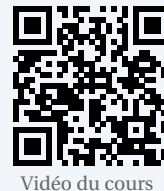


Comparer la force des acides et des bases

Vidéo : [Accéder à la vidéo du cours](#)

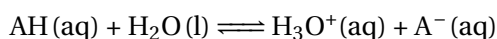
Manuel : pages 156 à 160



9.1 Les constantes d'acidité

9.1.1 Constante d'acidité d'un couple acide-base

Dans ce chapitre, nous étudions principalement les réactions entre un acide noté AH et l'eau. Considérons une réaction entre un acide AH et l'eau : les couples mis en jeu sont AH / A^- et $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$:



La constante d'acidité d'un couple acide-base correspond à la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction de dissociation d'un acide dans l'eau. Elle se note K_A et s'exprime par la relation suivante :

Σ ♥ Formule à connaître

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} \cdot C^\circ}$$

On définit également le pK_A d'un couple acide-base par la relation :

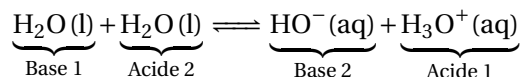
Σ ♥ Formule à connaître

$$pK_A = -\log K_A$$

Ces deux grandeurs sont des constantes pour un couple donné, elles s'expriment sans unité.

9.1.2 Autoprotolyse de l'eau

L'eau étant une espèce **amphotère**, elle peut réagir sur elle-même : c'est la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



Les couples mis en jeu sont donc $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$.

♥ À retenir

La constante associée à cette réaction d'autoprotolyse se nomme **produit ionique de l'eau** et se note K_E .

$$K_E = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{(C^\circ)^2}$$

À 25 °C, sa valeur est de $K_E = 1,0 \times 10^{-14}$.

On définit également le pK_E :

$$pK_E = -\log K_E = -\log 1,0 \times 10^{-14} = 14$$

9.1.3 Cas des acides forts

À retenir

Un acide fort est un acide qui réagit **totale**ment avec l'eau. Cela signifie qu'il cède l'**intégralité** de son hydrogène à l'eau sous forme d'ions hydrogène H^+ , pour former le maximum d'ions oxonium H_3O^+ possible.

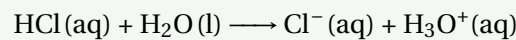
		$AH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
État initial	$x = 0$	$n_i(A)$	Excès	0	0
État final	$x = x_{\max}$	$\underbrace{n_i(A) - x_{\max}}_0$	Excès	$x_{\max}$	$x_{\max}$

FIGURE 1 – Tableau d'avancement de la réaction d'un acide fort avec l'eau

La quantité de matière à l'état final d'acide est nulle car il a totalement réagi, il est réactif limitant : la réaction est bien totale.

Exemple

L'acide chlorhydrique de formule HCl est un acide fort : il réagit totalement avec l'eau selon l'équation :



On remarque l'utilisation d'une flèche simple, car la réaction est totale.

9.1.4 Cas des acides faibles

À retenir

Par opposition aux acides forts, un acide faible AH réagit de manière non totale avec l'eau. Seule une partie des molécules est transformée en anion A^- .

Afin de comparer la force des acides faibles, on compare leur valeur de pK_A :

- Plus un acide est faible, plus il possède un pK_A élevé.
- Plus un acide est fort (malgré qu'il reste un acide faible!), plus il possède un pK_A faible.

Dans l'eau, l'échelle de pK_A s'étend de 0 à 14.

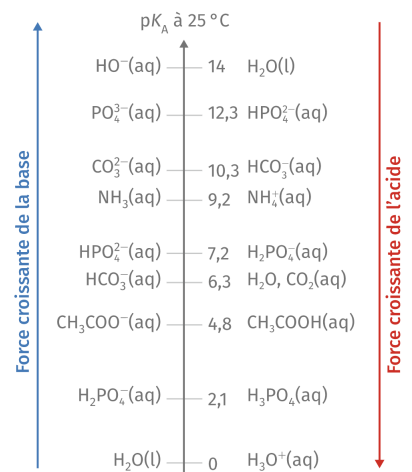


FIGURE 2 – Force des acides et des bases

Remarque : Les acides forts ont une valeur de pK_A inférieure ou égale à 0. Les valeurs de pK_A négatives sont hors programme.

