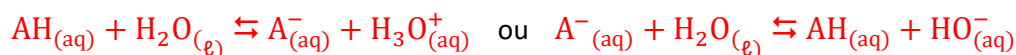


Chapitre 6 : Force des acides et des bases

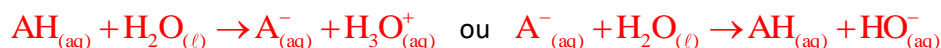
1. Définitions

Définitions

- On appelle **acide faible AH** (respectivement **base faible**), un acide (respectivement une base) qui ne réagit pas totalement avec l'eau, sa réaction avec l'eau conduit à un état d'équilibre :



- On appelle **acide fort AH** (respectivement **base forte**), un acide (respectivement une base) qui réagit totalement avec l'eau :



Remarque : cas des acides et des bases forts

- Cas d'un acide fort :

Dans une solution d'acide fort, l'acide réagit totalement avec l'eau et la quantité de matière de AH restant peut être considérée comme nulle.

État	Avancement	AH	+	H ₂ O (l)	→	A ⁻ (aq)	+	H ₃ O ⁺ (aq)
initial	0	c ₀ · V		excès		0		0
en cours	x	c ₀ · V - x		excès		x		x
final	x _f	0		excès		c ₀ · V		c ₀ · V

À l'état final : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_{\text{max}} = x_f = c_0 \times V \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = c_0 \Leftrightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f = -\log c_0$

A RETENIR :

$$\boxed{c_0, V}$$

Le **pH** d'une solution aqueuse d'acide fort de concentration en soluté apporté c₀ (en mol.L⁻¹) est :

$$\text{pH} = -\log c_0$$

- Cas d'une base forte :

Tout comme l'acide fort, une base forte réagit totalement avec l'eau : l'état final, la quasi-totalité de la base forte A⁻, initialement présente, a réagi.

État	Avancement	A ⁻ (aq)	+	H ₂ O (l)	→	AH (aq)	+	HO ⁻ (aq)
initial	0	c ₀ · V		excès		0		0
en cours	x	c ₀ · V - x		excès		x		x
final	x _f	0		excès		c ₀ · V		c ₀ · V

À l'état final : $n(\text{HO}^-)_f = x_{\text{max}} = x_f = c_0 \times V \Rightarrow [\text{HO}^-]_f = c_0$

$$\text{(Voir §2.3)} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{HO}^-]_f \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_f} = \frac{K_e}{c_0}$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log c_0}$$

A RETENIR :

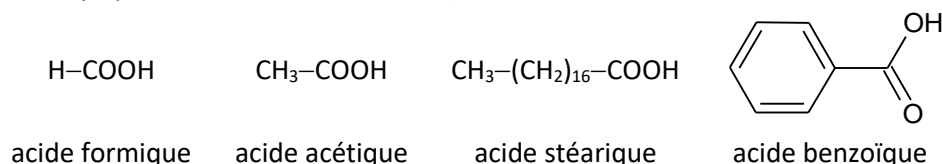
Le **pH** d'une solution aqueuse de base forte de concentration en soluté apporté c₀ (en mol.L⁻¹) est :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log c_0 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C} : \text{pH} = 14 + \log c_0)$$

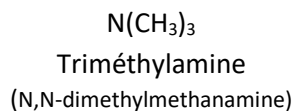
Exemples :

- Acides forts : HCl, HNO₃, H₂SO₄, ...

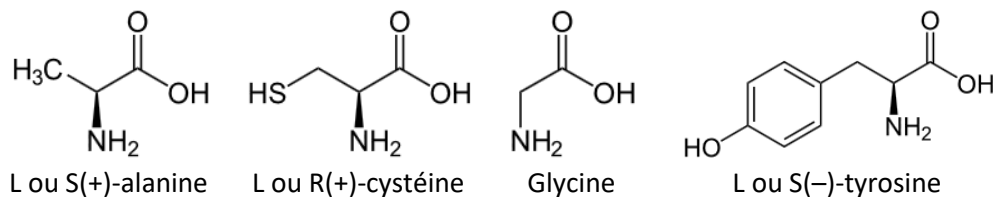
- Bases fortes : NaOH (hydroxyde de sodium), NH_2^- (ion amidure), ...
- Les acides carboxyliques sont des acides faibles (Voir § 2.3) :



