

# Avant d'aborder le chapitre

## LES ACQUIS INDISPENSABLES

■ Chapitres 1 et 2

■ Un **acide AH** est une espèce capable de libérer un ion hydrogène  $H^+$ , une **base  $A^-$**  est une espèce capable de capter un ion hydrogène  $H^+$ .

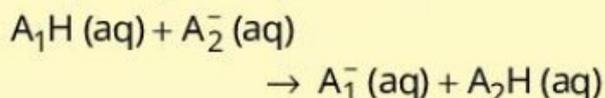
■ Un acide et sa base conjuguée constituent un couple acide-base.

perte d'un ion  $H^+$



gain d'un ion  $H^+$

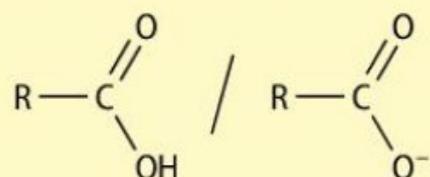
■ La **réaction** d'un acide  $A_1H$  d'un couple avec la base  $A_2^-$  d'un autre couple a pour équation :



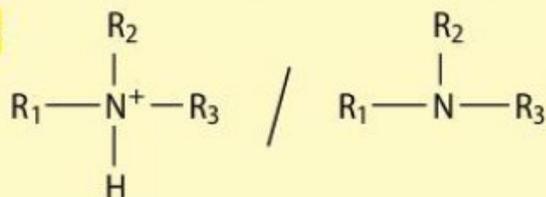
■ Une espèce **amphotère** est une espèce capable de libérer ou capter un ion hydrogène  $H^+$ . C'est le cas de l'**eau  $H_2O$**  qui appartient à deux couples :

$H_3O^+ (aq) / H_2O (l)$  et  $H_2O (l) / HO^- (aq)$ .

■ Un **acide carboxylique** est l'acide du couple ci-contre.



■ Une **amine** est la base du couple ci-contre.



■ Le pH est défini par la relation ci-contre avec  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , concentration standard.

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

# 1 Réaction avec l'eau

■ L'eau est une espèce amphotère qui peut réagir avec une base en jouant le rôle d'acide, ou avec un acide en jouant le rôle de base.

## ► Produit ionique de l'eau $K_e$

Deux molécules d'eau peuvent même réagir ensemble, l'une jouant le rôle d'acide et l'autre de base. Cette transformation conduit à un équilibre chimique appelé **autoprotolyse de l'eau**, modélisé par l'équation :



La constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau est appelée **produit ionique** de l'eau, noté  $K_e$  :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f \cdot [\text{HO}^- (\text{aq})]_f$$

où  $[X]_f$  est la concentration en quantité de matière à l'équilibre de l'espèce X, en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On lui associe la grandeur  $\text{p}K_e$  donnée par la relation  $\text{p}K_e = -\log K_e$ .

## UN PONT VERS LES MATHS

### Convention

Pour une grandeur X :

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

et :  $X = 10^{-\text{p}X}$

Donc :

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

et :  $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$

→ Fiche MATHS p. 532



■ À 25 °C,  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  et  $\text{p}K_e = 14$ . Ainsi, lorsque la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f$  en ions oxonium augmente, la concentration  $[\text{HO}^- (\text{aq})]_f$  en ions hydroxyde diminue et inversement.

## ► Acides faibles et bases faibles

Un acide faible AH (respectivement une base faible  $\text{A}^-$ ) ne réagit pas totalement avec l'eau : la transformation conduit à un équilibre chimique.

■ Les acides carboxyliques sont des acides faibles tandis que les amines sont des bases faibles.

### EXEMPLES

• Présent dans le vinaigre blanc, l'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq})$  (FIG. 1) est un acide faible :



• L'ammoniac  $\text{NH}_3 (\text{aq})$  est une base faible :

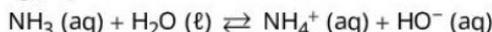


FIG. 1 Le vinaigre contient de l'acide éthanóïque

## ► Constante d'acidité $K_A$ d'un couple acide-base

La transformation d'un acide AH (aq) avec l'eau jouant le rôle de base conduit à un **équilibre chimique** modélisé par l'équation :



La constante d'équilibre associée est appelée **constante d'acidité** du

couple AH (aq) /  $\text{A}^-$  (aq), notée :  $K_A = \frac{[\text{A}^- (\text{aq})]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f}{[\text{AH} (\text{aq})]_f}$

où  $[X]_f$  désigne la concentration à l'équilibre de l'espèce X, en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

■ Pour chaque couple acide-base, on associe à la constante d'acidité la grandeur  $\text{p}K_A$ , donnée par la relation  $\text{p}K_A = -\log K_A$ .

