CH C6 - Comparer la force des acides et des bases

Thème 1 : Constitution et transformations de la matière

3. Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique

B) Comparer la force des acides et des bases

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
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. *Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.*
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. *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.* **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.
Solutions courantes d'acides et de bases.	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.

CH C6 - Comparer la force des acides et des bases

1. Constante d'acidité

1.1. Définition

La constante d'acidité K_a d'un couple acide base AH/A^- correspond à la constante d'équilibre K de la réaction qui modélise la transformation entre un acide et l'eau.
L'équation de la réaction s'écrit :

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

Ainsi, la constante d'acidité s'écrit :

$$K_a = \frac{[A^-_{(aq)}]_{éq} \times [H_3O^+_{(aq)}]_{éq}}{[AH]_{éq} \times c^o}$$

$c° = 1\ mol.L^{-1}$ est la concentration de référence.

On définit également le pKa par : $\mathbf{pK_a = -\log K_a}$ et donc $\mathbf{K_a = 10^{-pK_a}}$

1.2. Produit ionique de l'eau

De la même manière, on se souvient que l'eau est amphotère puisqu'elle appartient aux deux couples : H_2O / HO^- et H_3O^+ / H_2O. On écrit alors l'équation de réaction suivante appelée **autoprotolyse** de l'eau :

$$2\ H_2O_{(\ell)} \leftrightarrows OH^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

Ainsi, on définit le **produit ionique de l'eau K_e** par : $K_e = \frac{[OH^-_{(aq)}]_{éq} \times [H_3O^+_{(aq)}]_{éq}}{(c^o)^2}$

Que l'on simplifie par : $K_e = [H_3O^+]_{éq} \,.\, [HO^-]_{éq}$

K_e ne dépend que de la température : à 25 °C $\mathbf{K_e = 1{,}0 \,.\, 10^{-14}}$.

1.3. Estimation de K_A par une mesure de pH

A l'aide du tableau d'avancement on peut exprimer K_a en fonction de $[H_3O^+]_{éq}$.

Équation		$AH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftarrows A^-(aq) + H_3O^+(aq)$			
État	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	$n_0 = C_i \times V$	Excès	0	0
État d'équilibre	$x_{éq}$	$C_i \times V - x_{éq}$		$x_{éq}$	$x_{éq}$

On a $[H_3O^+]_{éq} = x_{éq} / V$ $[A^-]_{éq} = x_{éq} / V$ $[AH] = (C_i \times V - x_{éq}) / V$

$[A^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq}$ $[AH] = C_i - (x_{éq} / V)$

$[AH] = C_i - [H_3O^+]_{éq}$

Ainsi : $$K_a = \frac{\left[A^-_{(aq)}\right]_{éq} \times \left[H_3O^+_{(aq)}\right]_{éq}}{[AH]_{éq} \times c^o} = \frac{\left[H_3O^+_{(aq)}\right]_{éq} \times \left[H_3O^+_{(aq)}\right]_{éq}}{C_i - \left[H_3O^+_{(aq)}\right]_{éq}} = \frac{\left[H_3O^+_{(aq)}\right]^2_{éq}}{C_i - \left[H_3O^+_{(aq)}\right]_{éq}}$$

Or $[H_3O^+]_{éq} = c^o \times 10^{-pH}$ d'où la simplification : $$K_a = \frac{\left[10^{-pH}\right]^2_{éq}}{C_i - \left[10^{-pH}\right]_{éq}}$$

En connaissant la concentration d'acide apporté C_i et la mesure du pH on peut donc estimer K_a.

ATTENTION : Ce n'est qu'une estimation car l'incertitude-type d'une mesure de pH (*généralement u(pH) = 0,1*) entraîne une incertitude sur $[H_3O^+]$ assez grande (*plus de 20%*).

2. Force des acides et des bases

2.1. Acide fort ou faible

Un **acide** AH est dit **fort** s'il se dissocie totalement avec l'eau selon l'équation :

$$AH + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

On a donc $\tau_f \approx 1$ (taux d'avancement final) et si la concentration de soluté apporté est c = c(AH) alors on a : $pH = -\log(c)$

Un **acide** AH est dit **faible** s'il ne se dissocie pas totalement. La réaction avec l'eau est limitée, on a $\tau_f < 1$ et $pH > -\log(c)$:

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

2.2. Base forte ou faible

Une **base** B est dite **forte** si toutes les entités de la base captent un ion hydrogène. La réaction avec l'eau est totale :

$$B + H_2O_{(l)} \rightarrow BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

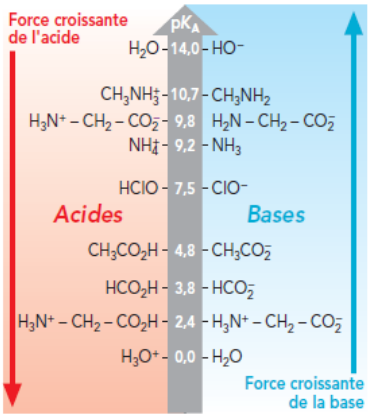
On a donc $\tau_f \approx 1$ et si la concentration de soluté apporté est c = c(B) alors on a : $pH = -\log\left(\frac{K_e}{c}\right)$

