

Thème : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.
 Cours 12 : Comparer la force relative des acides et des bases
 (version élèves)

B.O. 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, cas limite des acides forts et des bases fortes dans l'eau.
 Solutions courantes d'acides et de bases.
 Diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide base ; espèce prédominante, cas des indicateurs colorés et des acides alpha-aminés.
 Solution tampon.

I. Autoprotolyse de l'eau.

1. pH de l'eau pure.
 A 25°C pH = 7 alors $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
2. Autoprotolyse de l'eau.
 $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ A l'équilibre $[H_3O^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Question : La réaction d'autoprotolyse de l'eau est-elle avancée (totale) ?

- calculez x_f
- calculez la quantité (en mol) d'eau contenue dans 1 L. On prendra un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'eau pure.
- Etablissez un tableau d'évolution du système
- Calculez x_{max}
- En déduisez la valeur de τ

Conclusion : la réaction d'autoprotolyse de l'eau est

Données : Masse molaire de l'eau $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ Masse volumique de l'eau $\rho = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$

	2 H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	HO ⁻
Etat initial				
Etat intermédiaire				
Etat final				

3. Produit ionique de l'eau K_e .

La réaction $2 H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ est en équilibre dynamique

On peut donc écrire que $K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 1,0 \times 10^{-7} \times 1,0 \times 10^{-7} = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C.

K_e est appelé produit ionique de l'eau

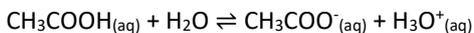
Autre notation : $pK_e = -\log K_e$ $pK_e = 14$ à 25°C On notera que K_e dépend de la température.
 Quand la température augmente, K_e augmente alors le pK_e diminue.

En effet, une élévation de température favorise la dissociation des molécules d'eau. La quantité d'ions H_3O^+ et HO^- est ainsi plus importante, donc K_e augmente.

II. Constante d'acidité K_A et pK_A .

1. Définition.

La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction **d'un acide avec l'eau.**



L'eau étant le solvant de cette réaction, n'intervient pas dans l'expression de la constante d'acidité :

$$K_A = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c^0}}{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}{c^0}} = \frac{[\text{A}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq} \cdot c^0}$$

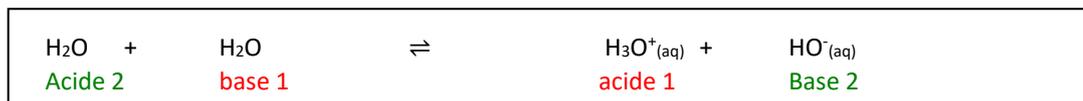
La constante d'acidité est une grandeur sans dimension.

avec $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$ On note $\text{p}K_A = -\log K_A$ ou encore $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$

Exemples : à 25 °C le $\text{p}K_A$ du couple acide éthanoïque / ion éthanoate est $\text{p}K_A = 4,7$ alors $K_A = 10^{-4,7} = 2,0 \times 10^{-5}$

à 25 °C la constante d'acidité du couple acide benzoïque / ion benzoate est $K_A = 6,5 \times 10^{-7}$ alors $\text{p}K_A = 6,2$

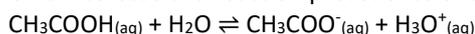
2. Cas particuliers des couples de l'eau.



Couple 1 : $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_2\text{O}$	Couple 2 : $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-_{(aq)}$
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$ $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{aq}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{aq}} = 1$ <p style="text-align: center;">$\text{p}K_A = 0$</p>	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$ $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot [\text{HO}^-]_{eq} = 1,0 \times 10^{-14}$ <p style="text-align: center;">$\text{p}K_A = 14$</p>

1. Relation entre le taux d'avancement final $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ et la constante d'acidité K_A et détermination de τ par résolution d'une équation du second degré.

On s'intéresse à la réaction précédente entre l'acide éthanoïque (acide faible) et l'eau :



On a écrit que la constante d'acidité pouvait s'écrire $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$

De plus, le taux d'avancement final s'écrit $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

Or x_f correspond à la quantité d'ion $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ formé lors de cette réaction (qui n'est pas totale).

