

**Les compétences à acquérir...**

- Constante d'acidité  $K_A$  d'un couple acide-base, produit ionique de l'eau  $K_e$ .
- Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.
- 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.

- Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base.
- Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution.
- Citer les propriétés d'une solution tampon.

**I-Réaction d'un acide HA avec l'eau:****1- Méthode pour déterminer le pH d'une solution obtenue par l'action d'un acide HA sur l'eau :**

Equation de la réaction d'un acide HA de concentration apportée  $C = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L et de volume  $V = 1,0$  L sur l'eau

	Formule	Couples acide / base	Demi- Equation acido-basique
l'acide	HA	HA / A <sup>-</sup>	HA = A <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>
la base	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O + H <sup>+</sup> = H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Equation bilan de la réaction :			HA + H <sub>2</sub> O ⇌ A <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>

Tableau d'avancement dans le cas d'une réaction non totale

Equation chimique		.HA + H <sub>2</sub> O ⇌ .A <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>			
Etat initial	x = 0	n <sup>i</sup> (HA)	Solvant en excès	0	0
Etat intermédiaire	x	n(HA) = n <sup>i</sup> (HA) - x		x	x
Etat final	x = x <sub>f</sub>	n <sup>f</sup> (HA) = n <sup>i</sup> (HA) - x <sub>f</sub>		n <sup>f</sup> (A <sup>-</sup> ) = x <sub>f</sub>	n <sup>f</sup> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) = x <sub>f</sub>

Dans le cas d'une réaction non totale, on définit, comme dans le chapitre précédent, une constante de réaction que l'on appellera, dans ce type de réaction, **constante d'acidité** et que l'on notera  $K_A$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} \text{ avec } \begin{cases} [H_3O^+]_{eq} = \frac{n_{H_3O^+}^f}{V} = \frac{x_f}{V} = [A^-]_f = 10^{-pH} \\ [HA]_{eq} = \frac{n_{HA}^f}{V} = \frac{n_{HA}^i - x_f}{V} = \frac{n_{HA}^i}{V} - \frac{x_f}{V} = C - 10^{-pH} \end{cases}$$

donc

Posons X =

Modifions cette équation de façon à obtenir un polynôme du second degré avec X

$$K_a = \frac{(10^{-pH})^2}{C - 10^{-pH}} \Rightarrow K_a = \frac{X^2}{C - X} \Rightarrow \begin{cases} X^2 = K_a(C - X) \\ \Rightarrow X^2 = K_a C - K_a X \\ \Rightarrow X^2 + K_a X - K_a C = 0 \end{cases}$$

Ainsi, connaissant la constante d'acidité  $K_a$  d'un acide, il est possible de déterminer le pH de la solution ainsi que son taux d'avancement  $\tau$

$$\Delta = K_a^2 + 4K_a C = 0 \Rightarrow \begin{cases} X_1 = \frac{-K_a - \sqrt{\Delta}}{2} < 0 \\ X_2 = \frac{-K_a + \sqrt{\Delta}}{2} \end{cases}$$

### 2- Etude de 3 acides réagissant avec l'eau:

- La constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  est  $K_{a1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$
- La constante d'acidité du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  est  $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-10}$
- L'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  est un acide dont la réaction avec l'eau est totale.

#### $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$



Calcul du  $\text{pH}_1$  à l'équilibre

$$\Delta = (1,6 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 1,6 \cdot 10^{-5} \times 1,0 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta = 6,4 \cdot 10^{-7}$$

$$X = \frac{-1,6 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{6,4 \cdot 10^{-7}}}{2} = 3,9 \cdot 10^{-4}$$

$$X = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow \text{pH} = -\log X$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(3,9 \cdot 10^{-4}) = 3,4$$

Calcul du taux d'avancement  $\tau_1$

Si la réaction est totale

$$m_{\text{HA}}^f = m_{\text{HA}}^i - \alpha_{\text{max}} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha_{\text{max}} = m_{\text{HA}}^i = [\text{HA}]_i \times V$$

de plus

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\alpha_f}{V} = 10^{-\text{pH}_1}$$

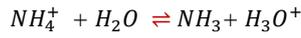
$$\Rightarrow \alpha_f = V \times 10^{-\text{pH}_1}$$

$$\text{donc } \tau_2 = \frac{\alpha_f}{\alpha_{\text{max}}} = \frac{V \times 10^{-\text{pH}_1}}{C \times V}$$

$$\Rightarrow \tau_1 = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,040$$

$$\Rightarrow \tau_1 = 4,0\%$$

#### $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$



Calcul du  $\text{pH}_2$  à l'équilibre

$$\Delta = (6,3 \cdot 10^{-10})^2 + 4 \times 6,3 \cdot 10^{-10} \times 1,0 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

$$X = \frac{-6,3 \cdot 10^{-10} \pm \sqrt{2,5 \cdot 10^{-11}}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

$$X = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow \text{pH} = -\log X$$

$$\text{pH} = -\log X = -\log(2,5 \cdot 10^{-6})$$

$$\text{pH} = 5,6$$

Calcul du taux d'avancement  $\tau_2$

Si la réaction est totale

$$m_{\text{HA}}^f = m_{\text{HA}}^i - \alpha_{\text{max}} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha_{\text{max}} = m_{\text{HA}}^i = [\text{HA}]_i \times V$$

de plus

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\alpha_f}{V} = 10^{-\text{pH}_2}$$