■ Le  $\text{p}K_A$  d'un couple acide faible / base faible est compris entre 0 et  $\text{p}K_e$ . C'est une grandeur caractéristique de chaque couple acide-base et qui ne dépend que de la température du milieu (FIG. 2).

Couple acide-base	$\text{p}K_A$	$K_A$
$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2\text{O} (\ell)$	0,0	1,0
$\text{HCO}_2\text{H} (\text{aq}) / \text{HCO}_2^- (\text{aq})$	3,8	$1,58 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$	4,8	$1,58 \times 10^{-5}$
$\text{NH}_4^+ (\text{aq}) / \text{NH}_3 (\text{aq})$	9,2	$6,31 \times 10^{-10}$

FIG. 2 Quelques couples acide-base et leurs valeurs de  $\text{p}K_A$  et  $K_A$  à 25 °C.

## ► Force d'un acide ou d'une base

■ La force d'un acide ou d'une base correspond à sa capacité à réagir avec l'eau.

Plus le  $pK_A$  d'un couple acide-base est grand, moins l'acide réagit avec l'eau, moins l'acide est fort et plus la base conjuguée est forte (FIG. 3). La transformation de certains acides avec l'eau est **quasi-totale** : ce sont des **acides forts**. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont des acides forts.

■ Le  $pK_A$  du couple associé à un acide fort est négatif ou nul.

■ La base conjuguée d'un acide fort n'a pas tendance à capter un proton. On dit que c'est une base indifférente dans l'eau : c'est le cas par exemple des ions chlorure  $Cl^-$  (aq) et des ions nitrate  $NO_3^-$  (aq).

La transformation de certaines bases avec l'eau est **quasi-totale** : ce sont des **bases fortes**. L'hydroxyde de sodium appelé soude est une base forte.

■ Le  $pK_A$  du couple associé à une base forte est supérieur ou égal à  $pK_e$ . L'acide conjugué d'une base forte ne réagit pas avec l'eau.

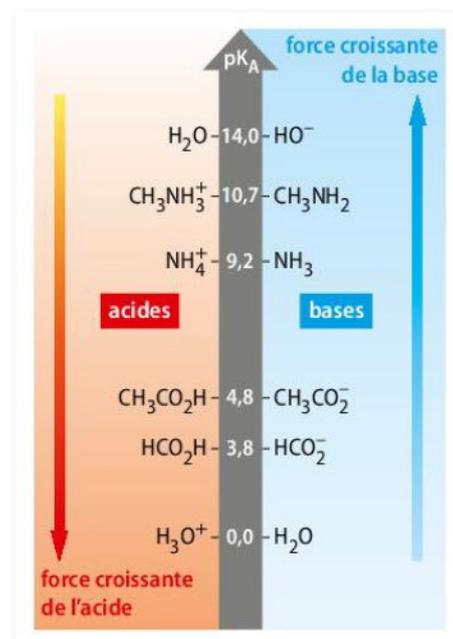


FIG. 3 Force des acides et bases selon leur  $pK_A$  à 25 °C.

## 2 Solutions d'acide ou de base

■ Une solution aqueuse d'acide ou de base de concentration donnée n'a pas le même pH selon la force de l'acide ou de la base considéré. Dans le cas d'un acide, la connaissance de la valeur du  $pK_A$  du couple et de la concentration en acide apporté permet de prévoir la composition finale de la solution aqueuse.

### ► Solution aqueuse d'acide fort

■ Dans une solution aqueuse de volume  $V$ , la transformation d'un acide fort AH de concentration apportée  $c$  avec l'eau est quasi-totale, ce qui permet d'établir le tableau d'avancement suivant :

État du système	Avancement	AH (aq)	+	H <sub>2</sub> O (ℓ)	→	A <sup>-</sup> (aq)	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)
initial	0	$c \cdot V$		excès		0		0
en cours	$x$	$c \cdot V - x$		excès		$x$		$x$
final	$x_{\max}$	$c \cdot V - x_{\max} = 0$		excès		$x_{\max} = c \cdot V$		$x_{\max} = c \cdot V$

