

Chapitre 12 : La force des acides et des bases

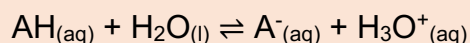
Extrait Programme Tspé

Constante d'acidité K_A d'un couple acide-base, produit ionique de l'eau K_e .	- Associer K_A et K_e aux équations de réactions correspondantes.
Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau.	- <i>Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.</i>
	- Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (de cette base) avec l'eau.
	- Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide fort ou faible apporté.
	- Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau.
	- <i>Mesurer le pH de solutions d'acide ou de base de concentration donnée pour en déduire le caractère fort ou faible de l'acide ou de la base.</i>
	- <i>PYTHON : Déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement final d'une transformation, modélisée par la réaction d'un acide sur l'eau.</i>
Solutions courantes d'acides et de bases.	- Citer des solutions aqueuses d'acides et de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées : acide chlorhydrique, acide nitrique, acide éthanoïque, soude ou hydroxyde de sodium, ammoniac.
Diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide-base ; espèce prédominante, cas des indicateurs colorés et des acides alpha-aminés.	- Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base.
	- Exploiter un diagramme de distribution ou de prédominance.
	- Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.
	- <i>PYTHON : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un couple acide-base de pK_A donné.</i>
Solution tampon	- Citer les propriétés d'une solution tampon.

I- La constante d'acidité : une constante d'équilibre

1- Définition de la constante d'acidité K_a

Lorsque l'on étudie la réaction d'un acide AH avec l'eau, il vient l'équation de réaction suivante :



La constante d'équilibre associée à cette équation est appelée constante d'acidité et notée K_a .

La constante d'acidité caractérise le couple acide/base considéré.

$$K_a = \frac{\frac{[A^-]}{c^0} \times \frac{[H_3O^+]}{c^0}}{\frac{[AH]}{c^0}} = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}} \times c^0}.$$

On définit également $pK_a = -\log(K_a)$. Ainsi : $K_a = 10^{-pK_a}$

La constante d'acidité peut se déterminer expérimentalement (voir TP n°2) mais il existe des tables de données recensant les constantes d'acidités pour tous les couples acide/base à une température donnée.

[Application : n°34 p 224](#)

2- Le produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est : $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

Ce n'est pas une transformation totale, de loin : elle est très limitée dans le sens direct.

Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à cette équation.

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

K_e est sans unité et ne dépend que de la température. À 25°C, $K_e = 10^{-14}$.

Une autre constante est souvent utilisée : $pK_e = -\log K_e = 14,0$ à 25°C.

Cette relation illustre le fait que le produit des concentrations en ions oxonium et hydroxyde est toujours égal à une constante, et qu'ils sont présents dans toute solution aqueuse.

[Application : n°30 p 224](#)

[Application en autonomie : n°38 p 225](#)

3- Solutions neutre, acide ou basique

Au collège, on apprend qu'une solution aqueuse est :

- acide si son pH est inférieur à 7
- basique si son pH est supérieur à 7
- neutre si son pH est égal à 7

Nous allons démontrer ces relations et comprendre d'où elles viennent.

Par définition, une solution acide est une solution pour laquelle $[H_3O^+] > [OH^-]$ (équation 1)

Or d'après la relation du produit ionique de l'eau : $K_e = \frac{[H_3O^+] \times [OH^-]}{(c^0)^2}$

Ainsi, (si on ne tient plus compte de c^0) : $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

Donc en remplaçant dans (l'équation 1), on a : $[H_3O^+] > \frac{K_e}{[H_3O^+]} \Leftrightarrow [H_3O^+]^2 > K_e$

En prenant le logarithme de chaque membre de l'équation précédente, on obtient :

$\log([H_3O^+]^2) > K_e \Leftrightarrow 2 \log([H_3O^+]) > K_e$ car $\log$ est une fonction croissante sur $\mathbb{R}^+$.

On a donc : $\log([H_3O^+]) > \frac{1}{2} \times \log K_e$

Puis, en multipliant de chaque côté par (-1) : $-\log([H_3O^+]) < -\frac{1}{2} \times \log K_e$

Soit $pH < \frac{1}{2} \times pK_e$

Pour une température de 25°C, on sait que $pK_e = 14$.

On retrouve donc $pH < 7$

On peut faire les mêmes démonstrations pour une solution basique ou neutre.

