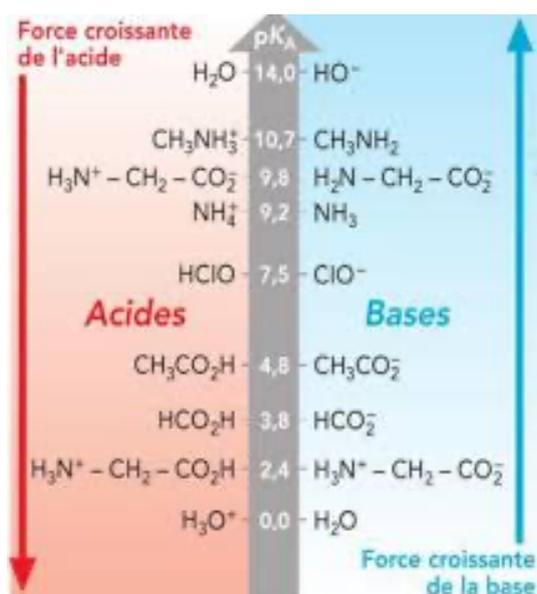


Spécialité Tale

C6

Force des acides et des bases

- I. Constante d'acidité K_A et pK_A
- II. Diagramme de prédominance
- III. Solutions tampons

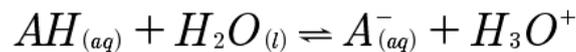


C6 - FORCE DES ACIDES ET DES BASES

I. Constante d'acidité K_A et pK_A

1. Définition

Lors de la mise en solution d'un acide faible AH dans l'eau, il s'établit un équilibre dynamique chimique :



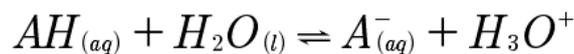
Conséquences :

- La solution contient les acides **AH et H_3O^+**
- Si la concentration initiale en acide AH est c_A alors **$pH > -\log c_A$**
- La base conjuguée d'un acide faible est faible

Lorsqu'un acide faible est présent en solution, les concentrations des espèces acido-basiques ne sont pas indépendantes.

C'est la constante d'acidité K_A , sans dimension, qui rend compte de cette dépendance.

Sa définition est basée sur la réaction de l'acide faible AH sur l'eau (d'où le nom de constante d'acidité) :



Par définition :

$$K_A = \frac{\frac{[A^-]_f}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_f}{c^\circ}}{\frac{[AH]_f}{c^\circ}} = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f \times c^\circ}$$

K_A : constante d'acidité sans unité
 $[X]$: concentration en quantité de matière en mol.L⁻¹
 c° : concentration standard égale à 1 mol.L⁻¹

Remarques : - K_A dépend du couple Acide / Base considéré

- K_A dépend de la température

On définit de même le $pK_A = -\log K_A$ soit $K_A = 10^{-pK_A}$

Application :

- à 25 °C, le pK_A du couple acide éthanoïque / ion éthanoate est $pK_A = 4,7$, calculer son K_A
- à 25 °C, la constante d'acidité du couple acide benzoïque / ion benzoate est $K_A = 6,5 \times 10^{-7}$, calculer son pK_A .

2. Produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est la suivante : $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-_{(aq)}$

Il s'agit d'un équilibre dynamique chimique, on peut alors écrire sa constante d'équilibre, K_e , appelée **produit ionique de l'eau**.

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_f \times [HO^-]_f}{c^2}$$

K_e : produit ionique de l'eau sans unité
 $[X]$: concentration en quantité de matière en mol.L⁻¹
 c° : concentration standard égale à 1 mol.L⁻¹

A 25°C, $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Application :

- Ecrire les demi-équations acido-basiques des deux couples de l'eau.
- Retrouver par le calcul le pH de l'eau pure à 25°C.
- Calculer le taux d'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

On prendra un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'eau pure ; Masse molaire de l'eau $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$;
Masse volumique de l'eau $\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$

3. Relation entre τ , le taux d'avancement et K_A , la constante d'acidité

On s'intéresse à la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+$

On a écrit que la constante d'acidité pouvait s'écrire : $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \times c^\circ}$

Le taux d'avancement final s'écrit : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

x_f correspond à la quantité d'ions H_3O^+ formée lors de cette réaction.