À l'état final, on a donc :

$$[AH(aq)]_f = 0 \text{ et } [A^-(aq)]_f = [H_3O^+(aq)]_f = c.$$

Le **pH** d'une solution aqueuse d'**acide fort** de concentration en quantité de matière d'acide apporté  $c$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) vaut :

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

#### EXEMPLE

Dans de l'acide chlorhydrique ( $H_3O^+(aq)$ ,  $Cl^-(aq)$ ), à la concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on a :  $[Cl^-(aq)]_f = [H_3O^+(aq)]_f = c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{pH} = -\log [H_3O^+(aq)]_f = -\log (1,0 \times 10^{-2})$ , soit  $\text{pH} = 2,0$ .

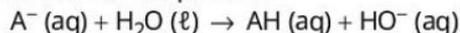
■ La relation  $\text{pH} = -\log c$  correspond au cas limite où la transformation de l'acide avec l'eau est totale. Si la mesure expérimentale du pH ne vérifie pas cette égalité, alors cette transformation n'est pas totale, l'acide considéré est faible.

#### RAPPELS

► Sur les flacons des solutions sont notées les concentrations en soluté apporté. Elles indiquent les espèces chimiques utilisées pour préparer la solution, mais pas nécessairement celles effectivement présentes dans la solution.

## ► Solution aqueuse de base forte

■ Dans une solution aqueuse de volume  $V$ , la transformation d'une base forte  $A^-$  de concentration en quantité de matière apportée  $c$  avec l'eau est quasi-totale selon la réaction d'équation :



À l'état final, on a donc :  $[A^-(aq)]_f = 0$  et  $[AH(aq)]_f = [HO^-(aq)]_f = c$ .

Le produit ionique de l'eau permet de calculer  $[H_3O^+(aq)]_f = \frac{K_e}{[HO^-(aq)]_f}$   
 $= \frac{K_e}{c}$  et d'en déduire le  $pH = -\log \frac{K_e}{c} = -\log K_e + \log c = pK_e + \log c$ .

Le **pH** d'une solution aqueuse de **base forte** de concentration en quantité de matière de base apportée  $c$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) vaut :  **$pH = pK_e + \log c$**

### EXEMPLE

À 25 °C, dans de la soude ( $Na^+(aq)$ ,  $HO^-(aq)$ ) (FIG. 4), à la concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on a :  $[Na^+(aq)]_f = [HO^-(aq)]_f = c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
 Son pH vaut :  $pH = pK_e + \log c = 14 + \log(10^{-2}) = 14 - 2$ , soit  $pH = 12$ .

■ La relation  **$pH = pK_e + \log c$**  correspond au cas limite où la transformation de la base avec l'eau est totale. Si la mesure expérimentale du pH ne vérifie pas cette égalité, alors cette transformation n'est pas totale, la base considérée est faible.



FIG. 4 Ce déboucheur de canalisations est une solution aqueuse de base forte (soude).

## ► Solution aqueuse d'acide faible

■ Dans une solution aqueuse de volume  $V$ , la transformation d'un acide faible  $AH$  de concentration apportée  $c$  avec l'eau est modélisée par l'équilibre suivant :

État du système	Avancement	$AH(aq)$	+	$H_2O(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$A^-(aq)$	+	$H_3O^+(aq)$
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		$x_f$		$x_f$

■ L'avancement maximal est  $x_{\max} = c \cdot V$ , donc  $c = \frac{x_{\max}}{V}$ .

Le taux d'avancement final est  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ , donc  $x_f = x_{\max} \cdot \tau$ .

La concentration effective de chacune des espèces présentes est :

$$[A^-(aq)]_f = [H_3O^+(aq)]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{x_{\max} \cdot \tau}{V} = c \cdot \tau ;$$

$$[AH(aq)]_f = \frac{c \cdot V - x_f}{V} = \frac{x_{\max} - x_{\max} \cdot \tau}{V} = \frac{x_{\max} \cdot (1 - \tau)}{V} = c \cdot (1 - \tau).$$

La constante d'acidité  $K_A$  du couple s'écrit donc  $K_A = \frac{(c \cdot \tau)^2}{c \cdot (1 - \tau)}$ .

On en déduit l'équation du second degré suivante :

$$c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$$

dont la résolution permet de calculer le taux d'avancement final (FIG. 5) et de prévoir la composition de la solution à l'équilibre.

