

- Associer K_A et K_B aux équations de réactions correspondantes.
- Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (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.
- Représenter et exploiter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base ou le diagramme de distribution.
- Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.
- Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.
- Citer les propriétés d'une solution tampon.

Chapitre 13

Equilibres Acide - base

I. Acide fort et base forte

- Un acide AH est dit FORT s'il réagit totalement sur l'eau.
- Une base A^- est dite FORTE si elle réagit totalement sur l'eau.

Exemple : Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide fort.

Si l'on introduit par exemple 10 mol de chlorure d'hydrogène dans de l'eau, on aura la réaction :

Etat système	avancement	HCl	+	H ₂ O	→	H ₃ O ⁺	+	Cl ⁻
Initial	$x = 0$	10		Excès		0		0
Intermédiaire	x	10 - x		Excès		x		x
Final	$x_{final} = x_{max} = 10$	0		Excès		10		10

A noter :

- L'avancement final est égal à l'avancement maximal car l'acide fort réagit intégralement.
- L'espèce HCl n'existe donc pas dans l'eau.

Exemples d'acides forts : chlorure d'hydrogène, acide nitrique, acide sulfurique,...

Exemples de bases fortes : la soude, l'ion éthanolate, l'ion amidure,...

II. Acide faible et base faible

II.1 Notion d'équilibre

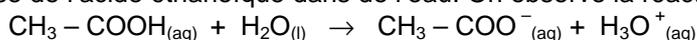
Les réactions totales sont des réactions qui se poursuivent jusqu'à élimination complète du réactif introduit en défaut. Ces réactions sont caractérisées par une flèche simple (\rightarrow) entre les réactifs et les produits.



D'autres réactions aboutissent à un **équilibre chimique** entre les réactifs et les produits car les produits formés par la réaction peuvent réagir entre eux pour redonner les réactifs de départ. On parle de **réaction non-totale, partielle** ou encore **limitée**. Ces réactions se caractérisent par une double flèche (\rightleftharpoons) entre les réactifs et les produits. $A + B \rightleftharpoons C + D$

Exemple :

On verse de l'acide éthanoïque dans de l'eau. On observe la réaction suivante :



Mais sitôt les espèces $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ et H_3O^+ formées, elles réagissent entre elles pour redonner les espèces de départ selon l'équation : $\text{CH}_3 - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

Conclusion :

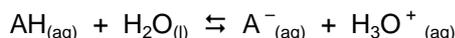
On observe donc ces deux transformations simultanément qui conduisent à un état d'équilibre défini par la force des acides et des bases en présence. Cet état d'équilibre est représenté par la réaction :



II.2 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 :



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

$$K_A = \frac{[\text{A}^{-}] \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{AH}] \times c^0} \quad \left| \begin{array}{l} [\text{Concentration}] \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ K_A \text{ sans unité} \\ c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

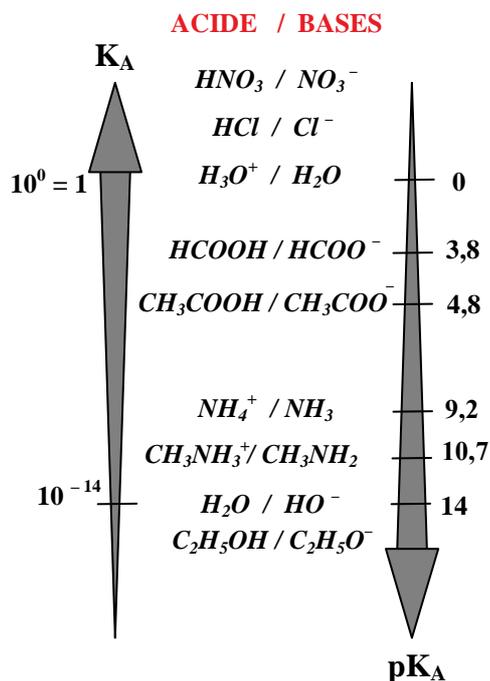
A noter :

- La constante d'acidité d'un couple acido-basique définit l'état d'équilibre de la réaction entre l'acide de ce couple et l'eau.
- La valeur de cette constante d'acidité est indépendante de l'état initial du système étudié. Elle ne dépend que de la force de l'acide.
- A chaque K_A on associe une grandeur logarithmique, notée pK_A , telle que :

$$pK_A = -\log K_A \quad \left| \begin{array}{l} pK_A \text{ sans dimension} \\ K_A \text{ sans dimension} \end{array} \right.$$

La force d'un acide s'évalue grâce à son K_A (ou pK_A) : Plus un acide est fort plus son K_A est élevé et son pK_A faible. C'est le contraire pour les bases : Plus une base est forte plus son K_A est faible et plus son pK_A est élevé.