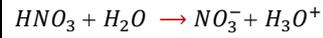
$$\Rightarrow \alpha_f = V \times 10^{-\text{pH}_2}$$

$$\text{donc } \tau_2 = \frac{\alpha_f}{\alpha_{\text{max}}} = \frac{V \times 10^{-\text{pH}_2}}{C \times V}$$

$$\Rightarrow \tau_2 = \frac{10^{-5,6}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$$

$$= 0,025\%$$

#### $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$



Calcul du  $\text{pH}_3$  après réaction

la réaction est totale

$$m_{\text{HA}}^f = m_{\text{HA}}^i - \alpha_{\text{max}} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha_{\text{max}} = m_{\text{HA}}^i = [\text{HA}]_i \times V = C \times V$$

Or  $m_{\text{H}_3\text{O}^+}^f = \alpha_{\text{max}}$

$$\text{De plus } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}^f}{V} = \frac{\alpha_{\text{max}}}{V} = 10^{-\text{pH}_3}$$

$$\Rightarrow \text{pH}_3 = -\log \frac{C \times V}{V} = -\log C = -\log(1,0 \cdot 10^{-2})$$

$$\Rightarrow \text{pH}_3 = 2$$

Calcul du taux d'avancement  $\tau_3$

$$\tau_3 = \frac{\alpha_f}{\alpha_{\text{max}}} = \frac{\alpha_{\text{max}}}{\alpha_{\text{max}}} = 1$$

$$\Rightarrow \tau_3 = 100\%$$

### 3-Conclusions :

..... Pour  $K_{a1} > K_{a2}$  on obtient  $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$  et  $\tau_1 > \tau_2$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## II- Force d'un acide ou d'une base

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

### 1- Acide fort, base forte et acide faible, base faible :

#### a- Acides forts ou faibles

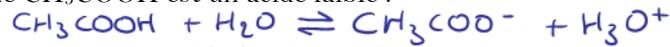
Un **acide est fort** si sa réaction avec l'eau est *totale* :  $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$

Le taux d'avancement  $\tau = 1$

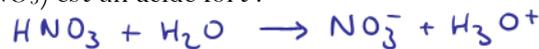
HA est un **acide faible** si sa réaction avec l'eau conduit à un *équilibre* :  $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$

Le taux d'avancement  $\tau < 1$

Exemples : l'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  est un acide faible :



l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) est un acide fort :



#### b- Bases fortes ou faibles

Une **base A<sup>-</sup> est faible** si sa réaction avec l'eau conduit à un *équilibre* :  $A^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HA_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$

Une **base est forte** si sa réaction avec l'eau est *totale* :  $A^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HA_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$

Exemples : l'ion chlorate ( $ClO_3^{-}$ ) est une base faible car sa réaction avec l'eau n'est pas totale.



l'ion méthylate ( $CH_3O^{-}$ ) est une base forte car sa réaction avec l'eau est totale.



### 2- Force d'un acide et constante d'acidité Ka :

Dans le cas d'un acide faible, la réaction de celui-ci avec l'eau conduit à un équilibre :



Dans ce cas, la constante d'équilibre est appelée *constante d'acidité*.....

$$K_a = \frac{[A^{-}]_{eq} \times [H_3O^{+}]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

On définit le pKa tel que :

$$pK_a = -\log K_a$$

$$\text{ou } K_a = 10^{-pK_a}$$

#### Remarques :

- Expression de Ka :

$$K_a = \frac{a_{A^{-}} \times a_{H_3O^{+}}}{a_{HA}} = \frac{\frac{[A^{-}]_{eq}}{C^0} \times \frac{[H_3O^{+}]_{eq}}{C^0}}{\frac{[HA]_{eq}}{C^0}} = \frac{[A^{-}]_{eq} \times [H_3O^{+}]_{eq}}{C^0 \times [HA]_{eq}} \text{ avec } C^0 = 1,0 \text{ mol/L}$$

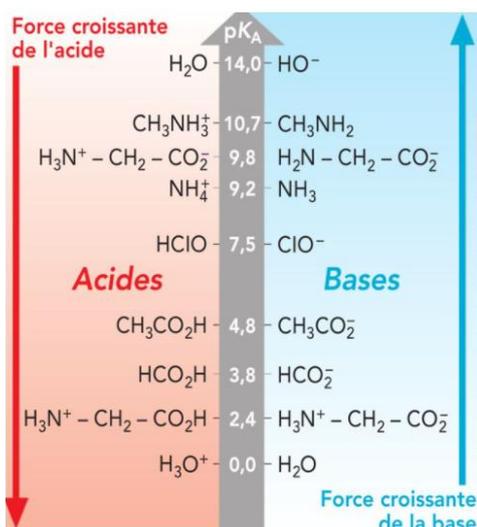
Calculer pKa1 et pKa2 vus précédemment :

$$K_{a1} = 1,6 \cdot 10^{-5} \quad pK_{a1} = 4,8$$

$$K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-10} \quad pK_{a2} = 9,2$$

Plus le Ka est faible et plus le pKa est *faible*.