### EXEMPLE

La composition d'une solution aqueuse de concentration en acide éthanoïque  $CH_3CO_2H(aq)$  apportée  $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est :

$$[CH_3CO_2^-(aq)]_f = [H_3O^+(aq)]_f = c \cdot \tau = 1,0 \times 10^{-3} \times 0,118 = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[CH_3CO_2H(aq)]_f = c \cdot (1 - \tau) = 1,0 \times 10^{-3} \times (1 - 0,118) = 8,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## UN PONT VERS LES MATHS

### Résolution d'équation

• Résolvons l'équation du second degré :

$$c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$$

• Pour cela, déterminons l'expression du discriminant  $\Delta$  :

$$\Delta = K_A^2 + 4 K_A \cdot c$$

Si  $\Delta > 0$ , il y a deux solutions :

$$\frac{-K_A - \sqrt{\Delta}}{2c} \quad \text{ou} \quad \frac{-K_A + \sqrt{\Delta}}{2c}$$

Le taux d'avancement final étant positif, on retient :

$$\tau = \frac{-K_A + \sqrt{\Delta}}{2c}$$

► Fiche MATHS p. 534

Pour une solution de concentration donnée en acide faible apporté, **plus la valeur de  $K_A$  du couple acide-base est grande, moins cet acide est faible**, plus le taux d'avancement final de la transformation avec l'eau est grand (FIG. 5).

## ► Solution tampon

Une **solution tampon** est une solution dont le **pH varie peu** par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, et par dilution modérée.

### EXEMPLE

Soit A une solution aqueuse équimolaire d'acide éthanoïque et d'ions éthanoate à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , B une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et C une solution de chlorure de sodium. Les valeurs obtenues après ajout d'une faible quantité d'acide ou par dilution modérée montrent que seule la solution A est une solution tampon (FIG. 6).

■ Les solutions tampons permettent de contrôler la valeur du pH, par exemple lors de l'étalonnage d'un pH-mètre.

Acide faible	$K_A$	Taux d'avancement final $\tau$ (en %)
$\text{HCO}_2\text{H}$	$1,58 \times 10^{-4}$	32,7
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$1,58 \times 10^{-5}$	11,8
$\text{NH}_4^+$	$6,31 \times 10^{-10}$	0,08

FIG. 5 Taux d'avancement final de la transformation de quelques acides de concentration  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec l'eau à  $25^\circ\text{C}$ .

	pH <sub>0</sub>	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>
A	4,8	4,7	4,8
B	13,0	12,9	12,0
C	6,5	2	6,5

FIG. 6 Valeurs de pH des solutions A, B et C.

- pH<sub>0</sub> : valeur initiale.
- pH<sub>1</sub> : après ajout d'une petite quantité d'acide chlorhydrique.
- pH<sub>2</sub> : après dilution modérée.

## 3 Diagrammes d'un couple

■ L'expression de la constante d'acidité d'un couple acide-base permet d'exprimer le pH en fonction du  $pK_A$  du couple :

$$-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{A}^-(\text{aq})]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_f}{[\text{AH}(\text{aq})]_f}\right)$$

$$-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{A}^-(\text{aq})]_f}{[\text{AH}(\text{aq})]_f}\right) - \log[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_f$$

$$pK_A = -\log\left(\frac{[\text{A}^-(\text{aq})]_f}{[\text{AH}(\text{aq})]_f}\right) + \text{pH} \text{ soit } \text{pH} = pK_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-(\text{aq})]_f}{[\text{AH}(\text{aq})]_f}\right)$$

Le  $pK_A$  d'un couple  $\text{AH}(\text{aq}) / \text{A}^-(\text{aq})$  est lié au pH de la solution par la relation :

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

## ► Diagramme de prédominance

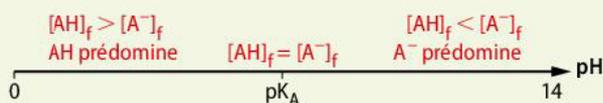
■ L'espèce X prédomine sur l'espèce Y si  $[X] > [Y]$ .

Si l'acide prédomine sur sa base conjuguée,  $\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} < 1$ , donc  $\log\left(\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f}\right) < 0$ .

De la relation  $\text{pH} = pK_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f}\right)$ , on déduit que  $\text{pH} < pK_A$ .

La forme acide prédomine donc lorsque le pH est inférieur au  $pK_A$  du couple.

