

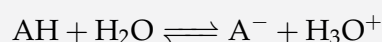
Force des acides et des bases

TERMINALE

1 Constante d'acidité et produit ionique de l'eau

Définition

Pour un couple AH/A^- , la réaction de l'acide avec l'eau



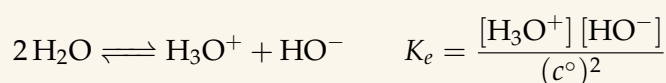
admet une constante d'équilibre appelée **constante d'acidité** K_A :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \times c^\circ} \quad \text{p}K_A = -\log K_A$$

L'eau est le solvant : elle ne figure pas au dénominateur (chapitre 4).

Propriété

Produit ionique de l'eau. L'eau réagit sur elle-même — c'est l'autoprotolyse :



À 25 °C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$, donc $\text{p}K_e = 14,0$ et

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14,0} \quad \text{soit} \quad [\text{HO}^-] = \frac{K_e (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Dans l'eau pure, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$: c'est de là que vient le pH neutre de 7,0 à 25 °C. À une autre température, K_e change et la neutralité ne correspond plus à $\text{pH} = 7$.

Méthode — Déterminer un K_A à partir d'une mesure de pH

Une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ a un pH mesuré de 3,4.

1. Le pH donne la concentration en ion oxonium : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

2. Le tableau d'avancement impose $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$, et l'acide restant vaut :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = c_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \times 10^{-2} - 4,0 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3. On applique la définition :

$$K_A = \frac{(4,0 \times 10^{-4})^2}{9,6 \times 10^{-3}} = 1,6 \times 10^{-5} \quad \text{p}K_A = -\log(1,6 \times 10^{-5}) = 4,8$$

4. Contrôle : la valeur tabulée du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est $\text{p}K_A = 4,75$. ✓

2 Acides forts, bases fortes, acides faibles

Définition

Un acide est **fort** lorsque sa réaction avec l'eau est **quasi-totale** ($\tau \approx 1$) : il n'en reste aucune trace sous forme non dissociée. Sinon il est **faible**. Même définition pour une base.

Propriété

Conséquences immédiates, pour une concentration apportée c_0 :

- acide fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0$, donc $\text{pH} = -\log c_0$;
- base forte : $[\text{HO}^-] = c_0$, donc $\text{pH} = 14,0 + \log c_0$;
- acide faible : $[\text{H}_3\text{O}^+] < c_0$, donc $\text{pH} > -\log c_0$.

Solutions courantes à connaître — acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) et acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$) sont des *acides forts* : on les écrit directement sous forme d'ions. L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ est un *acide faible*. La soude ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{HO}^-(\text{aq})$) est une *base forte*, l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ une *base faible*.

Reconnaître un acide fort d'un acide faible

On mesure le pH de deux solutions de *même* concentration apportée $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$:

Solution	pH mesuré	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol/L)	τ
acide chlorhydrique	2,0	$1,0 \times 10^{-2}$	1,0
acide éthanoïque	3,4	$4,0 \times 10^{-4}$	0,040

Le premier a tout donné, le second seulement 4 % : à concentration égale, **le pH le plus bas signale l'acide le plus fort**.

Méthode — Prévoir la composition d'une solution d'acide faible

Acide éthanoïque, $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_A = 1,6 \times 10^{-5}$. On cherche $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ sans mesure de pH.

1. On pose $x = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$; alors $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = x$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = c_0 - x$.
2. On reporte dans l'expression de K_A :

$$K_A = \frac{x^2}{c_0 - x} \quad \Longleftrightarrow \quad x^2 + K_A x - K_A c_0 = 0$$

3. On résout cette équation du second degré, en ne gardant que la racine positive :

$$\Delta = K_A^2 + 4K_A c_0 = 6,4 \times 10^{-7} \quad x = \frac{-1,6 \times 10^{-5} + 8,0 \times 10^{-4}}{2} = 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