- Les amines sont des bases faibles :



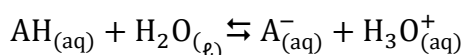
- Les acides α -aminés sont à la fois des acides faibles et des bases faibles (\rightarrow Voir § 3.4.4) :



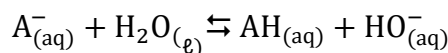
2. Constante d'acidité d'un couple acido-basique

2.1. Définition

- Lorsqu'un acide faible **HA** est introduit en solution aqueuse, il réagit avec l'eau (base conjuguée du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$) selon la réaction d'équation :



- Lorsqu'une base faible A^- est introduit en solution aqueuse, elle réagit avec l'eau (acide du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$) selon la réaction d'équation :



Dans les deux cas, lorsque le système chimique n'évolue plus, les concentrations molaires (en mol.L^{-1}) des espèces chimiques **HA** et A^- vérifient la relation :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Définitions

- On appelle **constante d'acidité** dans l'eau d'un couple acide faible / base faible (AH / A^-), une grandeur, sans dimension, notée **K_A** , caractéristique du couple acido-basique et définie par :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

{

[

H_3O^+

]

=

concentration molaire en ion oxonium (en mol.L^{-1})

{

[

A^-

]

=

concentration molaire en base faible (en mol.L^{-1})

{

[

AH

]

=

concentration molaire en acide faible (en mol.L^{-1})

{

 K_A

=

constante d'acidité du couple AH / A^- (sans unité)

- Le **$\text{p}K_A$** d'un couple acide/base est une grandeur, sans dimension, comprise entre **0** et **14** et caractéristique du couple. Elle est définie par :

$$\text{p}K_A = -\log K_A$$

Remarques :

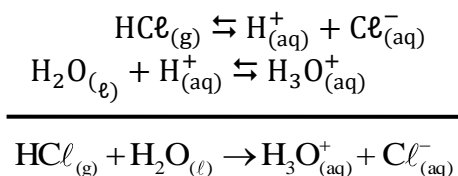
- La constante d'acidité **K_A** d'un couple dépend de la température ;

- La constante d'acidité K_A est une constante d'équilibre ;
- L'analyse dimensionnelle de la relation précédente nous indique qu'en toute rigueur, il faudrait écrire :

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH] \times c^0} \quad (\text{avec } c^0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1})$$

- Lorsque les acides et les bases sont forts, leur réaction sur l'eau est **totale** (complète) : il n'y a donc plus d'équilibre, et on ne peut pas définir une constante d'équilibre (constante d'acidité).

Exemple : HCl (acide fort) n'existe pas dans l'eau.



- Plus un acide est fort plus son pK_A est petit, de même plus une base est forte plus son pK_A est grand :

Valeurs des pK_A de quelques couples acide/base à 25°C

Nom de l'acide	Formule de l'acide	Formule de la base	pK_A
Ion oxonium	H_3O^+	H_2O	0
Eau	H_2O	HO^-	14
Chlorhydrique	HCl	Cl^-	-3
Ion ammonium	NH_4^+	NH_3	9,2
Sulfurique	H_2SO_4	HSO_4^-	-3
Ion hydrogénéosulfate	HSO_4^-	SO_4^{2-}	2
Éthanoïque	CH_3COOH	CH_3COO^-	4,8
Méthanoïque	$HCOOH$	$HCOO^-$	3,8
Carbonique	H_2CO_3	HCO_3^-	6,4
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,3

Exercice : déterminer la concentration en ion ammonium NH_4^+ dans une solution d'ammoniac NH_3 de $pH = 10$ et de concentration en ammoniac $[NH_3] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

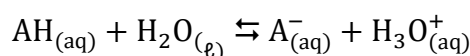
Réponse :

Par définitions, $K_A = \frac{[H_3O^+] \times [NH_3]}{[NH_4^+]}$ et $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ donc $[NH_4^+] = \frac{10^{-pH} \times [NH_3]}{K_A}$

A.N. : $[NH_4^+] = \frac{10^{-10} \times 5,0 \times 10^{-4}}{6,3 \times 10^{-10}} = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

