LA MATIERE (2)

CHAPITRE 7 DU LIVRE

Physique Chimie | 04

# FORCE DES ACIDES ET DES BASES

[Frédéric PEURIERE]

Ce chapitre reprend et complète les notions étudiées au chapitre précédent sur les équilibres chimiques dans le cadre des réactions acides bases vues au chapitre sur le pH

# PREMIERE PARTIE : LA CONSTANTE D´ACIDITÉ

## 1) Qu´est-ce qu´un acide fort ?

Un acide fort AH de concentration initiale C réagit totalement avec l´eau. En tant que **réactif limitant, il est entièrement consommé**.

$$\mathbf{AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+}$$

Conséquence : comme l´acide AH est entièrement consommé, on a toujours : $[H_3O^+]=c$

Comme $pH = -log\frac{[H_3O^+]}{c^0}$ avec $c^0$=1 mol/L, on peut écrire : $\mathbf{pH = -log[H_3O^+] = -logc}$

✐ *Application :* Exercice 24 p.190 (acide nitrique)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## 2) Qu´est-ce qu´un acide faible ?

Un acide faible AH du couple $AH/A^-$ de concentration initiale c ne réagit que partiellement avec l´eau. La réaction est donc équilibrée : $\mathbf{AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+}$

Conséquence : comme l´acide AH n'est pas entièrement consommé, on a toujours : $\mathbf{[H_3O^+] < C}$, on peut donc écrire : $\mathbf{pH = -log[H_3O^+] > -logc}$

✐ *Application :* Écrire les équations de réaction avec l´eau des **acides faibles** suivants : $CH_3COOH$, $HSO_4^-$. Écrire celle de l´ammoniaque ($NH_3$) qui est une **base faible**.

.....

.....

.....

## 3) La constante d´acidité

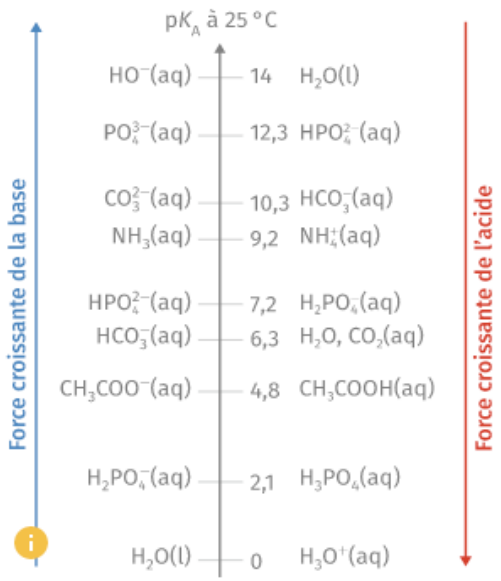
Comme dans le chapitre précédent, on peut définir la constante d´équilibre K de la réaction d´un acide faible avec l´eau. Dans ce cas, on l´appelle Ka, **constante d´acidité**.

Ka : constante d'acidité
$[H_3O^+]_{eq}$ : concentration en ion oxonium à l´équilibre ($mol \cdot L^{-1}$)
$[A^-]_{eq}$ : concentration de la forme basique à l´équilibre ($mol \cdot L^{-1}$)
$[AH]_{eq}$ : concentration de la forme acide à l´équilibre ($mol \cdot L^{-1}$)
$c^\circ$ : concentration standard égale à $c^\circ = 1\ mol \cdot L^{-1}$

Comme toutes les constantes d´équilibre, elle ne dépend que de l´acide utilisé et la température.

Première remarque : **Plus le Ka d´un couple acide/base est petit, plus l´acide est faible.**

## 4) Le pKa




Le pKa d'un couple acide base est défini par :

**$pKa = -\log(Ka)$ ou $Ka = 10^{-pKa}$**

Plus le pKa du couple est grand (ou plus la constante d'acidité est petite), moins l'acide se dissocie dans l'eau.

En effet, **plus $[AH]_{eq}$ est grand par rapport à $[A^-]_{eq}$, plus la constante Ka est petite. Ainsi, plus le pKa d'un acide est grand, plus cet acide est faible.** Le document ci-contre donne les valeurs de pKa de quelques couples.

✐ *Application :* On prépare une solution d'hydrogénosulfate de sodium, ($Na^+_{(aq)}$; $HSO_4^-{}_{(aq)}$) de concentration $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$. $HSO_4^-$ est un acide faible.

*- Écrire l'équation de la réaction acide base de l'ion hydrogénosulfate avec l'eau :*

.....

- *Exprimer la constante d´acidité du couple* :

- *Le pH de cette solution est égal à 2,2. En déduire les valeurs des concentrations de toutes les espèces chimiques présentes en solution et calculer la constante d'acidité.*

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**On peut maintenant calculer la constante d´acidité :**

.....