$\Leftrightarrow x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V$, V étant le volume du mélange réactionnel.

x_{max} est la quantité maximale pouvant être formée à partir de la concentration c en acide apporté : $x_{max} = C \times V$

La conservation de la matière impose : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = C$

- A partir de ces différentes expressions, montrer que l'on peut écrire : $C \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$
- Résoudre cette équation sachant que $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $K_A = 1,78 \times 10^{-5}$

4. Force des acides et des bases faibles selon leur pK_A

Application :

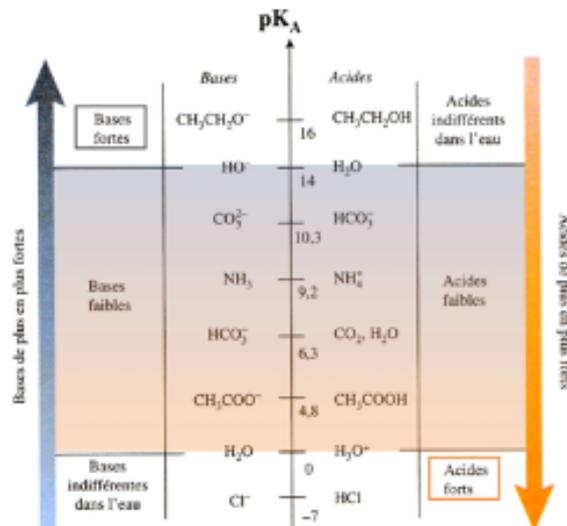
- A partir des données du tableau ci-contre, formuler une hypothèse quant au comportement des acides étudiés en solution. Quel est l'acide qui se dissocie le plus dans l'eau ?

Acides $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	pH	τ	pK_A
CH_3COOH Acide éthanoïque	3,4	0,04	4,8
HCOOH Acide méthanoïque	2,9	0,13	3,8
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ Acide chlorhydrique	2	1	0

Bases $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	pH	τ	pK_A
NH_3 Ammoniac	10,6	0,04	9,2
CH_3NH_2 Méthanamine	11,3	0,20	10,7
HO^- Ion hydroxyde NaOH (soude)	12	1	14

- A partir des données du tableau ci-contre, formuler une hypothèse quant au comportement des bases étudiées en solution. Quelle est la base qui réagit le plus avec l'eau ?

Acide	Nom de l'acide	Base	Nom de la base	pK_A
H_3O^+	Ion oxonium	H_2O	Eau	0
HCO_2H	Acide méthanoïque	HCO_2^-	Ion méthanoïque	3,75
CH_3COOH	Acide éthanoïque	CH_3COO^-	Ion éthanoïque	4,7
H_2CO_3	Acide carbonique	HCO_3^-	Ion hydrogencarbonate	6,3
HSO_3^-	Ion hydrogénosulfite	SO_3^{2-}	Ion sulfite	7,2
HClO	Acide hypochloreux	ClO^-	Ion hypochlorite	8,0
NH_4^+	Ion ammonium	NH_3	Ammoniac	9,25
H_2O	eau	HO^-	Ion hydroxyde	14

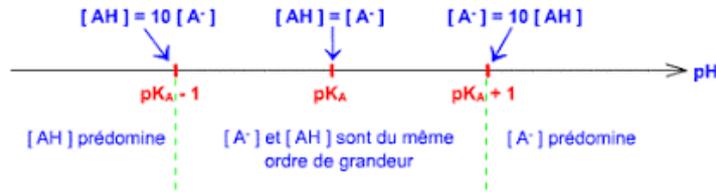


II. Diagrammes de prédominance et de distribution d'espèces chimiques acide ou basique en solution

1. Définition

Une espèce est prédominante devant une autre si sa concentration dans la solution est supérieure à celle de cette autre espèce.

Un diagramme de prédominance permet de visualiser rapidement quelle espèce du couple est majoritaire dans le milieu en fonction du pH de la solution.



2. Relation entre pH et pK_A permettant de définir un domaine de prédominance.

On étudie une espèce chimique acido-basique pouvant exister sous la forme acide AH et la forme basique A^- .

Application : Considérons le couple acido-basique $CO_2, H_2O_{(aq)} / HCO_3^-_{(aq)}$ de $pK_a = 6,4$

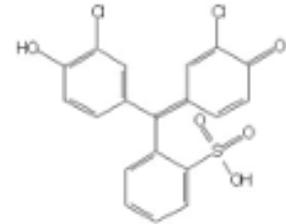
- En raisonnant sur l'expression donnant le pH en fonction du pK_a et des concentrations des espèces à trouver, réaliser le diagramme de prédominance du couple.

3. Domaine de prédominance d'un indicateur coloré

Exemple : le rouge de chlorophénol

Le rouge de chlorophénol est un indicateur utilisé lors des titrages acido-basiques.

Sa formule chimique (hors programme) est :

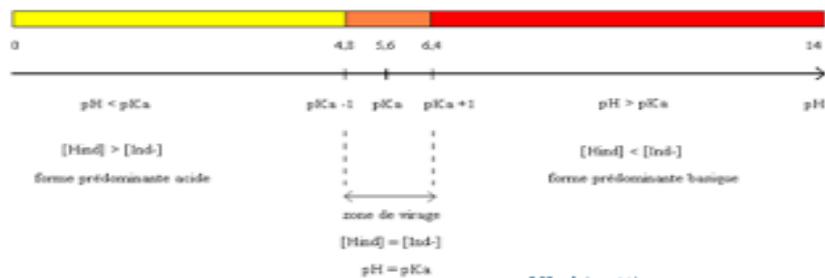


Il existe sous deux formes.