Une **base** B est dite **faible** si elle ne se dissocie que partiellement avec l'eau. La réaction avec l'eau est limitée, on a $\tau_f < 1$ et $pH < -\log\left(\frac{K_e}{c}\right)$:

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

2.3. Echelle des pKa

Un acide (ou une base) est d'autant plus fort qu'il est plus dissocié dans l'eau.
Donc plus la valeur du K_a est petite (plus celle du pK_a est grande) moins l'acide se dissocie dans l'eau et donc plus l'acide est faible et donc plus la base est forte.
Pour un acide fort : $pK_a \leq 0$ et pour une base forte : $pK_a \geq 14$.

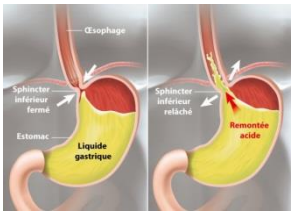


Valeurs de pK_A à 25 °C pour quelques couples acide/base dans l'eau.

2.4. Solutions courantes

Les solutions aqueuses d'acides et de bases courantes suivantes sont à connaître :

L'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$) :



C'est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl (acide fort de pK_a = - 6,3) qui, concentrée, est très corrosive. L'acide chlorhydrique est le principal constituant du suc gastrique contenu dans l'estomac.

L'acide nitrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $NO_3^-{}_{(aq)}$) :

L'acide nitrique a pour formule HNO_3 (acide fort de pK_a = - 1,4). Il est présent dans les pluies acides du fait de la présence des polluants NO_x, réagit différemment suivant sur les métaux et est utilisé dans la fabrication d'engrais ou d'explosifs.

L'acide éthanoïque ($CH_3COOH_{(aq)}$) :

L'acide éthanoïque aussi appelé acide acétique est un acide faible de pK_a = 4,76. Il est le principal constituant (après l'eau) du vinaigre et est utilisé dans de nombreux domaines industriels comme solvant, réactif, additif, antibactérien …

La soude ou hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$) :

La soude est une base forte extrêmement corrosive qui détruit les tissus organiques. Employée à la maison dans les déboucheurs de canalisation, elle est très utilisée dans l'industrie.

L'ammoniac ($NH_{3(aq)}$) :

L'ammoniac est un gaz dans les conditions normales de pression et température et est très soluble dans l'eau. En solution aqueuse c'est une base faible de pKa = 9,2 que l'on nomme alors ammoniaque. Utilisée comme produit ménager elle sert de détachant et de désinfectant.

3. Diagramme de prédominance et de distribution

3.1. Diagramme de prédominance

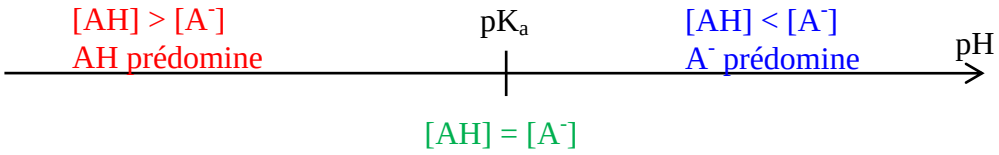
On dit qu'une espèce X prédomine sur une espèce Y si [X] > [Y].
Dans le cas d'un couple AH/A^- le diagramme de prédominance se déduit de la relation :

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

Donc :

- si pH < pKa alors l'acide prédomine : [AH] > $[A^-]$;
- si pH > pKa alors la base prédomine : [AH] < $[A^-]$;
- si pH = pKa alors l'acide et sa base conjuguée sont en concentrations égales : [AH] = $[A^-]$.

On trace alors un axe pour le pH, on place le pKa puis les domaines de chacun :



Démonstration : La constante d'acidité est définie par : $K_a = \frac{[A^-_{(aq)}]_{éq} \times [H_3O^+_{(aq)}]_{éq}}{[AH]_{éq} \times c^o}$.

Et $pK_a = -\log(K_a)$

Donc $pK_a = -\log\left(\frac{[A^-_{(aq)}]_{éq} \times [H_3O^+_{(aq)}]_{éq}}{[AH]_{éq} \times c^o}\right) = -\log\left(\frac{[A^-_{(aq)}]_{éq}}{[AH]_{éq}} \times \frac{[H_3O^+_{(aq)}]_{éq}}{c^o}\right)$

Or $\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$

D'où : $pK_a = -\log\left(\frac{[A^-_{(aq)}]_{éq}}{[AH]_{éq}}\right) - \log\left(\frac{[H_3O^+_{(aq)}]_{éq}}{c^o}\right)$