.....

.....

.....

- *En déduire son pKa. L´ion* hydrogénosulfate est-il un acide plus fort que l´acide éthanoïque (pKa=4,8) ?

.....

.....

## 5) Le cas de l´eau

Au premier chapitre, nous avions vu que l´eau est un acide et une base. Elle peut donc réagir avec elle-même selon la réaction **d´autoprotolyse** : $\mathbf{2\ H_2O \rightleftarrows HO^- + H_3O^+}$

Exprimons la constante d´acidité liée à cette réaction, appelée **produit ionique** de l´eau et notée Ke:

Pour une température donnée, le produit ionique de l'eau a **la même valeur** pour toutes les solutions aqueuses. **À 25 °C, Ke=1,0×10$^{-14}$**.

✐ *Application : Quel est le pH de l´eau pure à 25ºC ?*

Dans l´eau pure, la seule réaction susceptible de se produire est l´autoprotolyse de l´eau :
**2 $H_2O$ ⇄ $HO^-$ + $H_3O^+$**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

✐ *Application :* ***Exercice*** **13 p.185**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

# DEUXIÈME PARTIE : DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE

## 1) Constante d´acidité et pH

Nous avons vu que la constante d´acidité du couple AH/A⁻ s´écrit : $K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \times c^0}$

Écrivons cette relation en fonction du pH :

En passant aux logarithmes, on peut écrire : $\log(K_a) = \log \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$

$\log(K_a) = \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} + log[H_3O^+]$ équivalent à: $-log[H_3O^+] = \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} - \log(K_a)$

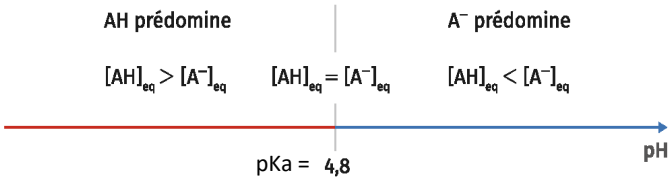
On a donc : $\boxed{\mathbf{pH} = \mathbf{log} \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} + \boldsymbol{pK_a}}$

## 2) Diagramme de prédominance

En exploitant cette formule, on remarque que :

- Si [AH]=[A⁻], pH=pKa
- Si l´acide AH est prédominant, [AH]>[A⁻], $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 1$ donc pH>pKa
- Si la base A⁻ est prédominante, [AH]<[A⁻], $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1$ donc pH<pKa

On peut résumer ces observations avec le diagramme :

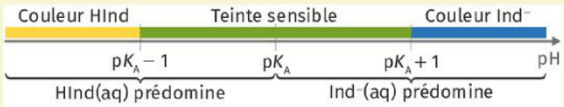



✐ *Application : **Exercices 16 et 17*** **p.187**

## 3) Indicateurs colorés

Soit HInd(aq)/Ind⁻(aq) le couple acide-base d'un indicateur coloré.

Une solution contenant un indicateur coloré aura la couleur de la forme prédominante.

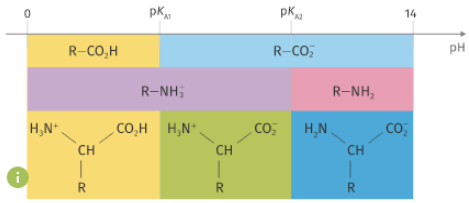



Les indicateurs colorés sont des couples acide base dont la forme acide et basique sont de couleurs différentes. On les utilise donc lors de titrages colorimétriques car ils permettent de repérer le volume à l'équivalence. Il faut que le $pK_A$ du couple corresponde au saut de pH à l'équivalence.

## 4) Les acides aminés

Les acides α-aminés sont des espèces polyfonctionnelles, c'est-à-dire qu'elles possèdent plusieurs fonctions chimiques. Ils ont une fonction acide carboxylique (acide faible) et une fonction amine (base faible). Ce sont les éléments constitutifs des protéines.

Le groupe carboxyle possède des propriétés acides et le groupe amine des propriétés basiques. Ainsi, un acide α-aminé peut exister sous trois formes et son diagramme de prédominance sera :




La forme possédant une charge positive et une charge négative est appelée zwitterion.

## 5) Solutions tampon

Une solution tampon contient la forme acide AH et la forme basique $A^-$ en quantités égales. Or nous avons vu que $\mathbf{pH} = \mathbf{log}\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} + \boldsymbol{pK_a}$

Dans une solution tampon, on aura donc pH=pKa.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu lors d'un ajout modéré d'acide ou de base ou lors d'une dilution modérée.

✐ *Applications : Exercices 10 p.186 et 18 p.188*