2.2. Domaines de prédominance

Soit un couple acide faible/base faible présent dans une solution aqueuse dont on connaît le pH. Les deux espèces chimiques (AH et A^-) sont présentes simultanément dans la solution :



Les concentrations de ces espèces vérifient les relations suivantes :

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} \quad \text{avec } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$\text{Soit : } \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] = \frac{K_A \times [\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \Leftrightarrow -\log \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] = -\log K_A - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_A - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

On obtient alors :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}}$$

Trois situations possibles :

- Si $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ alors $\text{pH} = \text{p}K_A$;
- Si $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$ alors $\text{pH} < \text{p}K_A$ car $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1$ et $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 0$: l'espèce acide AH est majoritaire (prédomine) ;
- Si $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ alors $\text{pH} > \text{p}K_A$ car $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 1$ et $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 0$: l'espèce basique A^- est majoritaire (prédomine) ;

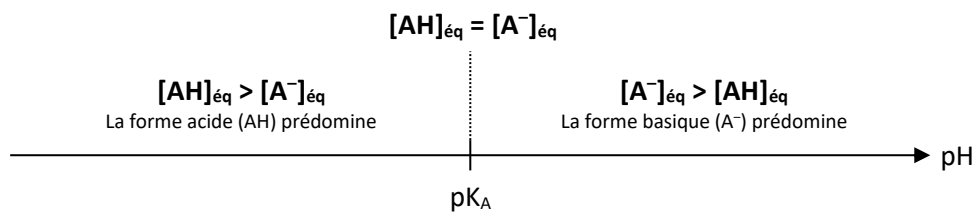
⇒ On peut ainsi définir des domaines de prédominance de chaque espèce chimique (acide ou base).

Définitions

- On dit qu'une espèce chimique **X prédomine** sur une espèce chimique **Y** dès que $[\text{X}] > [\text{Y}]$;
- Le pH d'une solution contenant un acide faible AH et sa base conjuguée A^- est lié au K_A du couple par la relation :

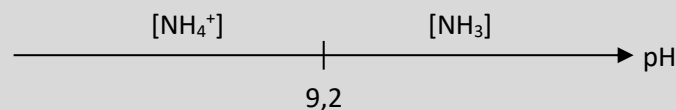
$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}} \quad (\text{Équation de Henderson-Hasselbach})$$

- Le **domaine** (ou **diagramme**) **de prédominance** d'un couple acide faible/base faible est un axe gradué de pH sur lequel apparaissent les espèces qui prédominent en fonction de sa valeur par rapport au $\text{p}K_A$ du couple :