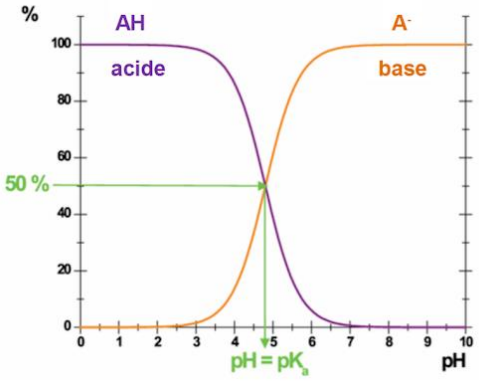
Or $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+_{(aq)}]}{c^o}\right)$

D'où : $pK_a = -\log\left(\frac{[A^-_{(aq)}]_{éq}}{[AH]_{éq}}\right) + pH$ et donc $pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-_{(aq)}]_{éq}}{[AH]_{éq}}\right)$

3.2. Diagramme de distribution

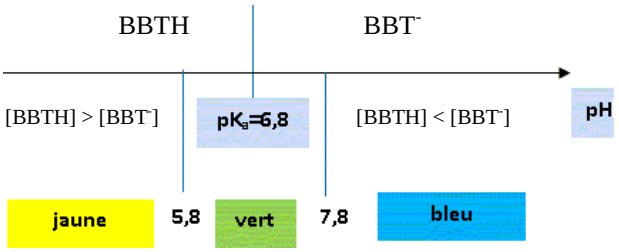
On appelle **diagramme de distribution** d'un couple AH/A^- le diagramme indiquant la fraction relative (ou le pourcentage) des formes acide et basique en fonction du pH.

Quand les deux formes sont présentes en quantités égales (50%), le pH indique la valeur du pK_a. On le trouve à l'intersection des deux courbes.



3.3. Cas des indicateurs colorés

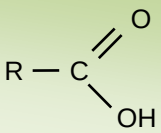
Un indicateur coloré acido-basique est un couple InH / In^- dont les deux formes ont des couleurs différentes en solution aqueuse.
On l'utilise dans les titrages acido-basiques pour repérer l'équivalence. Il faut alors l'introduire en **petite quantité** pour ne pas fausser le titrage et le choisir judicieusement pour que le pH à l'équivalence soit dans la **zone de virage**.



Exemple du BBT.

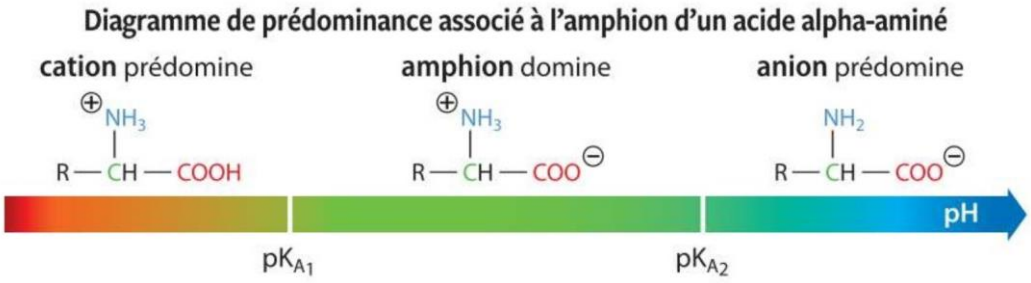
3.4. Cas des acides α-aminés

Rappels de seconde et de 1ère :
*Un **acide carboxylique** de formule générale R-COOH est une molécule comportant un groupe carboxyle –COOH. Sa base conjuguée est l'ion carboxylate R-COO⁻.*
*Une **amine** R-NH_2 comporte un groupe amine –NH_2.*



Un acide carboxylique est un acide faible dans l'eau. Une amine est une base faible dans l'eau.

Un **acide α-aminé** comporte à la fois un groupe carboxyle (acide) et un groupe amine (base) sur le même carbone (dit alpha). Il existe donc trois formes notées AH_2^+, AH^{+-} et A^- qui constituent deux couples acide/base : AH_2^+ / AH^{+-} de pKa_1 et AH^{+-} / A^- de pKa_2.
L'espèce amphotère AH^{+-} est appelée **amphion**.
Le diagramme de prédominance d'un acide α-aminé présente donc 3 zones :



(Manuel Belin p 191)

4. Les solutions tampons

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie très peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, et par dilution modérée.
Elle est constituée d'un mélange en proportions voisines d'un acide faible et de sa base conjuguée. Son pH est alors proche du pKa du couple.

Les solutions tampons sont utilisées en laboratoire pour étalonner un pH-mètre par exemple. Elles sont présentes également dans les milieux biologiques où leur rôle est primordial comme par exemple dans le sang humain ou le pH doit être compris entre 7,35 et 7,45. En dessous de 7,35 on parle d'acidose, au-dessus de 7,45 d'alcalose. Les valeurs limites de la vie étant situées entre 6,8 et 7,8 !