On a donc $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot V$ étant le volume du mélange réactionnel

De plus x_{max} est la quantité maximale pouvant être formée à partir de la concentration c en acide apporté

On a donc $x_{max} = c \cdot V$

On rappelle que la conservation de la matière s'écrit dans ce cas : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} = c$

A partir de ces différentes expressions, montrer que l'on peut écrire $c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$

Question : Résoudre cette équation sachant que $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $K_A = 1,78 \times 10^{-5}$

Etapes de résolution :

Etape 1 : à partir de l'expression de τ , montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = c \cdot \tau$

Etape 2 : à partir de l'expression de la constante d'acidité $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$ montrer que $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$

Etape 3 : à partir des deux expressions précédentes, établir l'équation $c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$

Etape 4 : Résoudre l'équation du second degré afin de trouver la valeur du taux d'avancement final τ .

avec $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $K_A = 2,0 \times 10^{-5}$

Conclure : la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est-elle totale ou limitée ?

2. Comparaison du comportement en solution à concentration identique, des acides entre-eux et des bases entre-elles.

2.1. Cas des acides. Cette partie est étudiée lors des TP.

Question : A partir des données fournies dans le tableau suivant, formuler une hypothèse quant au comportement des acides étudiés en solution. Quel est l'acide faible qui se dissocie le plus dans l'eau ? Quel est l'acide qui se dissocie totalement ?

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

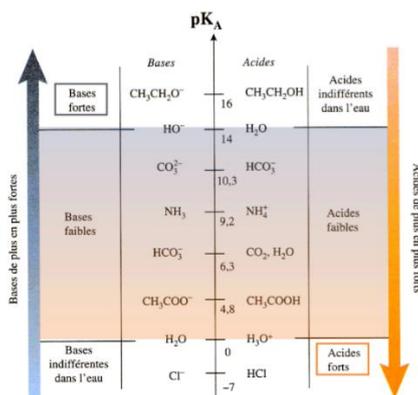
3.2. Cas des bases.

Question : A partir des données fournies dans le tableau suivant, formuler une hypothèse quant au comportement des bases étudiées en solution. Quel est la base qui réagit le plus avec l'eau ?

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

3.4. Echelle de pK_A

Dans l'eau, l'échelle de pK_A s'étend de 0 à 14. Toutefois certains acides et bases ont des pK_A hors de cet intervalle de valeurs.



Acide	Nom de l'acide	Base	Nom de la base	pK_A
H ₃ O ⁺	Ion oxonium	H ₂ O	Eau	0
HCO ₂ H	Acide méthanoïque	HCO ₂ ⁻	Ion méthanoïque	3,75
CH ₃ COOH	Acide éthanoïque	CH ₃ COO ⁻	Ion éthanoïque	4,7
H ₂ CO ₃	Acide carbonique	HCO ₃ ⁻	Ion hydrogénocarbonate	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 ₂ O	eau	HO ⁻	Ion hydroxyde	14

III. Diagrammes de prédominance et de distribution d'espèces chimiques acide et basiques en solution.

1. Définition de la prédominance.

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

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⁻.

$$K_A = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}} \quad \text{alors} \quad \log K_A = \log \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

$$\log K_A = \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}} + \log [H_3O^+]_{\text{eq}} \quad \text{avec} \quad \log (A \times B) = \log A + \log B$$

$$-\log [H_3O^+]_{\text{eq}} = -\log K_A + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

3. Domaine de prédominance d'un indicateur coloré. Voir le TP correspondant.

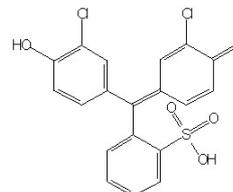
Exemple : le rouge de chlorophénol

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⁻.

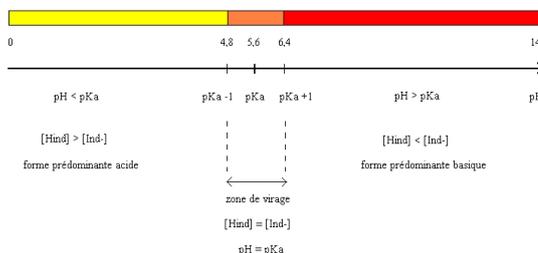
On considère que si l'indicateur coloré se trouve dans une solution dont le pH < pK_A - 1

c'est à dire pH < 4,6, il prend une couleur jaune.

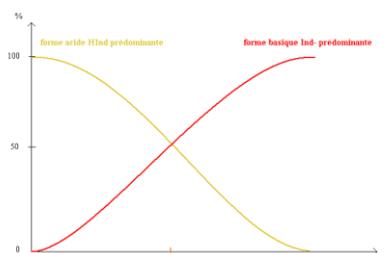
Expérimentalement, il prend la couleur jaune à partir d'une valeur de pH < 4,8.