Figure 1 : Force d'un acide et de sa base conjuguée



Remarques:

- Dans l'eau, tous les acides forts sont totalement dissociés en ions oxonium H_3O^+

Exemple de l'acide nitrique: $\text{HNO}_{3(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$

Exemple de l'acide chlorhydrique: $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$

Il y'a donc nivellement de tous les acides forts dans l'eau et ils ont le même pK_A que le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ($pK_A=0$).

- Dans l'eau, toutes les bases fortes sont totalement dissociées en ions hydroxyde HO^-

Exemple de la soude: $\text{NaOH}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$

Il y'a donc nivellement de toutes les bases fortes dans l'eau et elles ont le même pK_A que le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ($pK_A=14$).

Questions :

- Retrouver la relation donnant le K_A en fonction du pK_A .
- L'acide méthanoïque a un pK_A de 3,7. Déterminer la valeur de sa constante d'acidité.
- L'acide éthanoïque possède un pK_A de 4,8. Cet acide est-il plus fort que l'acide méthanoïque ?
- D'après la figure 1, quel type de base est conjugué à un acide fort ?
- Même question pour un acide faible.
- Justifier à l'aide de la figure 1 que la réaction d'une base forte sur l'eau est totale.

II.3 Produit ionique de l'eau

- On définit une constante notée K_e qui s'appelle « le produit ionique » de l'eau et qui vaut :

$$K_e = [HO^-] \times [H_3O^+] / (c^0 \times c^0) \text{ avec } c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \quad \text{A } 25^\circ\text{C } K_e = 10^{-14}$$

Dans le cas des 2 couples de l'eau H_2O / HO^- et H_3O^+ / H_2O , on peut écrire :

- Si l'on considère le couple H_2O / HO^- , cette réaction est bien celle d'un acide (H_2O) sur l'eau (H_2O)
 $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

On peut donc définir le K_A de l'eau avec cette équation bilan :

$$K_A = \frac{[HO^-] \times [H_3O^+]}{[H_2O] \times [H_2O]} = [HO^-] \times [H_3O^+] \quad c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette constante est noté K_A :

$$K_A = [HO^-] \times [H_3O^+] = K_e = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \text{ donc } pK_A = 14$$

- Pour le couple H_3O^+ / H_2O : cette réaction est bien celle d'un acide (H_3O^+) sur l'eau (H_2O)



$$\text{Donc } K_A = \frac{[H_2O] \times [H_3O^+]}{[H_2O] \times [H_3O^+]} = 1$$

$$K_A = 1 \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad \text{donc pour le couple } H_3O^+ / H_2O \quad pK_A = 0$$

III. Diagrammes d'un couple acide-base

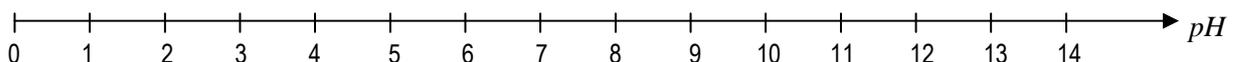
III.1 Diagramme de prédominance

Pour tout couple AH / A^- on a :

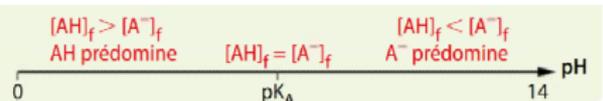
$$K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{et} \quad pK_A = -\log K_A$$

Questions :

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



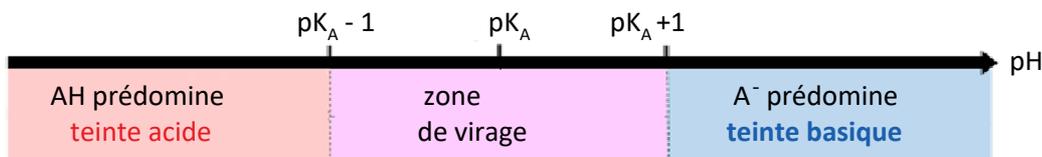
Le diagramme de prédominance d'un couple acide-base est un axe de pH sur lequel apparaissent la valeur du pK_A du couple et les domaines où les espèces conjuguées prédominent :



Cas des indicateurs colorés :

Un **indicateur coloré** est une solution d'acide faible contenant un couple acidobasique dont l'acide et la base conjuguée ont des couleurs différentes. Sa **zone de virage** correspond à l'intervalle de pH où il passe d'une teinte à l'autre

- On écrit le couple : $\text{Hind} / \text{Ind}^-$, il est caractérisé par son pK_A