- ☀ une forme acide notée HInd de couleur jaune
- ☀ une forme basique notée Ind^- de couleur rouge

Le pK_A de ce couple $Hind / Ind^-$ est égale à $pK_A = 5,6$

Les domaines de prédominance sont délimités par rapport au pK_a du couple $Hind / Ind^-$.



4. Diagramme de distribution d'un indicateur coloré

Remarque : Lors d'un titrage d'un acide ou d'une base, on choisira l'indicateur coloré tel que sa zone de virage contienne la valeur du pH à l'équivalence.

Application :

Exploiter le diagramme de distribution de l'acide phosphorique ci-après pour répondre aux questions.

L'acide phosphorique de formule H_3PO_4 est un triacide, c'est-à-dire qu'il est susceptible de céder successivement 3 protons.

Les couples acide-base mis en jeu sont :

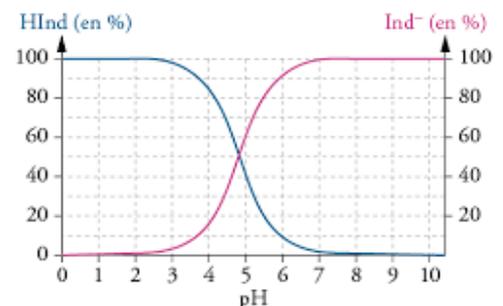
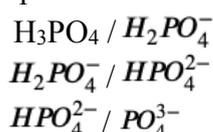
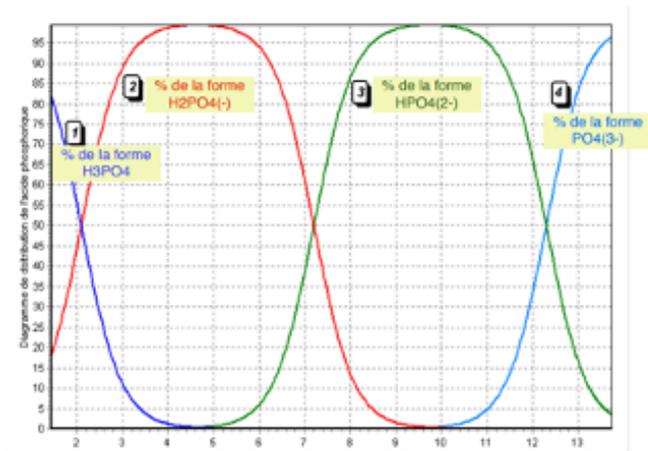


Diagramme de distribution du vert de bromocrésol

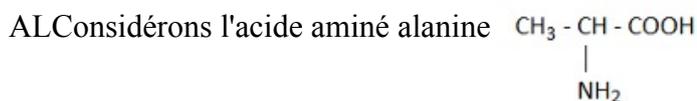


Questions :

- Déterminer la valeur des pK_A de chaque couple acide-base.
- Tracer un diagramme de prédominance pour cet acide.
- En déduire quelle est la forme prédominante à pH = 10
- Quelles sont les formes présentes à pH = 8 ? Indiquer leurs proportions relatives.

5. Application aux acides aminés

Les acides aminés sont les constituants des protéines. Ils présentent une fonction acide carboxylique et une fonction amine. Le groupement acide carboxylique est capable de céder un proton alors que le groupement amine est capable de capter un proton. Un acide aminé est donc caractérisé par deux pK_A (le pK_A des amines est supérieur au pK_A des acides carboxyliques).



Ces pK_A sont les suivants à 25°C : pK_{A1} = 2,3 et pK_{A2} = 9,9

Quelle est la forme prédominante de cet acide aminé en milieu biologique à pH 7 ?

III. Solutions tampons

Une solution tampon est une solution qui maintient le pH relativement stable dans une certaine zone malgré l'ajout de base ou d'acide. Elle est composée d'un couple acide-base, soit d'un acide et de sa base conjuguée, dans des concentrations assez proches.

Le pH est maintenu relativement stable grâce à la libération ou à l'absorption d'ions H⁺ par les espèces présentes dans le milieu. Justement, si on ajoute un acide fort à la solution, les H₃O⁺ qui sont ajoutés au tampon sont captés par la base qui est présente en solution pour former l'acide faible conjugué à la base. De même, s'il y a ajout d'une base forte, les HO⁻ ajoutés au tampon sont captés par l'acide présent dans la solution tampon pour former la base faible conjuguée de l'acide. Ainsi dans les deux cas le pH varie peu.

Pour fabriquer une solution tampon, le plus simple est d'effectuer un mélange équimolaire d'un acide faible AH et d'une base A⁻. Dans ces conditions, le pH de la solution est proche de la valeur du pK_a.

$$pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \text{ devient } pH = pK_a = 4,7 \text{ (pour l'acide éthanoïque)}$$