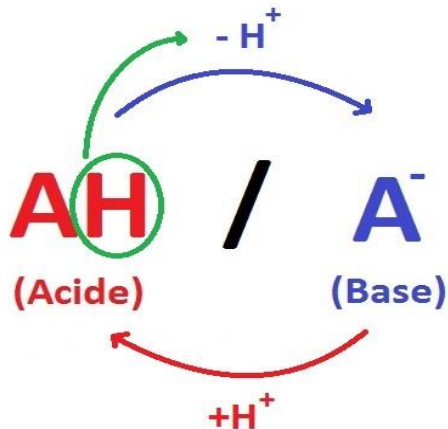


Equilibre de la réaction acide-base



Un acide est
capable de céder
un proton H^+

Une Base est
capable de capter
un proton H^+

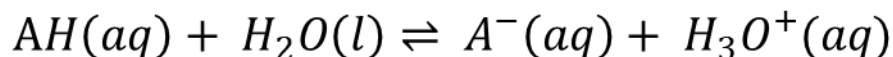
Notions à traiter

- Constante d'acidité K_A d'un couple acide-base.
- Produit ionique de l'eau K_e .
- Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau.
- Diagrammes de prédominance et de distribution.
- Force d'un acide ou d'une base.
- Indicateurs colorés
- Solution tampon.

I- Constante d'acidité

Constante d'acidité

Un acide $AH(aq)$ réagit avec l'eau $H_2O(l)$ selon la réaction d'équation :



Si cette réaction est totale, alors cet acide est dit fort. On utilise alors le symbole $\longrightarrow$ pour l'équation de la réaction. Si cette réaction est équilibrée, c'est un acide faible.

Un couple **acide faible/Base faible** $AH(aq)/A^-(aq)$ est caractérisé par sa constante d'acidité notée K_A , correspond à la réaction de l'acide avec l'eau. Elle ne dépend que de la température :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot c^0}$$

K_A : constante d'acidité

$[H_3O^+]_{eq}$: concentration en ion oxonium ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$[A^-]_{eq}$: concentration de la forme basique ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$[AH]_{eq}$: concentration de la forme acide ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

c^0 : concentration standard égale à $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

I- Constante d'acidité

Echelle des pK_A

Le pK_A d'un couple acide-base est défini par :

$$pK_A = -\log(K_A) \text{ ou } K_A = 10^{-pK_A}$$

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

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [A^-]_{eq}}{[AH]_{eq} \cdot c^o}$$

En effet, plus $[AH]_{eq}$ est grand par rapport à $[A^-]_{eq}$, plus la constante K_A est petite. Ainsi, plus le pK_A d'un acide est grand, plus cet acide est faible.

I- Constante d'acidité

Echelle des pK_A

Exercice 1 :

Une solution aqueuse d'acide méthanoïque HCO_2H de concentration $c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égale à 2,65 à 25 °C.

- 1- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.
- 2- Déterminer les concentrations des ions oxonium, des ions éthanoates et de l'acide méthanoïque.
- 3- En déduire les valeurs de la constante d'acidité K_A et de pK_A du couple considéré à 25 °C.

I- Constante d'acidité

Echelle des pK_A

Exercice 2 :

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique de l'acide méthanoïque avec l'eau.
2. Etablir l'expression de cette constante en fonction des concentrations des espèces présentes.
3. Sachant que le pK_A de l'acide méthanoïque à 25°C est égal à 3,7 déterminer la valeur de son K_A .

I- Constante d'acidité

Produit ionique de l'eau

- Toute solution aqueuse contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- .
- On constate expérimentalement que le produit des concentrations en ions H_3O^+ et OH^- est toujours égal à une constante.
- Cette constante, notée K_e est appelée **produit ionique de l'eau** : à 25°C , $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

I- Constante d'acidité

Produit ionique de l'eau

- Pour toute solution aqueuse on a :

$$K_e = \frac{[H_3O^+].[HO^-]}{(C_o)^2}$$

les concentrations étant exprimées en mol.L⁻¹.