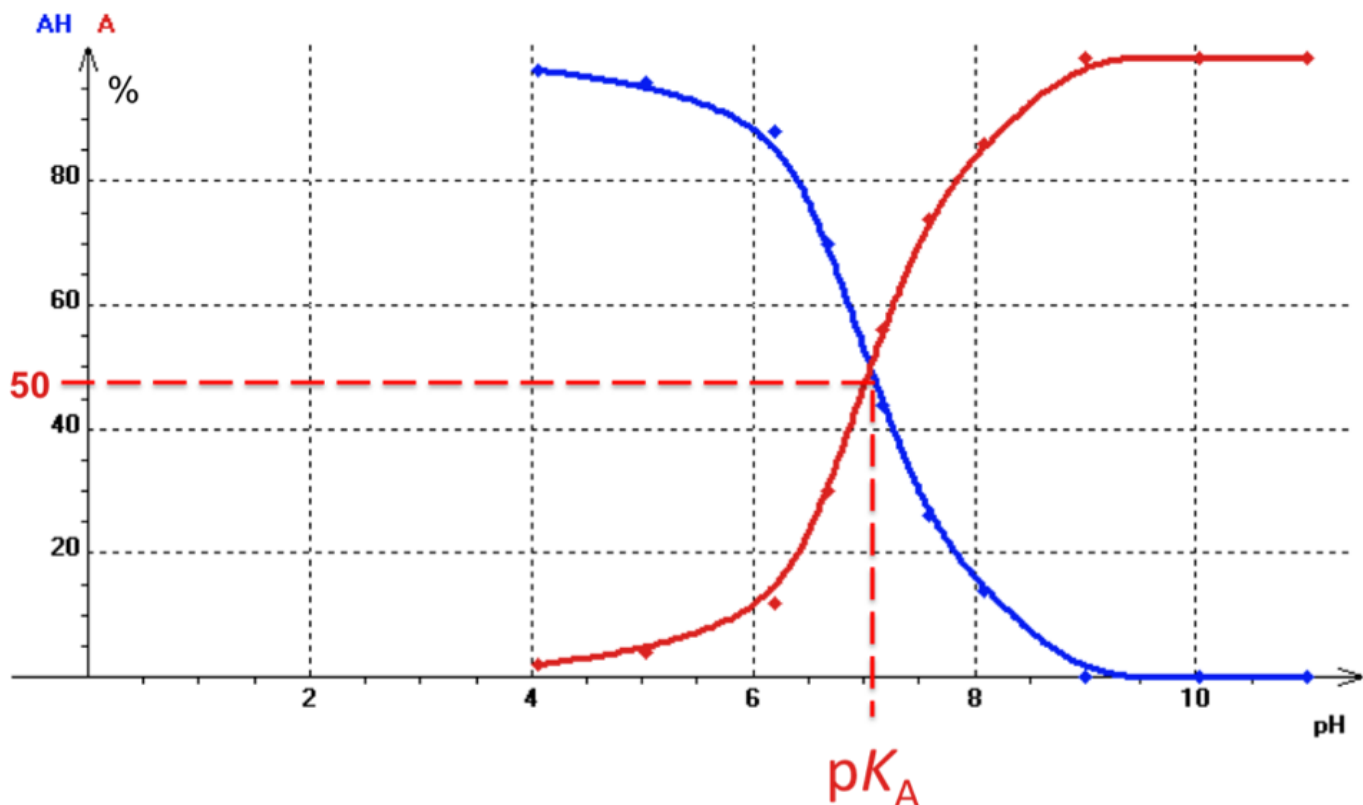
Exercice : le $\text{p}K_A$ du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ est 9,2. Représenter le diagramme de prédominance de l'ammoniac.

Réponse :



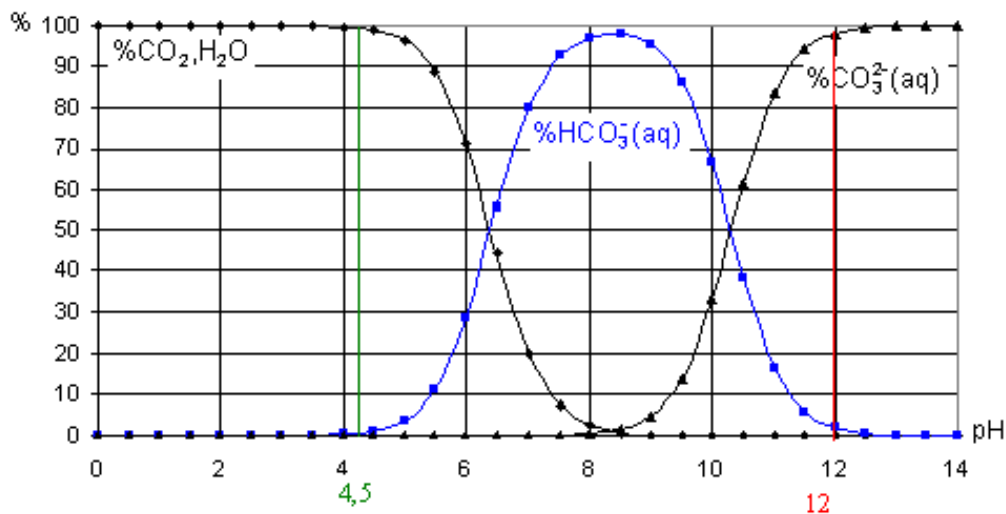
Remarque : le diagramme de distribution

Un **diagramme de distribution** représente les proportions (pourcentage) de l'acide faible et de la base faible du couple acido-basique en fonction du pH :



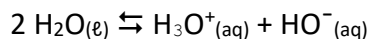
La construction d'un tel graphique permet de déterminer expérimentalement le pK_A d'un couple acido-basique.