Une solution aqueuse est :

- acide si $[H_3O^+] > [OH^-]$. Son pH est alors inférieur à 7 à 25°C
- basique si $[H_3O^+] < [OH^-]$. Son pH est alors supérieur à 7 à 25°C
- neutre si $[H_3O^+] = [OH^-]$. Son pH est alors égal à 7 à 25°C

[Application : n°39 p 225](#)

II- Les domaines de prédominance

1- Lien entre pH et pK_a

La démonstration suivante est à connaître :

Reprenons l'écriture de la constante d'acidité, associée à l'équation :

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$
$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} \Leftrightarrow pK_a = -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$$

Soit :

$$pK_a = -\log[A^-]_{eq} - \log[H_3O^+]_{eq} + \log[AH]_{eq}$$
$$\Leftrightarrow pK_a = pH + \log\left(\frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}\right)$$

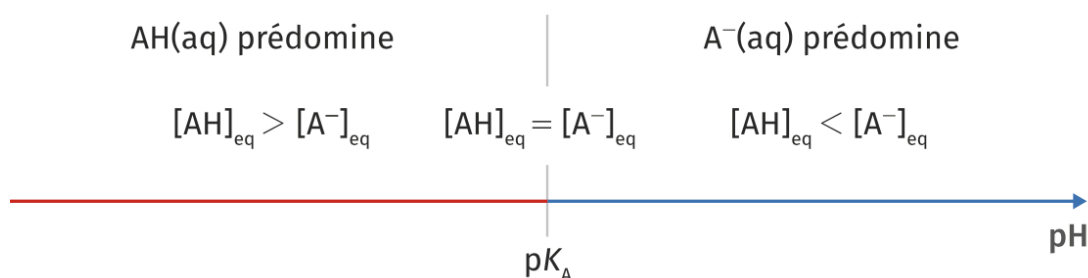
On peut relier le pH d'une solution au pK_a du couple acide / base correspondant :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$$

2- Construction du diagramme de prédominance

Trois cas de figure se présentent :

- si $pH < pK_a$, alors $[AH]_{eq} > [A^-]_{eq}$ et l'acide AH prédomine sur la base A^-
- si $pH = pK_a$, alors $[AH]_{eq} = [A^-]_{eq}$ et l'acide AH est en même quantité que la base A^-
- si $pH > pK_a$, alors $[AH]_{eq} < [A^-]_{eq}$ et la base A^- prédomine sur l'acide AH

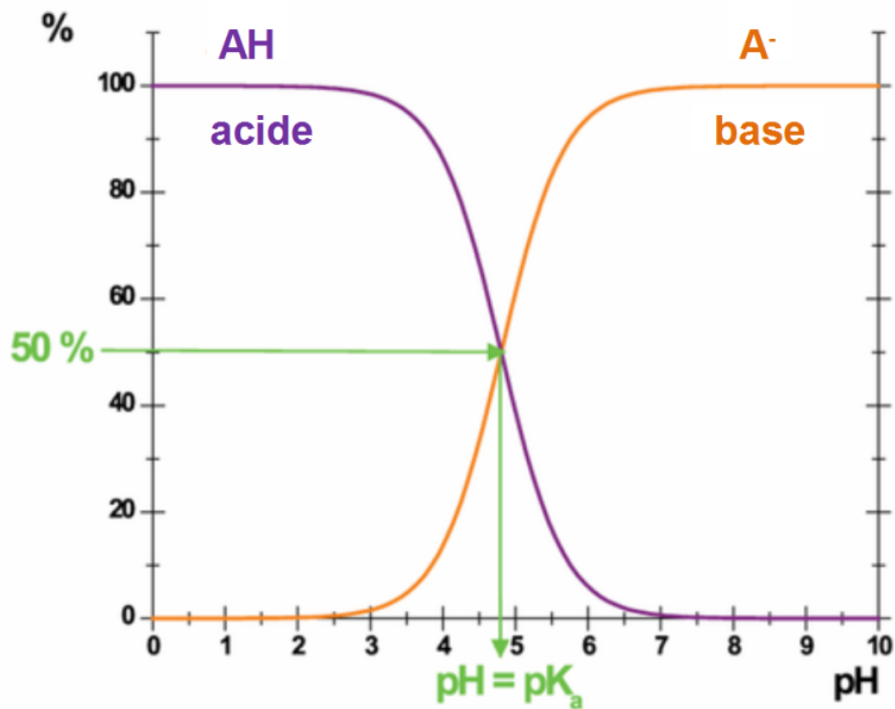


[Application : n°36 p 224](#)

[Application en autonomie : n°35 p 224](#)

3- Les diagrammes de distribution

Un diagramme de distribution indique les proportions (souvent en %) de AH et A⁻ en fonction du pH de la solution.