Le **diagramme de prédominance** d'un couple acide-base (FIG. 7) est un axe de pH sur lequel apparaissent la valeur du  $pK_A$  du couple et les domaines où les espèces conjuguées prédominent.



## UN PONT VERS LES MATHS

### Propriétés de la fonction log

- Si  $B = D \times E$ , alors :  
 $\log B = \log(D \times E)$
- $\log(D \times E) = \log D + \log E$

→ Fiche **MATHS** p. 532

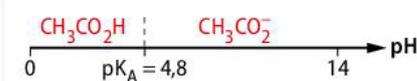


FIG. 7 Diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

## ► Diagramme de distribution

Le **diagramme de distribution** (FIG. 8) qui représente les pourcentages d'un acide et de sa base conjuguée en fonction de la valeur du pH, permet de connaître la composition d'une solution.

■ Lorsque acide et base conjuguée sont en proportions égales (50 %), le pH est égal au  $pK_A$  du couple.

## ► Cas des indicateurs colorés

Un **indicateur coloré** est une solution contenant un couple dont l'acide et la base conjuguée ont des teintes différentes. Sa **zone de virage** correspond à l'intervalle de pH dans lequel il passe d'une teinte à l'autre (FIG. 9).



Un indicateur coloré peut être utilisé pour déterminer l'équivalence d'un titrage acide-base si **le pH à l'équivalence se situe dans sa zone de virage** (FIG. 10).

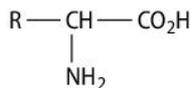
### EXEMPLE

Le pH à l'équivalence lors du titrage de la soude par l'acide chlorhydrique vaut 7,0. L'indicateur coloré adapté est le bleu de bromothymol (BBT), la solution titrée est bleue avant l'équivalence et jaune après l'équivalence.

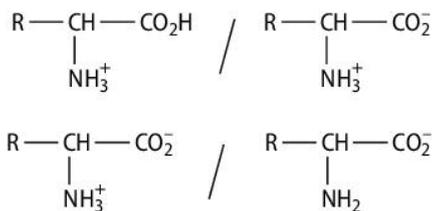
## ► Cas des acides alpha-aminés

■ Les acides alpha-aminés sont des molécules organiques qui constituent les protéines. Elles comportent, sur un même atome de carbone, un groupe

carboxyle  $\text{—C(=O)OH}$  responsable de leur caractère acide et un groupe amine  $\text{—NH}_2$  responsable de leur caractère basique, R étant une chaîne carbonée :



■ Un acide alpha-aminé appartient donc à au moins deux couples acide-base auxquels on associe respectivement les grandeurs  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$  :



avec  $pK_{A1} < pK_{A2}$ .

■ Le diagramme de prédominance suivant montre que la forme  $\text{R—CH—CO}_2^-$  n'est jamais prédominante quelle que soit la valeur du pH.

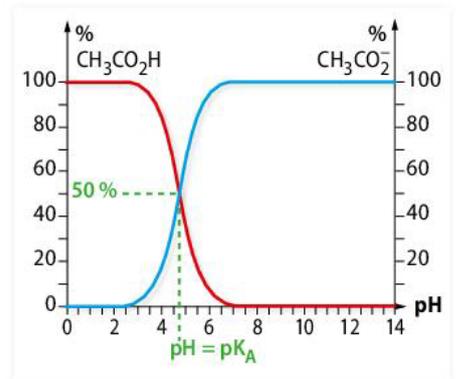
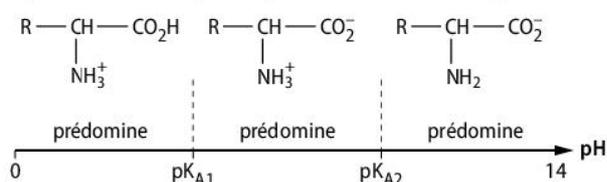


FIG. 8 Diagramme de distribution du couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

Nom	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Thymolphthaleïne	incolore	9,3 – 10,5	bleu

FIG. 9 Zone de virage de quelques indicateurs colorés.