Exemple : le diagramme de distribution du couple dioxyde carbone permet de retrouver ses deux pK_A (6,4 et 10,3).



2.3. Le produit ionique de l'eau

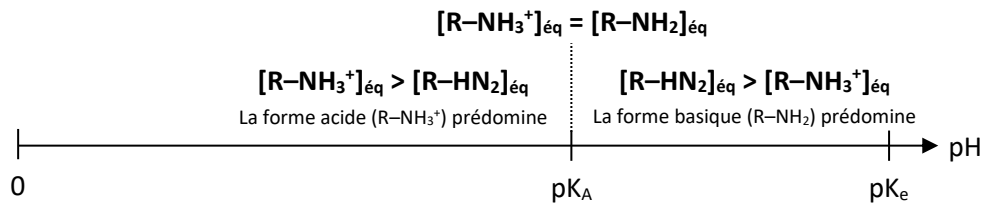
L'eau étant neutre, elle contient la même quantité, en proportion très faible, d'ions H_3O^+ et HO^- . Dans l'eau et dans toute solution aqueuse se produit une transformation limitée appelée « **autoprotolyse de l'eau** », dont l'équation chimique est la suivante :



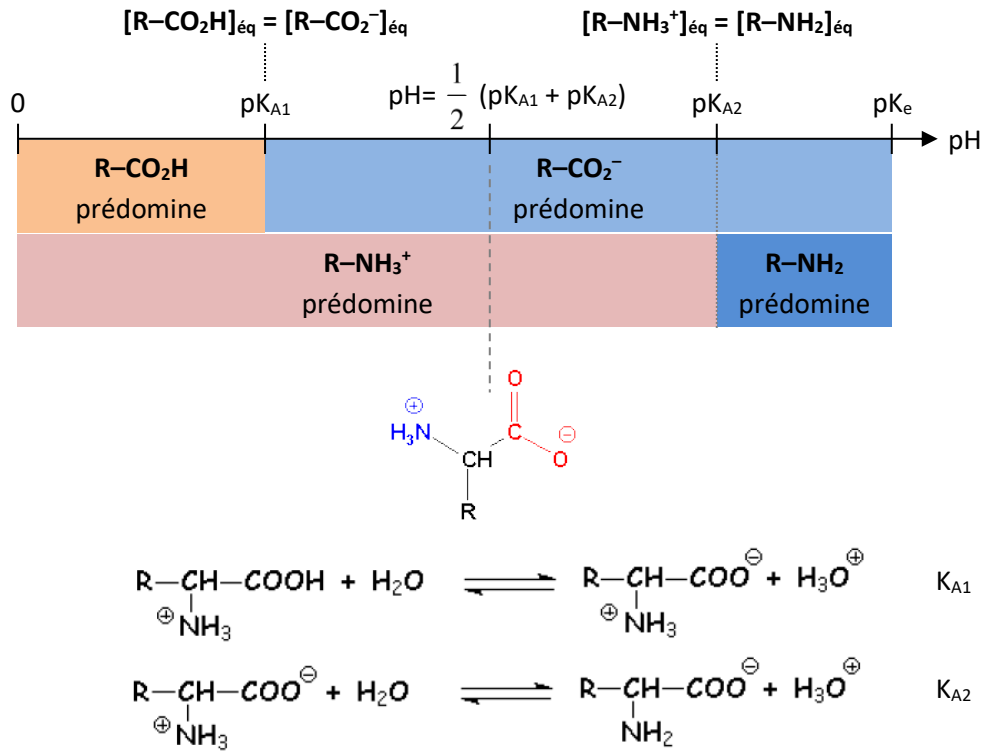
Cette réaction explique la formation des ions oxonium et hydroxyde dans l'eau pure et permet de relier leurs concentrations par une équation, vraie pour toute solution aqueuse : $[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14} = K_e$.

→ K_e est appelé « **produit ionique de l'eau** », il est sans unité et toujours égal à 10^{-14} à 25°C.

