



Chapitre 11 : Force des acides et des bases

Dans tout ce chapitre nous nous intéresserons aux réactions entre un acide ou une base et l'eau.

I. Réaction acido-basique avec l'eau et équilibre

a) Cas limite des acides et bases fortes

Un acide (ou une base) sera dit(e) fort(e) dans l'eau si sa réaction avec cette dernière est totale, et donc qu'il n'y en a plus à l'état final.

La réaction étant totale, la constante d'équilibre a par convention une valeur supérieure à 10^4 .

b) Constante d'acidité d'un couple acide-base faible

Pour un couple acide/base, la constante d'équilibre K de la réaction entre un acide faible et l'eau d'équation $Acide_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Base_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ est appelée constante d'équilibre du couple et est notée K_a (acide/base).

$$K_a(\text{acide/base}) = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [Base]_{\text{éq}}}{[Acide]_{\text{éq}} \cdot c^0}$$

Ces valeurs étant généralement faibles, on définit le pK_a tel que :

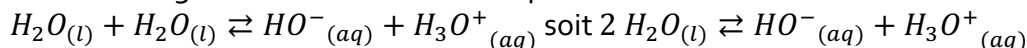
$$pK_a = -\log(K_a)$$

c) Constante d'acidité du couple de l'eau

L'eau est une espèce amphotère, elle appartient donc à deux couples acide-base :

$H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/HO^-_{(aq)}$.

L'eau peut donc réagir sur elle-même selon l'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée produit ionique de l'eau et noté K_e .

$$K_e = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [Base]_{\text{éq}}}{(c^0)^2}$$

Comme toute constante d'équilibre, K_e dépend de la température. Sa valeur à 25°C vaut $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

On définit aussi le pK_e tel que : $pK_e = -\log(K_e)$.

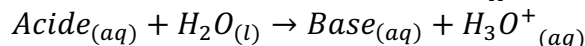
À 25°C, $pK_e = -\log(K_e) = -\log(1,0 \times 10^{-14}) = 14$



II. Composition à l'état final

a) D'une solution d'acide fort

L'équation de réaction entre un acide fort de concentration c_A et l'eau s'écrit :

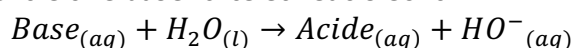


D'après la stœchiométrie de cette réaction, si la concentration en acide apportée est c_A alors à l'état final (sans variation de volume) la concentration en ions H_3O^+ sera aussi c_A .

Par conséquent : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log\left(\frac{c_A}{c^0}\right)$

b) D'une solution de base forte

L'équation de réaction entre une base forte et l'eau s'écrit :



D'après la stœchiométrie de cette réaction, si la concentration en base apportée est c_B alors à l'état final la concentration en ion HO^- sera aussi c_B .

Pour trouver la relation entre le pH et c_B , il nous faut connaître la relation entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ grâce à K_e .

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{Base}]_{\text{eq}}}{(c^0)^2} \text{ d'où } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e \cdot (c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} = \frac{K_e \cdot (c^0)^2}{c_B}$$

$$\text{Soit : } \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) = -\log\left(\frac{K_e \cdot (c^0)^2}{c_B \cdot c^0}\right) = -\log(K_e) - \log\left(\frac{c^0}{c_B}\right) = \text{p}K_e - \log\left(\frac{c^0}{c_B}\right)$$

$$\text{Donc } \text{pH} = 14 + \log\left(\frac{c_B}{c^0}\right)$$

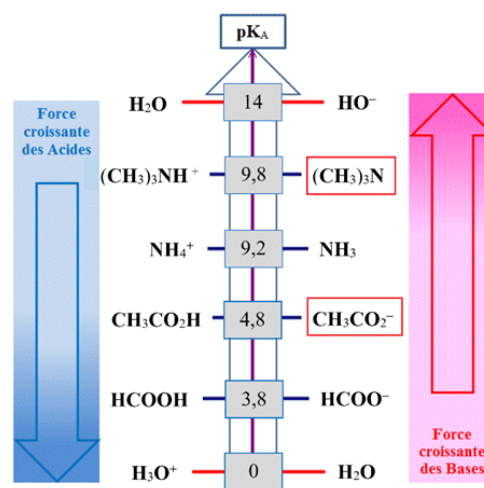
c) Composition à l'état final d'une solution d'acide faible

À partir de la concentration initiale et du taux d'avancement final, on peut déterminer la concentration en ion oxonium et en déduire les concentrations des autres espèces.

III. Force des acides et des bases faibles - Prédominances

a) Échelle des $\text{p}K_A$

Un acide faible ou une base faible est d'autant plus fort(e) que le taux d'avancement final τ de sa réaction avec l'eau est élevé. La constante d'acidité permet donc de classer les acides faibles : plus la constante d'acidité est grande (ou plus son $\text{p}K_A$ est faible) plus la force de l'acide sera élevée. Pour une base faible c'est donc l'inverse.





À partir des couples de l'eau et des pK_A , on peut définir une échelle permettant de comparer la force des acides ou des bases faibles dans l'eau.