La valeur du pK_A du couple acide-base correspond à l'abscisse du point d'intersection des courbes.

[Applications : n°37 p 224 \(à l'oral\), n°44 p 226](#)

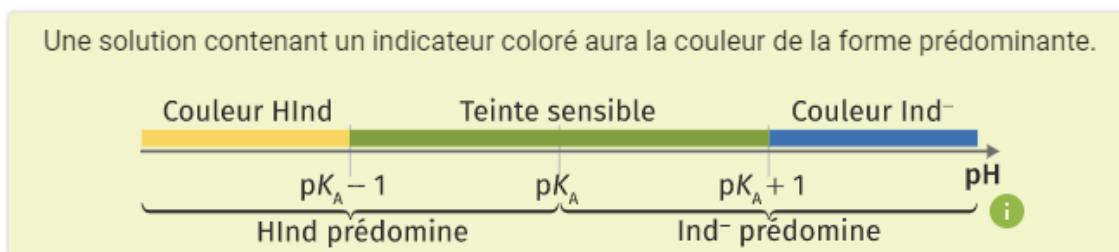
4- Exemples d'utilisation

a. Les indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont des couples acide/base dont les formes acide et base ne sont pas de la même couleur.

Selon le pH de la solution, c'est une forme qui prédomine ou l'autre. Lorsque $\text{pH} = \text{pK}_a$, aucune forme ne prédomine et la couleur de la solution est un mélange des deux formes, c'est ce qu'on appelle la zone de virage d'un indicateur coloré.

Soit $\text{HInd(aq)}/\text{Ind}^-(\text{aq})$ le couple acide-base d'un indicateur coloré.



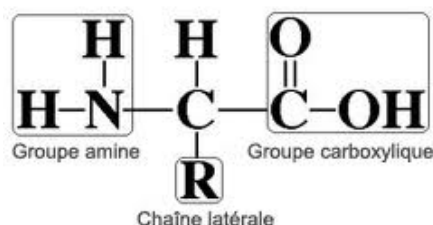
On peut utiliser un indicateur coloré dans un titrage pour repérer l'équivalence : il faut choisir l'indicateur coloré dont la zone de virage englobe le pH à l'équivalence.

[Applications](#) : n°48 p 226, n°52 p 227

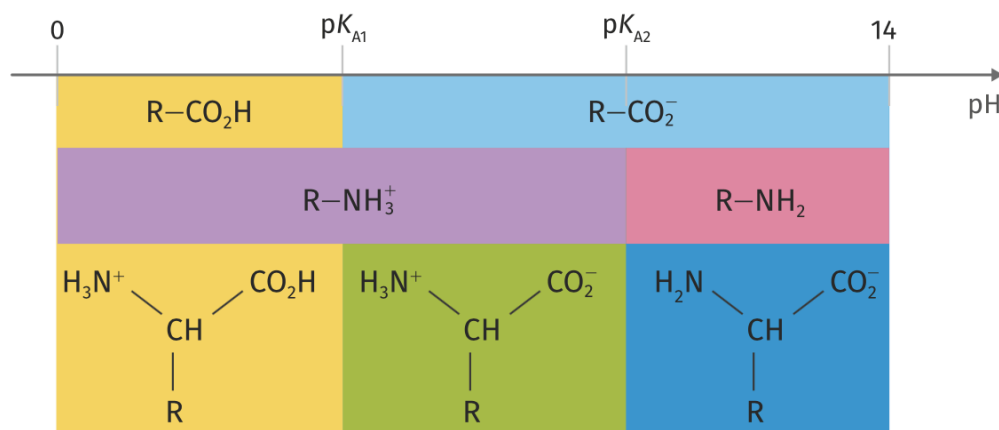
b. Les acides α -aminés

Les acides α -aminés possèdent au moins deux groupes caractéristiques présentant des propriétés acido-basiques : un groupe carboxyle et un groupe amine.

La formule générale d'un acide α -aminé est :



Les acides α -aminés possèdent deux pK_a , un pour chaque fonction acide de la molécule et le diagramme de prédominance possède trois domaines.



Remarque : L'espèce du milieu est amphotère, et est aussi appelée amphion ou zwitterion.

[Applications](#) : n°45 p226, n°46 p 226

c. Les solutions tampons

On appelle solution tampon une solution dont le pH varie peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, ou par dilution.