- on note pK_e la constante égale à $-\log K_e$

$$\text{à } 25^\circ\text{C}, K_e = 10^{-14} \text{ et } pK_e = -\log(K_e) = 14$$

Exemple : A 25°C, dans une solution aqueuse S où la concentration en ions H₃O⁺ est égale à 1,0.10⁻⁵ mol.L⁻¹, la concentration en ions HO⁻ vaut :

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

I- Constante d'acidité

Produit ionique de l'eau

Remarque :

Le produit ionique de l'eau ne dépend que de la température. A une température donnée, le produit ionique est constant ; quand l'une des concentrations des ions oxonium ou hydroxyde augmente, l'autre diminue.

T (en °C)	K_e	$pK_e = -\log(K_e)$
0	$1,1 \times 10^{-15}$	14,96
20	$6,8 \times 10^{-15}$	14,17
25	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00
60	$9,6 \times 10^{-14}$	13,02

I- Constante d'acidité

Relation entre pH et pKa

Pour un couple AH/A^- , la relation entre pH et pKa est la suivante :

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

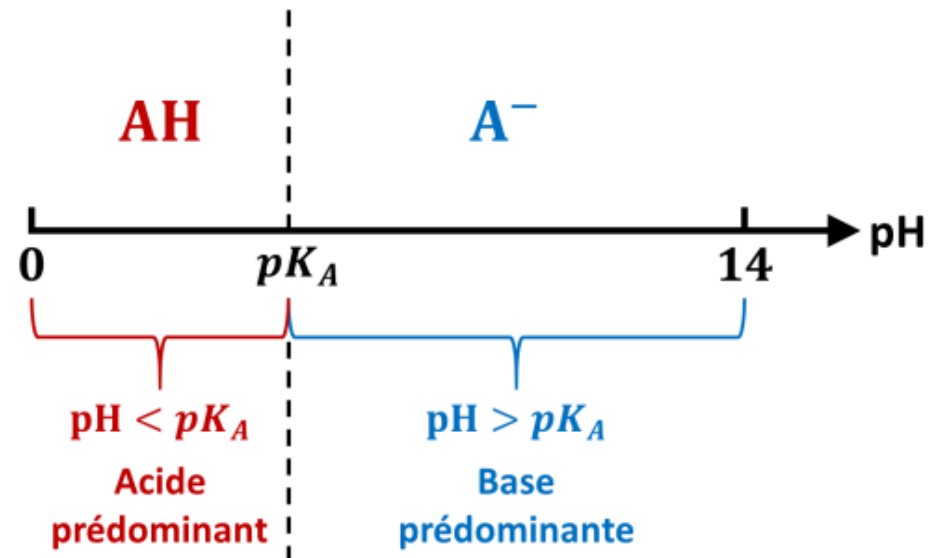
Démonstration :

II- Diagramme de prédominance et de distribution

Diagramme de prédominance

Le diagramme de prédominance d'un couple acide-base AH/A^- est un axe gradué en fonction du pH de la solution sur lequel on fait apparaître les domaines de pH dans lesquels l'espèce basique et l'espèce acide prédominent. La valeur frontière de prédominance est le pK_A du couple :