9.1.5 Bases fortes et bases faibles

Par analogie aux acides, une base peut être forte ou faible. Une base est :

- **forte** si elle réagit de manière **totale** avec l'eau : $A^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow AH(aq) + HO^-(aq)$
- **faible** si elle réagit de manière **non totale** avec l'eau : $A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons AH(aq) + HO^-(aq)$

9.2 Calcul de pH de solutions acides

9.2.1 Cas d'un acide fort

Il est possible de déterminer le pH d'une solution d'acide fort à l'état final si l'on connaît sa concentration. Prenons l'exemple d'une solution d'acide chlorhydrique à $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$\text{HCl (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{Cl}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$					
État initial	$x = 0$	CV	Excès	0	0
État final	$x = x_{\text{max}}$	$CV - x_{\text{max}}$	Excès	x_{max}	x_{max}

FIGURE 3 – Tableau d'avancement de la réaction d'un acide fort avec l'eau

On sait que :

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}$$

Or, d'après le tableau d'avancement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{x_{\text{max}}}{V} \quad \text{et} \quad x_{\text{max}} = CV$$

Il vient donc que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{CV}{V} = C$$

et donc :

$$\text{pH} = -\log \frac{C}{C^\circ} = -\log \frac{2,0 \times 10^{-2}}{1,0} = 1,7$$

Σ ♥ Formule à connaître

Pour calculer le pH d'une solution d'acide fort, il suffit d'appliquer la formule :

$$\text{pH} = -\log \frac{C}{C^\circ}$$

avec C la concentration de l'acide fort en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

9.2.2 Cas d'un acide faible

Il est possible de déterminer le pH d'une solution d'acide faible à l'équilibre si l'on connaît la concentration de l'acide faible et le pK_A du couple.

Prenons l'exemple de l'acide éthanóïque. Le couple mis en jeu est $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ dont la valeur de pK_A est de 4,8.

Déterminer la composition finale du système ainsi que le pH de la solution à l'équilibre d'une solution d'acide éthanóïque de concentration $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Méthode :

1. Établir le tableau d'avancement de la réaction

$\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$					
État initial	$x = 0$	CV	Excès	0	0
État final	$x = x_f$	$CV - x_f$	Excès	x_f	x_f

FIGURE 4 – Tableau d'avancement de la réaction d'un acide faible avec l'eau

2. Exprimer la constante d'équilibre K_A

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \cdot C^\circ}$$

3. Exprimer les différentes concentrations à l'aide du tableau d'avancement et remplacer dans la constante d'équilibre K_A

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$\text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

En remplaçant dans la constante d'équilibre, il vient que :

$$K_A = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}})^2}{(C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) \cdot C^\circ}$$

En réorganisant :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot C^\circ \cdot K_A - C \cdot K_A \cdot C^\circ = 0$$

On obtient une équation du second degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$. Afin d'alléger l'écriture lors de la résolution de cette équation, nous allons poser $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = h$. L'équation à résoudre est donc :

$$h^2 + h \cdot C^\circ \cdot K_A - C \cdot K_A \cdot C^\circ = 0$$

4. Calcul du discriminant et des racines

$$\Delta = b^2 - 4ac = (C^\circ K_A)^2 + 4 \cdot C \cdot K_A \cdot C^\circ = (10^{-4.8})^2 + 4 \times 2,0 \times 10^{-2} \times 10^{-4.8} = 1,27 \times 10^{-6}$$

$$h_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-C^\circ K_A + \sqrt{\Delta}}{2} = \frac{-10^{-4.8} + \sqrt{1,27 \times 10^{-6}}}{2} = 5,56 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$h_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-C^\circ K_A - \sqrt{\Delta}}{2} = \frac{-10^{-4.8} - \sqrt{1,27 \times 10^{-6}}}{2} = -5,71 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

 Remarque

Il est évident qu'une concentration ne peut pas être négative! La solution h_2 est donc correcte mathématiquement mais n'a aucun sens physique. On garde comme résultat uniquement la valeur h_1 .
La concentration en ions oxonium est donc égale à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = h_1 = 5,56 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. Détermination du pH de la solution à l'équilibre

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} = -\log 5,56 \times 10^{-4} = 3.3$$

 À retenir

Pour calculer le pH d'une solution d'acide faible, il faut connaître sa concentration ainsi que sa valeur de pK_A (ou K_A) et résoudre l'équation du second degré.