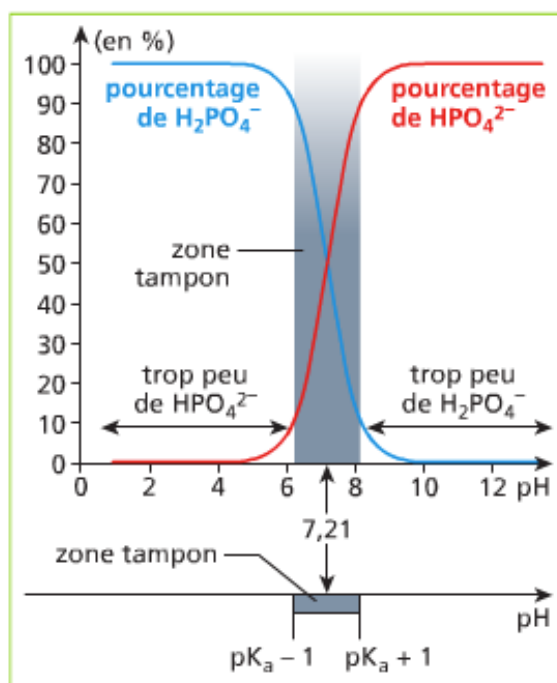
	pH ₀	pH ₁ (après ajout d'acide)	pH ₂ (après dilution)
Solution tampon A (Mélange d'acide éthanóïque et d'ions éthanóate à c)	4,8	4,7	4,8
Solution de soude à c	13	12,6	12
Solution de NaCl à c	6,5	2	6,5

Une solution tampon est constituée d'un mélange en proportions voisines d'un acide faible et de sa base conjuguée. Le pH mesuré est alors proche du pKa du couple.

En effet, dans la relation $pH = pKa + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$

Si l'on fait l'hypothèse que $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$ alors $pH = pKa$

Le pouvoir tampon d'une telle solution est efficace pour l'intervalle de pH : $[pKa - 1 ; pKa + 1]$ autour du pKa du couple.



Les solutions étalons utilisées pour étalonner le pH-mètre sont souvent des solutions tampons et les organismes vivants contiennent des liquides biologiques dont le pH est maintenu constant grâce à des systèmes tampons.

[Application : n°50 p 227](#)

III- La force des acides et des bases

Un acide HA est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale.
 Une base A⁻ est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale.

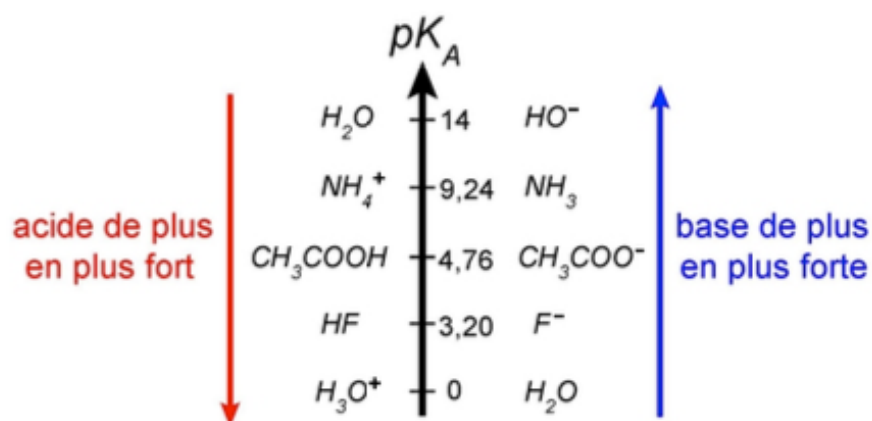
Un acide HA est fort si sa réaction avec l'eau est totale.
 Une base A⁻ est forte si sa réaction avec l'eau est totale.

La base conjuguée d'un acide faible est une base faible et vice-versa.

Les pK_a permettent de comparer l'avancement final de la réaction de différents acides faibles avec l'eau.

Pour une même concentration en soluté apporté :

- Plus un acide cède facilement un proton, plus cet acide est fort, et plus le pK_a du couple associé est petit (l'avancement de sa réaction avec l'eau est également plus grand)
- Plus une base capte facilement un proton, plus cette base est forte, et plus le pK_a du couple associé est grand.



Les valeurs extrêmes de l'échelle des pK_a sont celles des pK_a des couples de l'eau : en solution aqueuse, l'acide le plus fort est H_3O^+ et la base la plus forte est OH^- .

[Application](#) : n°41 p 225

[Applications en autonomie](#) : n°42 p 225

[BILAN](#) : n°25 p 220, n°26 p 221 (corrigé détaillé), n°27 p 222 (corrigé détaillé)

[Résolution de problème](#) : n°57 p 230

[Exercices type bac](#) : n°58 p 231, n°59 p 232