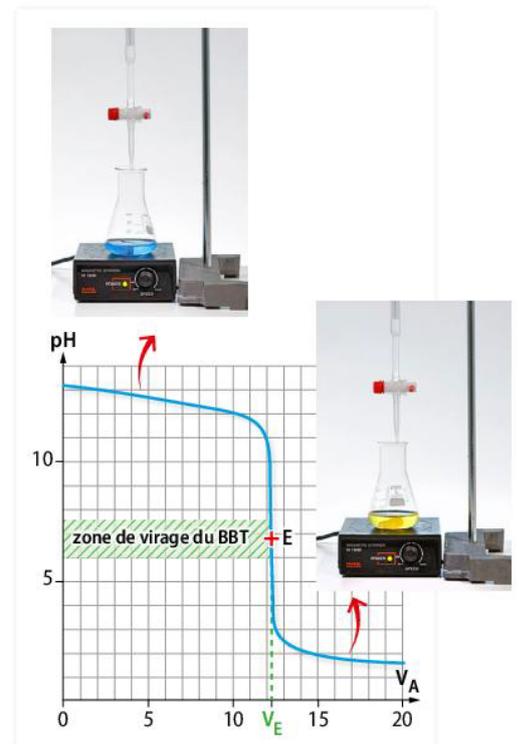
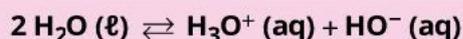


FIG. 10 Titration de la soude par l'acide chlorhydrique en présence de bleu de bromothymol (BBT).

### 1 Réaction avec l'eau

#### Équation de l'autoprotolyse de l'eau :



#### Produit ionique de l'eau $K_e$ :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f \cdot [\text{HO}^- (\text{aq})]_f$$

#### Constante d'acidité $K_A$ :

Soit l'équation  $\text{AH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) \rightleftharpoons \text{A}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

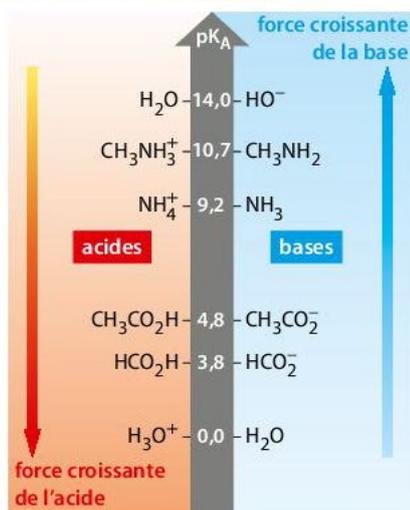
alors :

$$K_A = \frac{[\text{A}^- (\text{aq})]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f}{[\text{AH} (\text{aq})]_f}$$

#### Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau :

- si équilibre chimique → acide faible ou base faible
- si la réaction est totale → acide fort ou base forte

#### Force des acides et des bases :



### 2 Solutions d'acide ou de base

#### Solution d'acide

forte

si  $\text{pH} = -\log c$

$$[\text{AH} (\text{aq})]_f = c$$

$$[\text{A}^- (\text{aq})]_f = [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f = c$$

$c$  est la concentration en quantité de matière d'acide apporté

faible

si  $\text{pH} \neq -\log c$

composition donnée

par la résolution de l'équation

$$c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$$

#### Solution de base

forte

si  $\text{pH} = \text{pK}_e + \log c$

faible

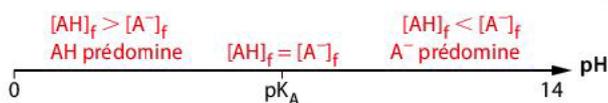
si  $\text{pH} \neq \text{pK}_e + \log c$

#### Solution tampon

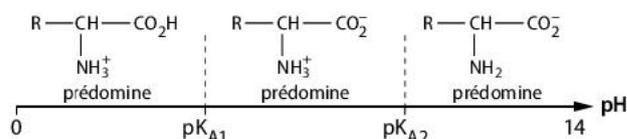
Son pH varie peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, et par dilution modérée.

### 3 Diagrammes d'un couple

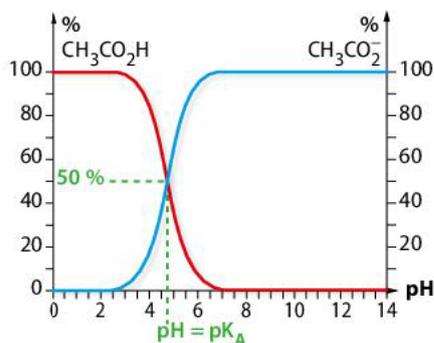
#### Diagramme de prédominance



Application aux acides alpha-aminés



#### Diagramme de distribution



Application aux indicateurs colorés