4. On en déduit le pH et le taux d'avancement final :

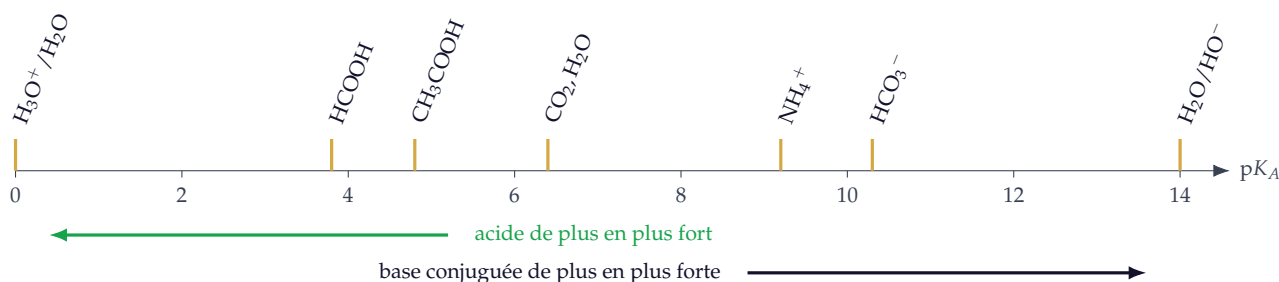
$$\text{pH} = -\log(3,9 \times 10^{-4}) = 3,41 \quad \tau = \frac{3,9 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 3,9 \%$$

5. Le pH prévu (3,41) coïncide avec le pH mesuré (3,4). ✓ Un programme Python qui balaie les valeurs de c_0 donnerait la courbe $\tau(c_0)$: τ augmente quand on dilue.

3 Comparer la force des acides et des bases

Propriété

Plus K_A est **grand** — donc plus pK_A est **petit** — plus l'acide est **fort**. La comparaison s'inverse pour les bases : à pK_A élevé correspond une base conjuguée forte.



Les couples de l'eau encadrent l'échelle : $pK_A = 0$ pour H_3O^+/H_2O et $pK_A = 14$ pour H_2O/HO^- . Un acide dont le pK_A serait négatif réagirait totalement avec l'eau : c'est exactement la définition d'un **acide fort**. Dans l'eau, on ne peut donc pas distinguer deux acides forts entre eux — c'est l'*effet nivelant* du solvant.

4 Diagrammes de prédominance et de distribution

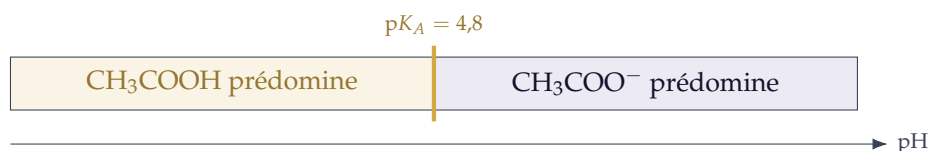
Propriété

En prenant le logarithme de la définition de K_A :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

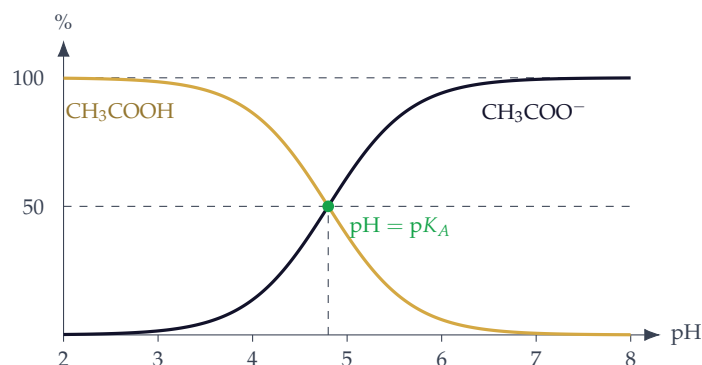
On en déduit immédiatement :

- $pH < pK_A$: l'**acide** AH prédomine ;
- $pH = pK_A$: $[AH] = [A^-]$;
- $pH > pK_A$: la **base** A^- prédomine.