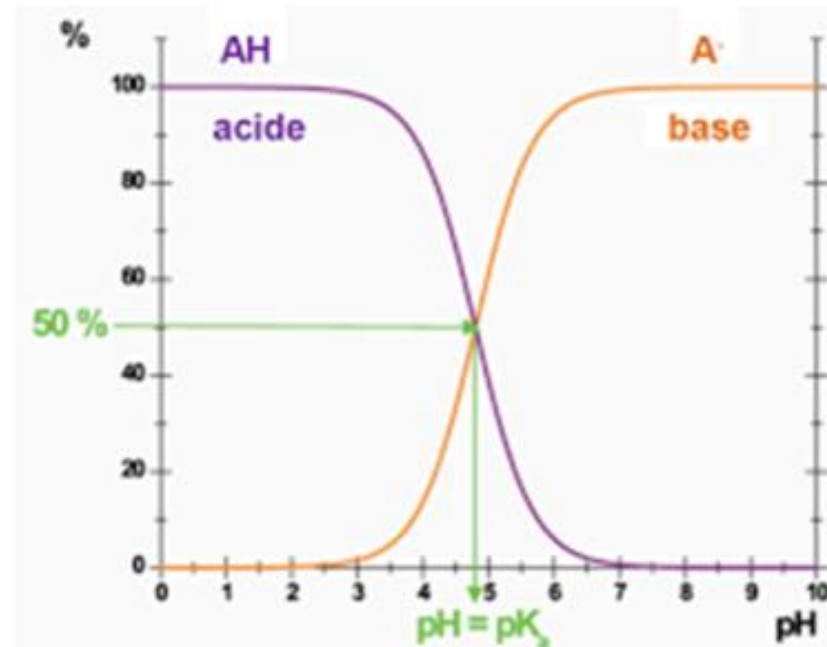
- Si $pH < pK_A$: $[AH] > [A^-]$
- Si $pH > pK_A$: $[AH] < [A^-]$
- Si $pH = pK_A$: $[AH] = [A^-]$



II- Diagramme de prédominance et de distribution

Diagramme de distribution

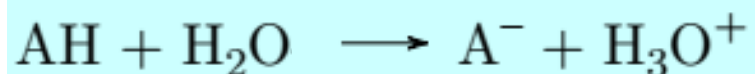
Le diagramme de distribution d'un couple acide-base AH/A^- représente les proportions (en pourcentage) des espèces acide et basique d'un couple en fonction du pH.



III- Force des acides et bases

Acides forts et bases fortes

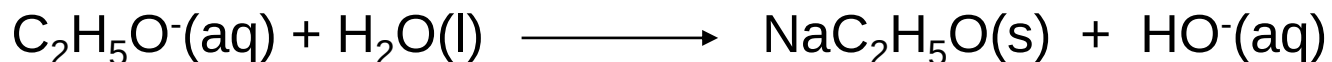
Les acide forts et les bases fortes réagissent avec l'eau de **manière totale ou quasi-totale** pour toutes conditions initiales.



1- La dissolution dans l'eau d'un échantillon de quantité n_0 de chlorure d'hydrogène gazeux mène à une solution d'acide chlorhydrique qui ne contient plus que l'ion oxonium et l'ion chlorure.

Équation		$\text{HCl(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État	Avancement	Quantités de matière			
initial	0	n_0	-	0	0
final	$x_f = x_{\max}$	$n_0 - x_{\max} = 0$	-	$x_{\max} = n_0$	$x_{\max} = n_0$

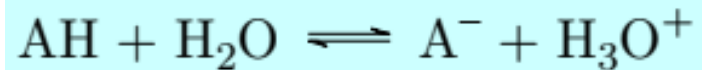
2- La dissolution dans d'éthanoate de sodium $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O(s)}$ conduit à la formation de la base forte $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ qui réagit totalement avec l'eau selon la réaction s'équation :



III- Force des acides et bases

Acides faibles et bases faibles

Tout **acide (ou base)** qui ne réagit pas de manière totale ou quasi-totale avec l'eau pour toutes conditions initiales est appelé **acide (ou base) faible**.



État du système	Avancement	AH (aq)	+	H ₂ O (ℓ)	⇌	A ⁻ (aq)	+	H ₃ O ⁺ (aq)
initial	0	$c \cdot V$		excès		0		0
en cours	x	$c \cdot V - x$		excès		x		x
final	x_f	$c \cdot V - x_f$		excès		x_f		x_f
État maximal	$x_{\max}$	$c \cdot V - x_{\max} = 0$		excès		$x_{\max} = c \cdot V$		$x_{\max} = c \cdot V$

III- Force des acides et bases

Acides faibles et bases faibles

Dans l'état final, la solution contient donc l'acide AH, sa base conjuguée A⁻ et l'ion oxonium H₃O⁺.