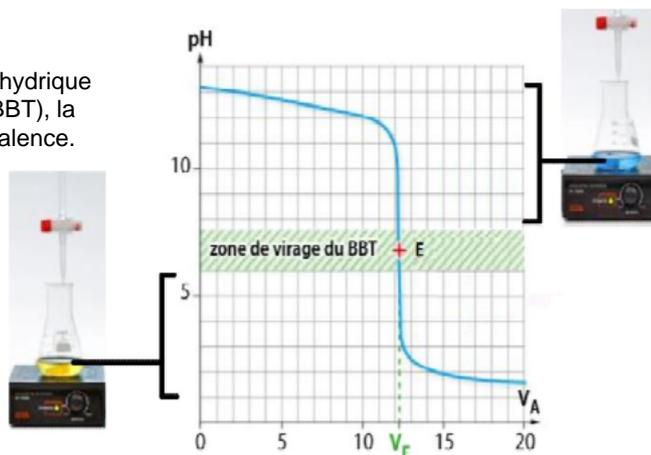
- Dans la zone de virage, la couleur n'est pas définie.
- Lors d'un dosage : **Le pH équivalent doit se trouver dans la zone de virage**

EXEMPLE

Le pH à l'équivalence lors du titrage de la soude par l'acide chlorhydrique vaut 7,0. L'indicateur coloré adapté est le bleu de bromothymol (BBT), la solution titrée est bleue avant l'équivalence et jaune après l'équivalence.

Nom	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1-4,4	jaune
BBT	jaune	6,0-7,6	bleu
Phénolphthaleine	incolor	8,2-10	rose

Zone de virage de quelques indicateurs colorés



Titration de la soude par l'acide chlorhydrique en présence de BBT

III.2 Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution représente les pourcentages des espèces AH et A^- d'un couple acide-base en solution en fonction du pH.

Détermination du pK_A d'un couple AH/A^- :

D'après la relation de Henderson, lorsque l'acide AH et sa base conjuguée A^- sont en proportions égales (50%), le pH est égal au pK_A du couple. On peut ainsi déterminer le pK_A avec le diagramme.

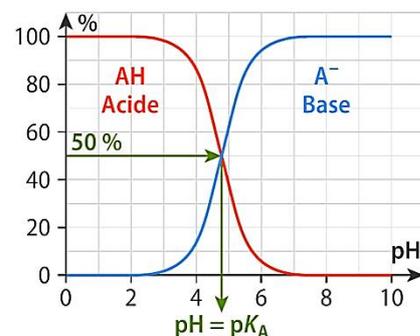


Diagramme de distribution d'un couple AH/A^-

IV. Les solutions tampon

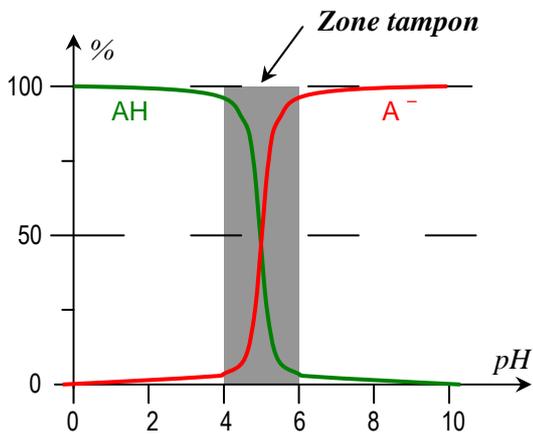
Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on la dilue ou lorsqu'on y ajoute un acide ou une base (de façon modérée).

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.

Composition d'une solution tampon :

Une solution tampon est obtenue en réalisant un mélange quasiment équimolaire d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A^- , c'est-à-dire avec des concentrations quasiment égales : $[\text{AH}]_{\text{éq}} \approx [\text{A}^-]_{\text{éq}}$

Le pH de cette solution tampon aura pour valeur : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) \approx \text{pK}_A + \log(1) \approx \text{pK}_A$



↑ Figure 2 : diagramme de prédominance

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 ($pK_A - 1$) et 6,0 ($pK_A + 1$), alors la solution est tampon.

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

Questions :

- Montrer mathématiquement que si dans cet exemple le pH de la solution est de 2 alors une des deux espèces a une concentration négligeable devant l'autre.
- Cette solution est-elle tampon à $pH = 2$?

V. Les acides α -aminés

Les acides aminés sont des espèces amphotères. Elles sont donc caractérisées par deux pK_A , le plus petit pour le couple $-COOH / -COO^-$ et le plus grand pour le couple $-H_3N^+ / -H_2N$

Exemple : $H_3N^+ - CHR - COOH \rightleftharpoons H_3N^+ - CHR - COO^- + H^+$
 couple $H_3N^+ - CHR - COOH / H_3N^+ - CHR - COO^-$ de $pK_{A1} = 2,3$



couple $H_3N^+ - CHR - COO^- / H_2N - CHR - COO^-$ de $pK_{A2} = 9,7$

Question:

- Quelle forme de l'acide aminé est un zwitterion ? Justifier.
- Établir le diagramme de prédominance de ces couples. Le zwitterion est-il bien l'espèce prédominante à $pH = 7$