Remarque : La plupart du temps à l'épreuve du baccalauréat, on vous demande uniquement de savoir poser l'équation du second degré sans forcément avoir à la résoudre. La résolution étant, par exemple, fournie dans un programme Python.

9.3 Diagrammes de prédominance et de distribution

9.3.1 Le diagramme de prédominance

Ce diagramme est très utile pour savoir quelle est l'espèce qui prédomine dans un couple, c'est-à-dire quelle espèce est majoritaire dans la solution, en fonction du pH.

Repartons de la constante d'équilibre d'un couple acide-base noté AH / A^- :

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot C^\circ}$$
$$-\log K_A = -\log \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot C^\circ}$$
$$pK_A = -\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} + pH$$

Il vient que :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

FIGURE 5 – Cette relation est appelée « relation d'Henderson »

Remarque

Cette formule est à savoir redémontrer.

Trois cas sont envisageables :

- Si le pH est égal au pK_A du couple, alors $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 0$ d'où $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$. Les concentrations en espèce acide et en espèce basique sont égales.
- Si le pH est inférieur au pK_A du couple, alors $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 0$ d'où $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$. L'espèce acide prédomine.
- Si le pH est supérieur au pK_A du couple, alors $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 0$ d'où $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$. L'espèce basique prédomine.

Exemple

Pour le couple acide éthanoïque / ion éthanoate, CH_3COOH/CH_3COO^- , la valeur de pK_A est de 4.8. Si le pH de la solution est inférieur à 4.8, l'acide éthanoïque prédomine. Si le pH est supérieur à 4.8, c'est l'ion éthanoate qui prédomine.

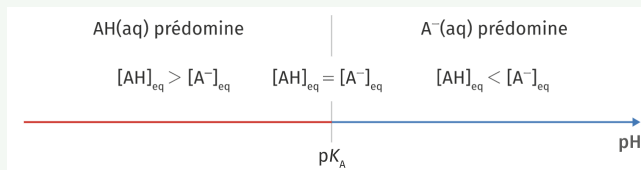


FIGURE 6 – Diagramme de prédominance de l'acide éthanoïque

9.3.2 Le diagramme de distribution

Le principe est le même, mais on rajoute une information : la proportion de chaque espèce acide et basique sur l'axe des ordonnées, l'axe des abscisses restant identique.

Afin de déterminer graphiquement la valeur de pK_A d'un couple acide-base sur un diagramme de distribution, il suffit de se placer à l'intersection des deux courbes, c'est-à-dire là où $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$.

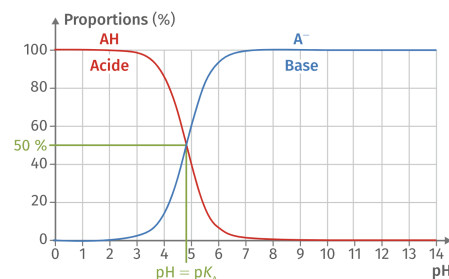


FIGURE 7 – Diagramme de distribution de l'acide éthanoïque

9.3.3 Choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage

À retenir

Les indicateurs colorés utilisés lors des titrages sont également des espèces acido-basiques, dont les formes acide et basique sont de couleur différente.

Afin de choisir un indicateur coloré adapté à un titrage acide-base, cet indicateur doit avoir une zone de virage (changement de couleur) qui encadre la valeur du pH à l'équivalence du titrage.

- Rouge Congo. Zone de virage : de 3 à 5 ($pK_A \approx 4$)
- Phénolphthaléine. Zone de virage : de 8 à 9,8 ($pK_A \approx 8.9$)
- Jaune d'alizarine. Zone de virage : de 10 à 12 ($pK_A \approx 11$)

On voit ici sur les graphiques ci-dessous, que le pH à l'équivalence dans cet exemple est de 8,75. L'indicateur qui convient le mieux est donc la phénolphthaléine qui passera de incolore à rose à l'équivalence. Les autres indicateurs changeront de couleur soit avant pour le rouge Congo, soit après l'équivalence pour le jaune d'alizarine.