De même, on considère que s'il se trouve dans une solution dont le pH > pK_A + 1 c'est à dire 6,6, il prend une couleur rouge.

Expérimentalement, il prend la couleur rouge à partir de pH > 6,4.



4. Distribution des espèces acido-basiques du rouge de chlorophénol.

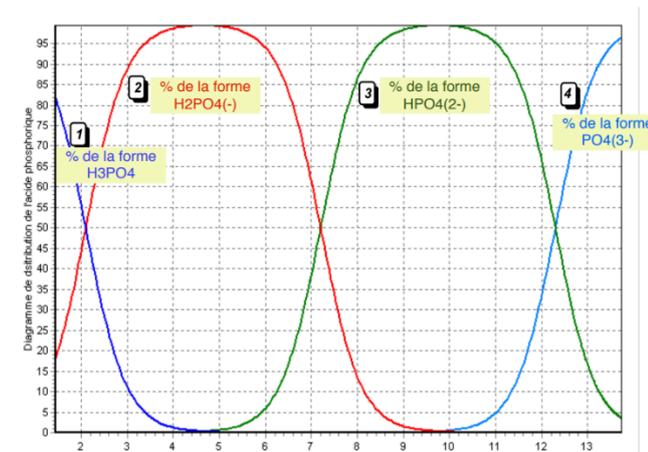


Remarque pour l'étude des titrages dans un prochain cours : Lors d'un titrage d'un acide ou d'une base, on choisira l'indicateur coloré tel que sa zone de virage contienne la valeur du pH à l'équivalence.

Question : Exploiter le diagramme de distribution de l'acide phosphorique suivant 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 : $H_3PO_4 / H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}

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



5. Applications aux acides aminés.

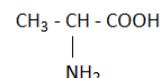
Les acides aminés ont une structure générale du type : $R - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$

Ils sont les éléments constitutifs des protéines.

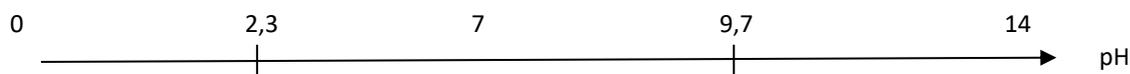
Question : Quelle est la forme prédominante d'un acide aminé (Alanine) en milieu biologique à $pH = 7$?

Données : Formule semi-développée de l'alanine

$pK_A (-NH_3^+ / -NH_2) = 9,7$ à 25°C et $pK_A (-COOH / -COO^-) = 2,3$ à 25°C .



Réponse :



IV. Contrôle du pH, solutions tampons.

Tant l'industrie chimique ou en biologie, maintenir le pH d'une solution lors d'une réaction chimique est important car l'évolution de celle-ci dépend souvent de l'acidité ou de la basicité du milieu réactionnel.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'acide, de base ou lorsqu'on dilue de façon modérée.

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 .

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

Question : On souhaite préparer 100 mL de solution tampon de $pH = 4,7$ avec une solution d'acide éthanoïque de concentration $[CH_3COOH] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution d'éthanoate de sodium $[CH_3COO^-] = [Na^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Proposer un protocole expérimental pour réaliser cette solution.

Programme Python pour tracer le diagramme de prédominance

```

import numpy
import math
from matplotlib.pyplot import *

def pC0(pka,ph):
    return -math.log10((10**(-ph)-10**(-14+ph))*(1+10**(-ph+pka)))
def base(pka,ph):
    return 1.0/(1+10**(-ph+pka))
ph = numpy.arange(0,14,0.1)
n=len(ph)
b=numpy.zeros(n)
a=numpy.zeros(n)
pka=
for k in range(n):
    b[k] = 100*base(pka,ph[k])
    a[k]=100-b[k]
figure(figsize=(10,6))
plot(ph,a,label="AH")
plot(ph,b,label="A-")
xlabel("pH")
ylabel("%")
grid()
legend(loc="upper right")

```

1. Compléter et exécuter le programme fourni pour un couple acide-base de $pK_A = 5$
2. En déduire graphiquement le pourcentage de la forme basique pour un $pH = 2$, puis pour un $pH = 4$, puis pour un $pH = 5$
3. Rappeler la relation entre le pH et le pK_a d'un couple acide-base puis retrouver par un calcul le pourcentage obtenu graphiquement pour un $pH = 5$.