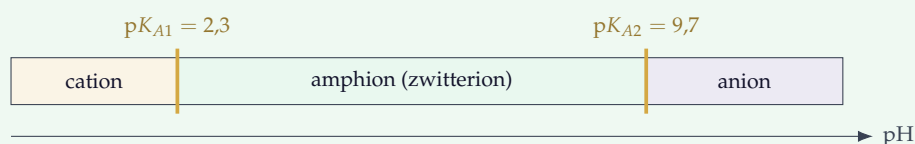
Définition

Le **diagramme de distribution** donne, pour chaque pH, le *pourcentage* de chaque espèce du couple. Les deux courbes se croisent à 50 %, exactement pour $pH = pK_A$.



Méthode — Exploiter un diagramme : les acides α -aminés

L'alanine possède *deux* couples acide-base : le groupe carboxyle ($\text{pK}_{A1} = 2,3$) et le groupe ammonium ($\text{pK}_{A2} = 9,7$). Elle existe donc sous trois formes.



Question : quelle forme prédomine dans le sang, à $\text{pH} = 7,4$?

On situe 7,4 sur l'axe : il est compris entre 2,3 et 9,7. Le groupe carboxyle est donc déprotoné ($-\text{COO}^-$) tandis que le groupe amine est protoné ($-\text{NH}_3^+$). C'est l'**amphion**, globalement neutre mais porteur de deux charges opposées.

5 Indicateurs colorés et solutions tampon

Propriété

Un **indicateur coloré** est un couple HIn/In^- dont les deux formes n'ont pas la même couleur. Il change de teinte sur une **zone de virage**, d'environ deux unités de pH autour de son pK_A .

Indicateur	Zone de virage	Forme acide	Forme basique
Hélianthine	3,1 – 4,4	rouge	jaune
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6	jaune	bleu
Phénolphthaléine	8,2 – 10,0	incolore	rose

Méthode — Choisir un indicateur pour un titrage

Au chapitre 3, le titrage d'un acide fort par une base forte présentait un saut de pH allant de 4,5 à 9,5 pour $V_E = 12,5 \text{ mL}$.

Règle : la zone de virage doit être **entièrement contenue dans le saut de pH**. Le changement de couleur se produit alors pour une seule goutte de titrant, au voisinage immédiat de l'équivalence.

- Hélianthine (3,1–4,4) : virage *avant* le saut, donc avant l'équivalence. **À rejeter.**
- Bleu de bromothymol (6,0–7,6) : entièrement dans le saut. **Convient.**
- Phénolphthaléine (8,2–10,0) : dépasse légèrement le saut vers le haut, mais reste utilisable en pratique.

Définition

Une **solution tampon** contient un acide faible *et* sa base conjuguée en quantités comparables. Son pH est alors voisin du pK_A du couple.

Propriété

Propriétés d'une solution tampon — son pH varie très peu :

- par ajout modéré d'un acide (la base conjuguée le neutralise) ;
- par ajout modéré d'une base (l'acide la neutralise) ;
- par dilution modérée (le rapport $[A^-]/[AH]$ est inchangé).

Le sang est une solution tampon fondée sur le couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ ($pK_A = 6,4$) : c'est ce qui maintient son pH à 7,40 malgré les acides produits par les muscles (chapitre 1).

À retenir

- $K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] c^o}$ et $pK_A = -\log K_A$; $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ donc $pH + pOH = 14,0$ à $25^\circ C$.
- Acide **fort** : $\tau \approx 1$ et $pH = -\log c_0$. Base **forte** : $pH = 14,0 + \log c_0$.
- Acide **faible** : résoudre $x^2 + K_A x - K_A c_0 = 0$ pour obtenir $[H_3O^+]_f$.
- **Plus pK_A est petit, plus l'acide est fort** — et plus sa base conjuguée est faible.
- $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$: l'acide prédomine si $pH < pK_A$.
- **Indicateur coloré** : sa zone de virage doit être contenue dans le saut de pH du titrage.
- **Piège** : à concentration *égale*, c'est le pH le plus bas qui signale l'acide le plus fort — jamais la concentration.