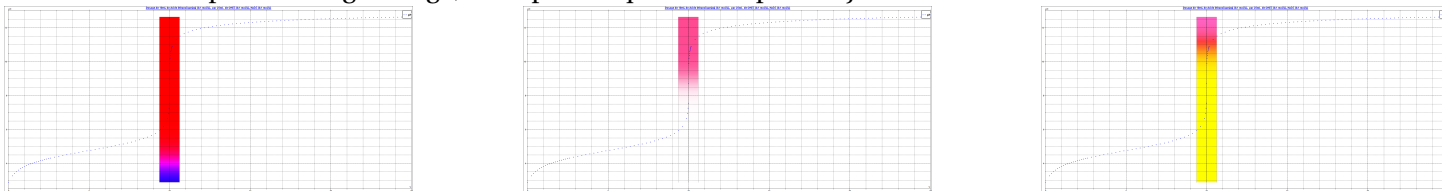


FIGURE 8 – Seule la phénolphthaléine, figure du milieu, est adaptée comme indicateur coloré de ce titrage.

9.4 Cas des diacides

9.4.1 Exemple de l'acide carbonique

Certaines espèces chimiques possèdent plusieurs acidités, c'est-à-dire plusieurs ions hydrogène à libérer. C'est le cas par exemple de l'acide carbonique H_2CO_3 . Ces diacides possèdent donc deux valeurs de pK_A , une pour chaque acidité.

- Acidité n° 1 : $H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+$ Couple : H_2CO_3 / HCO_3^- $pK_{A1} = 6.3$
- Acidité n° 2 : $HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H^+$ Couple : HCO_3^- / CO_3^{2-} $pK_{A2} = 10.3$

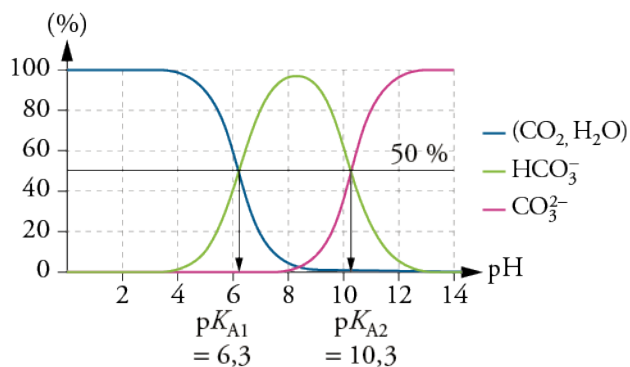


FIGURE 9 – Diagramme de distribution de l'acide carbonique

9.4.2 Cas des acides aminés

Les acides aminés sont des polyacides qui peuvent libérer plusieurs ions hydrogène. Ils possèdent un groupement amine NH_2 qui a un caractère basique et un groupement carboxyle COOH qui possède un caractère acide.

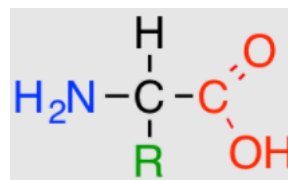


FIGURE 10 – Formule générale d'un acide aminé

9.5 Les solutions tampons

♥ À retenir

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas malgré un ajout modéré d'acide ou de base. Elle est constituée d'un acide faible et de sa base conjuguée qui jouent le rôle de tampon.

✓ Exemple

Le sang est une solution tampon dont le pH reste compris entre 7.35 et 7.45. Le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ est un des couples acide-base qui joue le rôle de tampon dans le sang. On parle souvent de la régulation du pH sanguin, notamment après un effort physique ... célèbre sujet de grand oral ...!

9.5.1 Compétences travaillées

Maîtrise			
Compétence			
Associer K_A et K_E aux équations de réactions correspondantes.			
<i>Compétence expérimentale : 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 (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>Compétence expérimentale : 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>			
Citer des solutions aqueuses d'acides et de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées : acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$), acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$), acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$), soude ou hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$), ammoniac ($\text{NH}_3(\text{aq})$).			
Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base.			
Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution.			
Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.			
Citer les propriétés d'une solution tampon.			