D'après le tableau d'avancement, leurs concentrations vérifient :

$$[A^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V}$$

$$[AH]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_f}{V} = c - \frac{x_f}{V} = c - [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

Si l'on connaît le pH de la solution, on peut calculer [H₃O⁺].
Les concentrations en acide et base, ainsi que le taux d'avancement final τ_f de la réaction, peuvent être déduits du pH de la solution :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot V}{c \cdot V} = \frac{C_0 10^{-pH}}{c}$$

III- Force des acides et bases

Acides faibles et bases faibles

Exemple :

Une solution d'acide éthanoïque de concentration $c = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$ au pH de 2.88. A l'équilibre, on peut déterminer les concentrations suivantes :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{aq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{aq} = C^0 10^{-pH} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{CH}_3\text{COOH}]_{aq} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{aq} = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le taux d'avancement final de la réaction de cet acide avec l'eau est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{C_0 10^{-pH}}{c} = 0,013 = 1,3 \%$$

La réaction n'est pas totale.

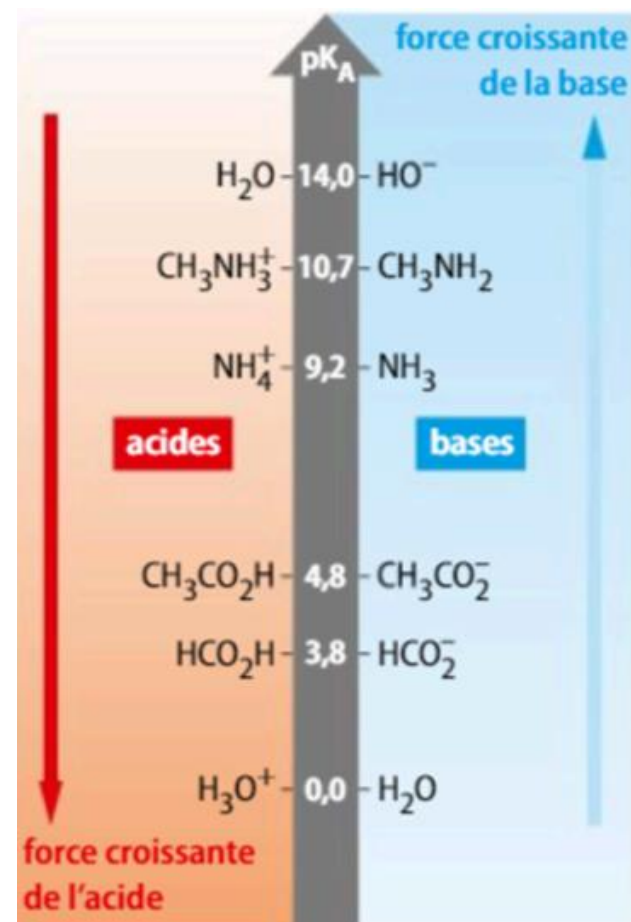
III- Force des acides et bases

Acides faibles et bases faibles

Remarque :

Plus le pK_A d'un couple **est élevé** (ou sa constante K_A **petite**), plus l'acide **est faible** et la base **forte**.

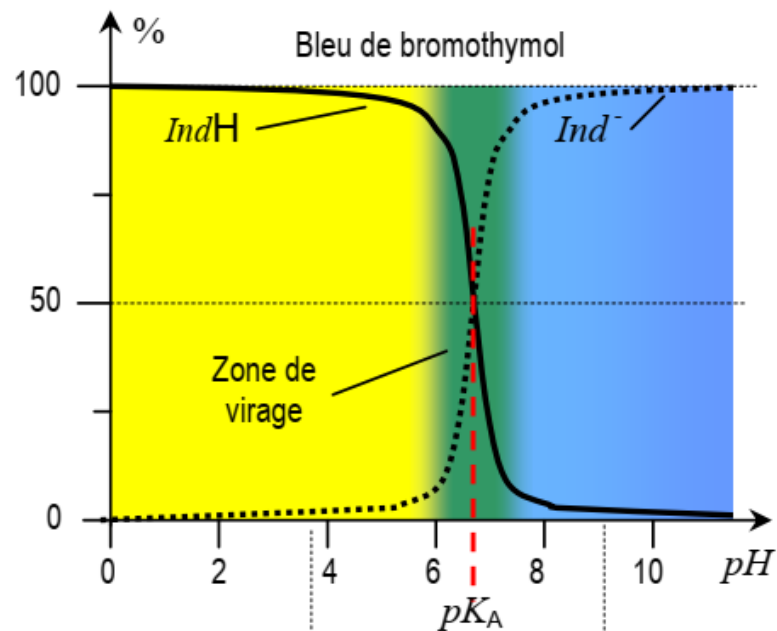
Inversement, plus le pK_A d'un couple **est faible** (ou sa constante K_A **forte**), plus l'acide est **fort** et la base **faible**.