Dans l'eau, l'acide présent le plus fort est H_3O^+ ($pK_A=0$ pour le couple H_3O^+/H_2O), et la base la plus forte est HO^- ($pK_A=14$ pour le couple H_2O/HO^-).

b) Relation entre le pH et le pK_A

La constante d'acidité d'un couple acide/base est :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}} \cdot [Base]_{\text{eq}}}{[Acide]_{\text{eq}} \cdot c^0}$$

On en déduit l'expression du pK_A :

$$pK_A = -\log(K_A) = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{eq}} \cdot [Base]_{\text{eq}}}{[Acide]_{\text{eq}} \cdot c^0}\right) = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^0}\right) - \log\left(\frac{[Base]_{\text{eq}}}{[Acide]_{\text{eq}}}\right)$$

$$\text{Soit : } pK_A = pH - \log\left(\frac{[Base]_{\text{eq}}}{[Acide]_{\text{eq}}}\right).$$

On en déduit la relation entre le pH et le pK_A :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[Acide]_{\text{eq}}}{[Base]_{\text{eq}}}\right)$$

c) Diagrammes et applications

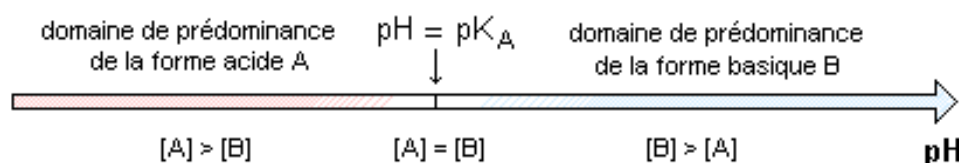
1- Diagramme de prédominance

D'après la relation précédente, on peut déterminer qui de la forme acide ou basique d'un couple prédomine dans la solution.

Si $pH = pK_A$, $[Base]_{\text{eq}} = [Acide]_{\text{eq}}$ et aucune forme ne prédomine.

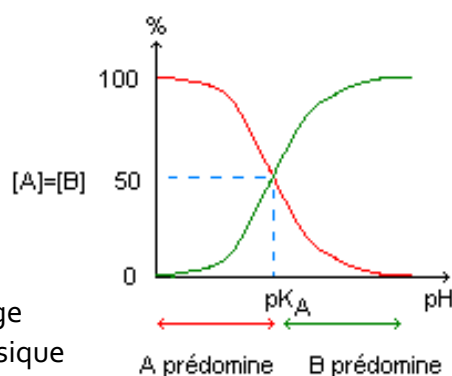
Si $pH < pK_A$, $[Base]_{\text{eq}} < [Acide]_{\text{eq}}$ et la forme acide prédomine.

Si $pH > pK_A$, $[Base]_{\text{eq}} > [Acide]_{\text{eq}}$ et la forme basique prédomine.



2- Diagramme de distribution

Ce type de diagramme indique la proportion des espèces acide et basique en fonction du pH.



3- Choix d'un indicateur coloré

Il est possible de repérer l'équivalence lors d'un titrage acide-base en utilisant un indicateur coloré acido-basique dont la zone de virage (changement de couleur) doit contenir le pH à l'équivalence.



4- Application : les acides aminés

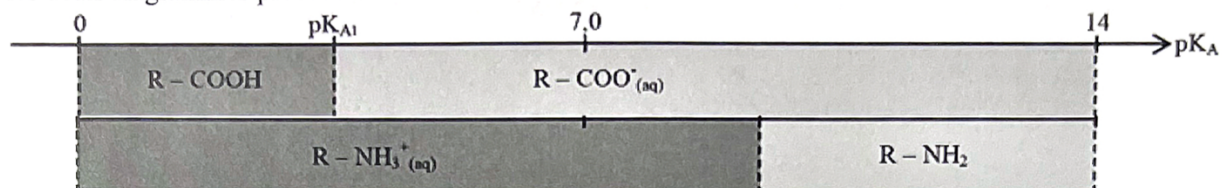
Les acides aminés ont pour formule générale :

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$

Les propriétés acido-basiques d'un acide α -aminé sont dues au groupe :

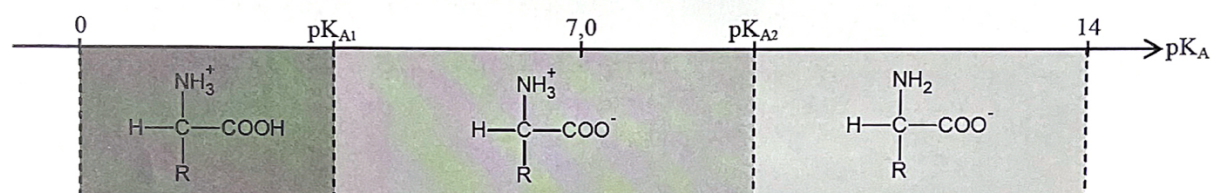
- ✓ carboxylique : couple $\text{R}-\text{CO}_2\text{H} / \text{R}-\text{CO}_2^-$ avec un $\text{pK}_{\text{a}1}$ proche de 2
- ✓ amino : couple $\text{R}-\text{NH}_3^+ / \text{R}-\text{NH}_2$ avec un $\text{pK}_{\text{a}2}$ proche de 10

Les acides α -aminés possédant deux groupes caractéristiques avec deux pK_{a} différents, superposons les deux diagrammes précédents :



L'espèce prédominante dans chaque zone délimitée par un des pK_{a} est donc l'association des deux formes proposées séparément.

Le diagramme de prédominance possède donc 3 zones différentes :



Remarque : La forme générale $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ n'est en fait jamais prédominante en solution aqueuse quelque soit le pH. Cette forme générique est utilisée par simplicité de représentation et parce qu'elle permet de visualiser les groupes caractéristique amino et carboxyle. Dans la réalité, la forme neutre fait donc apparaître des charges opposées sur chaque groupe caractéristique.

L'espèce chimique comprise entre $\text{pK}_{\text{a}1}$ et $\text{pK}_{\text{a}2}$ possède en nombre égal des charges électriques formelles d'une unité et de signes opposés : elle est appelé **amphion** ou **zwitterion**.

d) Les solutions tampons

Une solution est qualifiée de tampon lorsque son pH varie peu lors d'une dilution ou d'un ajout modéré d'acide ou de base.