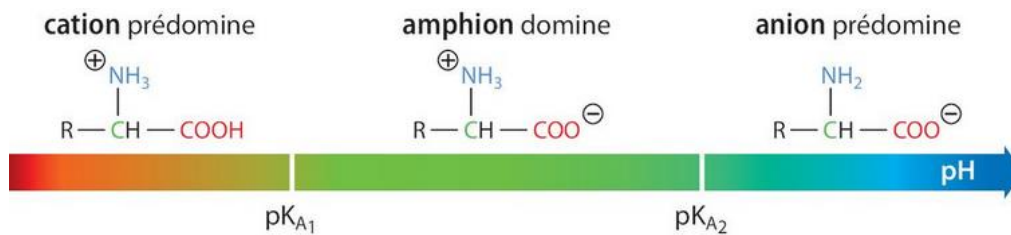
Les amines



Les acides α -aminés



En résumé :



Exemples :

Nom	Symbole	Formule semi-développée	pK_{A1} (-COOH)	pK_{A2} (-COOH)
Glycine	Gly (G)	$^+H_3N-CH_2-COO^-$	2,35	9,78
Alanine	Ala (A)	$^+H_3N-CH(CH_3)-COO^-$	2,35	9,87

4. Les solutions tampon



Dans le corps humain, le pH du sang est maintenu de manière précise entre 7,35 et 7,45. Cette régulation est assurée par la présence de plusieurs couples acido-basiques, dissous dans le plasma sanguin et qui exercent un effet dit « tampon ».

Définition

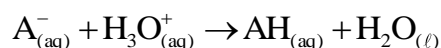
On appelle **solution tampon**, une solution dont le pH varie peu malgré l'ajout d'une quantité modérée d'acide, de base ou lors d'une dilution modérée. Si l'un de ces trois critères n'est pas vérifié alors la solution est une **solution pseudo-tampon**.

Le **pH** d'une solution tampon est donné par la relation d'Henderson :

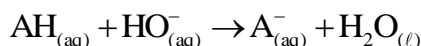
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

Pour préparer une solution tampon, on peut mélanger un acide faible AH et sa base conjuguée A⁻ à des concentrations voisines. Si les concentrations sont identiques alors le pH de la solution tampon sera égal au pK_A du couple. C'est pourquoi, le couple AH/A⁻ est choisi en fonction de son pK_A qui doit être proche du pH de la solution tampon que l'on souhaite obtenir.

✚ Si on ajoute un acide fort à la solution tampon, il se produit la réaction d'équation suivante :



✚ Si on ajoute une base forte à la solution tampon, il se produit la réaction d'équation suivante :



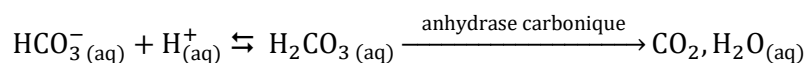
⇒ Dans les deux cas, si la quantité d'acide fort ajouté ou de base forte ajoutée est inférieure aux quantités d'acide AH ou de base A⁻ initiales, alors les concentrations [HA] et [A⁻] varient peu, ce qui n'entraîne qu'une (très) faible variation du pH de la solution : c'est « l'effet tampon ».

Exemples de solutions tampon : CH₃COOH avec CH₃COO⁻, ou encore NH₄⁺ avec NH₃

Remarque : on évalue la capacité d'une solution tampon à lutter contre les changements de pH par son « **pouvoir tampon** ».

Régulation du pH sanguin

Le principal système tampon acido-basique qui assure la régulation du pH dans le corps humain est le couple acide carbonique/ ion bicarbonate (pK_A (H₂CO₃/HCO₃⁻) = 6,37) :



Cette réaction est fortement déplacée vers la droite et catalysée par une enzyme plasmatique, l'anhydrase carbonique.

Ainsi, le pH du sang est donné par l'équation de Henderson-Hasselbach :

$$\text{pH} = 6,37 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{sang}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{sang}}}$$

Exercice : on réalise une solution tampon en mélangeant de l'ammoniac NH₃ et des ions ammonium NH₄⁺ afin d'obtenir les concentrations suivantes :

$$[\text{NH}_3] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{NH}_4^+] = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Quel sera le pH de cette solution tampon ?