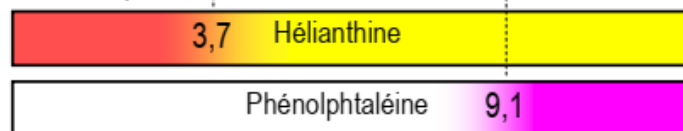
IV- Indicateur coloré

Un indicateur coloré est un couple acido-basique dont la forme acide AH a une couleur différente de la forme basique A^- en solution aqueuse.

On note généralement un tel couple par $IndH/Ind^-$



Autres exemples :



IV- Indicateur coloré

Exemple :

En solution aqueuse, le bleu de bromothymol (ou BBT) a une forme acide $IndH$ de couleur jaune et une forme basique Ind^- de couleur bleue.

Le pK_A de ce couple est voisin de 6,8.

A $pH = 4,0$ par exemple, on peut voir graphiquement que le couple du BBT est à plus de 99 % représenté par l'espèce $IndH$ jaune. La couleur de la solution sera donc jaune vu que l'espèce Ind^- de couleur bleue est très négligeable.

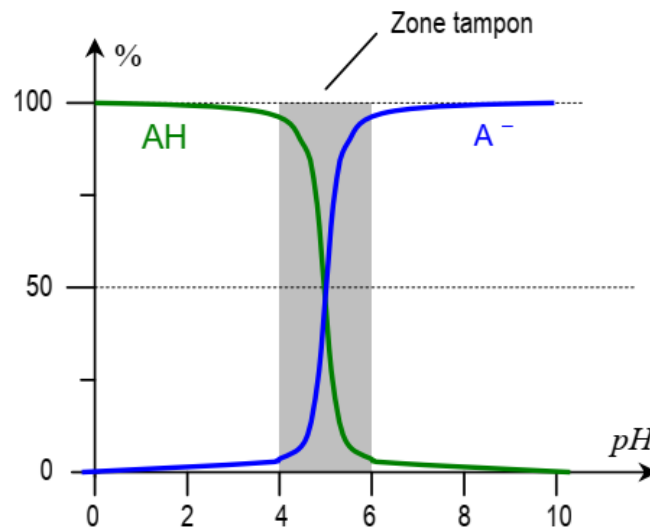
A l'inverse, pour un pH de 10, c'est l'espèce Ind^- de couleur bleue qui est ultra-majoritaire. La solution sera donc bleue.

Enfin, lorsque le pH de la solution est voisin du pK_A du couple du BBT, les deux espèces $IndH$ et Ind^- ont des concentrations voisines, et leurs couleurs s'additionnent : c'est la **zone de virage** de l'indicateur coloré.

V- Solution tampon

La présence simultanée de l'espèce AH et de l'espèce A^- en solution aqueuse empêche le pH de varier sensiblement lors d'un ajout modéré d'acide fort ou de base forte, ou encore lors d'une dilution.

C'est pour cette raison qu'une telle solution est qualifiée de **solution tampon**.



V- Solution tampon

C'est à l'aide de plusieurs couples de solutions tampons que le sang du corps humain peut maintenir un pH stable toujours compris entre 7,38 et 7,42 malgré la formation de certains acides par le métabolisme comme l'acide lactique lors d'efforts musculaires.

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 supérieur à 6,0 ou inférieur à 4,0, une des deux espèces est devenue négligeable par rapport à l'autre et la solution n'a plus de pouvoir tampon. Ainsi, en cas d'ajout modéré d'un acide ou d'une base, son pH variera notablement.