produite (chaleur) est grande. Cette réaction produit 56 kJ par mole d'avancement à 25°C. Une telle réaction est donc très exothermique ce qui peut engendrer lors du mélange des projections brûlantes et corrosives.

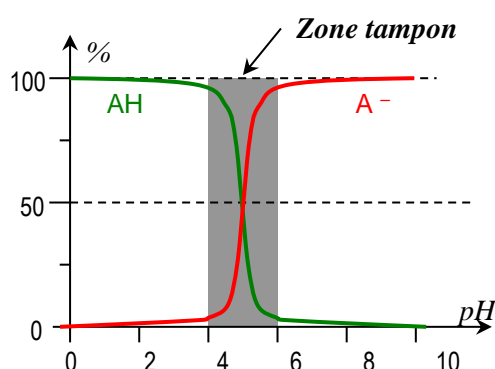
2. Les solutions tampon

La présence simultanée de l'espèce AH et de l'espèce A^- en solution aqueuse empêche le pH de varier sensiblement lors d'un ajout modéré d'acide fort ou de base forte, ou encore lors d'une dilution.

C'est pour cette raison qu'une telle solution est qualifiée de solution tampon.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu lors d'un ajout modéré d'acide ou de base ou lors d'une dilution modérée.

En d'autres termes, si le pH d'une solution est tel que l'espèce AH et l'espèce A^- ont des concentrations non négligeables l'une par rapport à l'autre, on a une solution tampon.



Exemple :

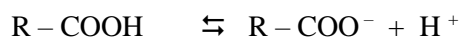
On considère un couple AH / A^- dont le pK_a vaut 5,0.

Si le pH de la solution aqueuse contenant ces espèces est compris entre 4,0 ($\text{pK}_a - 1$) et 6,0 ($\text{pK}_a + 1$), alors la solution est tampon.

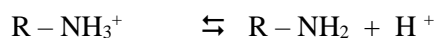
Si le pH de la solution est supérieur à 6,0 ou inférieur à 4,0, une des deux espèces est devenue négligeable par rapport à l'autre et la solution n'est plus tampon.

3. Les acides α -aminés : $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COOH}$

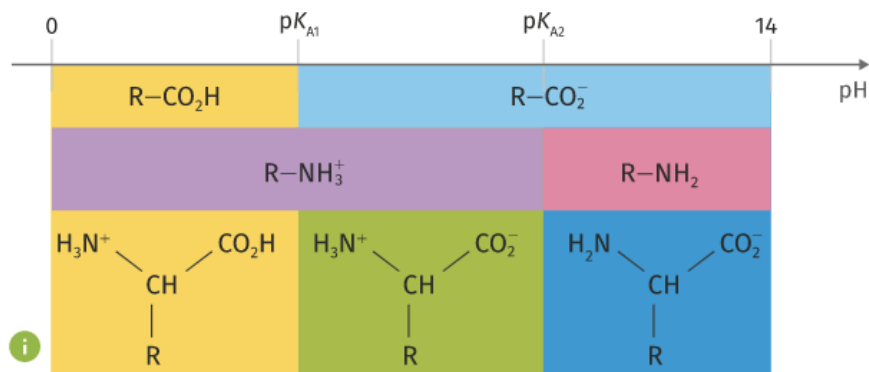
Les acides aminés sont des espèces amphotères. Elles sont donc caractérisées par deux pK_A .



Couple $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COOH} / \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COO}^-$ de pK_{A1}



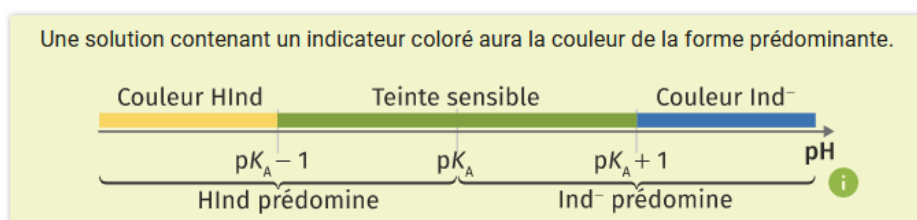
Couple $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COO}^- / \text{H}_2\text{N} - \text{CHR} - \text{COO}^-$ de pK_{A2}



4. Rappel : Les indicateurs colorés:

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base, noté IndH/Ind^- , dont les espèces conjuguées n'ont pas la même teinte.

La teinte sensible correspond au mélange des teintes des formes acides et basique du couple IndH/Ind^- .



Ex 4, 6, 8, 10, 12, 14 p 164

Ex 20, 22, 26, 30 p 166