Donnée : pK_A (NH₄⁺/NH₃) = 9,2

Réponse :

Par définition, le pH de la solution est donné par la relation suivante : $\text{pH} = 9,2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$

A.N. : $\text{pH} = 9,2 + \log \left(\frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,6 \times 10^{-2}} \right) = 9,0$

Pour aller plus loin :

- [Wikipedia.org \(Acide aminé\)](#) ;
- [Wikipedia.org \(Équation de Henderson-Hasselbalch\)](#) ;
- [Wikipedia.org \(Indicateurs colorés de pH\)](#) ;
- [Wikipedia.org \(Dosage\)](#) ;
- Les acides aminés.

Chapitre 6 : Force des acides et des bases

Les objectifs de connaissance :

- Définir le pH d'une solution aqueuse ;
- Définir un acide et une base selon la théorie de Brønsted ;
- Définir et utiliser la constante d'acidité d'un couple acide-base ;
- Définir le produit ionique de l'eau ;
- Définir un état d'équilibre.
- Représenter/utiliser/interpréter le domaine de prédominance d'un couple acide/base ;
- Interpréter/utiliser le diagramme de distribution d'un couple acide/base ;
- Définir une solution tampon ;
- Définir un indicateur coloré.

Les objectifs de savoir-faire :

- Mesurer le pH d'une solution aqueuse [TP n°1] ;
- Déterminer le pK_A d'un couple acido-basique [PS n°1].

Je dois savoir	Oui	Non
- Définition des mots : pH, pH-mètre, acide (faible et fort), base (faible et forte), constante d'acidité, produit ionique de l'eau, état d'équilibre, solution tampon, indicateur coloré, acide/base faibles, acide α-aminé.		
- Calculer $[H_3O^+]$ à partir du pH d'une solution aqueuse et inversement. (cf. §1.1)		
- Écrire la demi-équation acido-basique d'un couple. (cf. §2.1)		
- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre deux couples acide/base. (cf. §2.3)		
- Calculer le K_A (ou le pK_A) d'un couple acido-basique. (cf. §3.2)		
- Représenter/utiliser le domaine de prédominance d'un couple acido-basique. (cf. §3.3)		
- Interpréter/utiliser le diagramme de distribution d'un couple acido-basique. (cf. §3.3)		
- Calculer le pH d'une solution tampon. (cf. §3.4)		
- Domaines de prédominance des acides carboxyliques, des amines et des acide α -aminés (cf. §3.6.3)		

Programme :

B) Comparer la force des acides et des bases

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. <i>Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.</i>
Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau.	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>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>
Solutions courantes d'acides et de bases.	Capacité numérique : 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. Capacité mathématique : Résoudre une équation du second degré. Citer des solutions aqueuses d'acides et de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées : acide chlorhydrique ($H_3O^+(aq)$, $Cl^-(aq)$), acide nitrique ($H_3O^+(aq)$, $NO_3^-(aq)$), acide éthanoïque ($CH_3COOH(aq)$), soude ou hydroxyde de sodium ($Na^+(aq)$, $HO^-(aq)$), ammoniac ($NH_3(aq)$).
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 prédominance ou de distribution. Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage. Capacité numérique : Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un couple acide-base de pK_A donné.
Solution tampon.	Citer les propriétés d'une solution tampon.

Compléments

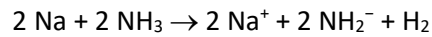
NH₂⁻ (ion amidure) :

L'ion amidure est la base conjuguée de l'ammoniac. L'ion amidure est une base forte (pKa NH₃/NH₂⁻ = 28), c'est pourquoi tous les composés de cet ion réagiront avec l'eau pour donner de l'ammoniac.

Il existe en faible quantité dans l'ammoniac liquide à cause de la réaction d'autoprotolyse :



On peut le produire toujours en solution dans l'ammoniac par réaction avec un métal fortement réducteur comme le sodium :



(NaNH₂ = amidure de sodium, blanc quand il est pur, réagit violemment avec l'eau)

→ L'amidure de sodium est utilisé dans les productions industrielles d'indigo, d'hydrazine et de cyanure de sodium.

Les amidures sont utilisés pour déprotomer des bases moins fortes en synthèse organique (élimination/substitution nucléophile).

ADN :

L'acide désoxyribonucléique, ou ADN, est une macromolécule biologique présente dans presque toutes les cellules ainsi que chez de nombreux virus.

https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_d%C3%A9soxyribonucl%C3%A9ique

Diagramme de prédominance de la glycine :