Inversement, plus le Ka est élevé et plus le pKa est *faible*.....



Plus le pKa d'un couple acide-base est élevé, plus le taux d'avancement  $\tau$  est *faible* et donc *moins* l'acide réagit avec l'eau, *moins* l'acide est *fort* et *plus* la base conjuguée est forte

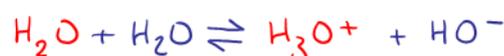
Dit autrement :

Plus l'acide est fort plus son pKa est *faible*.....

Remarque :

Sur le tableau, on lit pKa ( $H_2O/HO^{-}$ ) = *14*

L'équation est :



### 3- L'autoprotolyse de l'eau :

L'action de l'eau sur l'eau !



K =

La constante d'acidité de l'eau est appelée .....  
de l'eau et est noté ...

A 25°C, pK<sub>e</sub> = .... ( K<sub>e</sub> = .....)

#### Remarque :

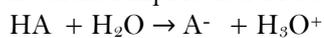
- Toute solution aqueuse contient des ions oxonium ..... et hydroxyde .....

### III- Le pH d'un acide fort, d'une base forte et d'un acide faible :

#### 1- Le pH d'un acide fort :

Soit un acide fort de concentration apportée C pour un volume V.

Donnez l'expression de son pH



#### 2- Le pH d'une base B<sup>-</sup> forte :

Soit une base forte de concentration apportée C pour un volume V.

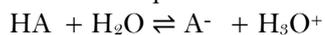
Donnez l'expression de son pH



#### 3- Le pH d'un acide faible:

Soit un acide faible de concentration apportée C pour un volume V.

Donnez l'expression de son pH



**4- Diagramme de prédominance dans le cas d'un acide faible ou d'une base faible:**

Dans le cas d'un acide faible, nous venons de montrer que

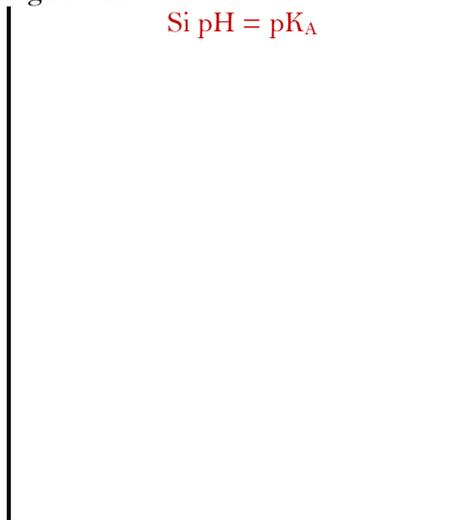
$pH =$

A partir de cette expression on distingue 3 cas :

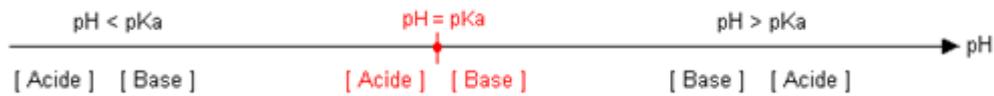
Si  $pH > pK_A$

Si  $pH = pK_A$

Si  $pH < pK_A$

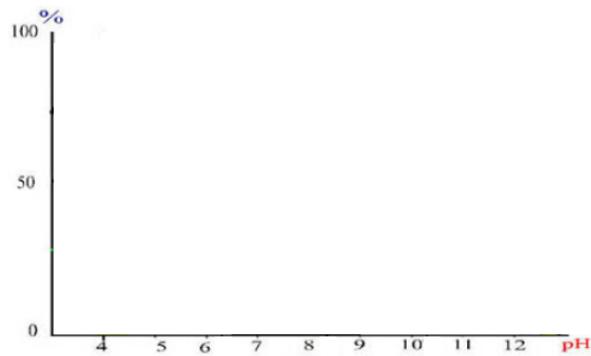
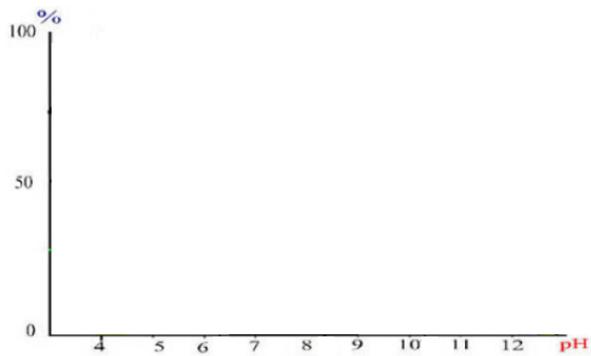


On peut résumer ces 3 cas et définir un **diagramme de prédominance** suivant :



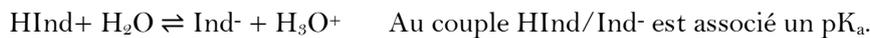
Dans le cas de l'acide éthanoïque

Dans le cas du bleu de bromothymol



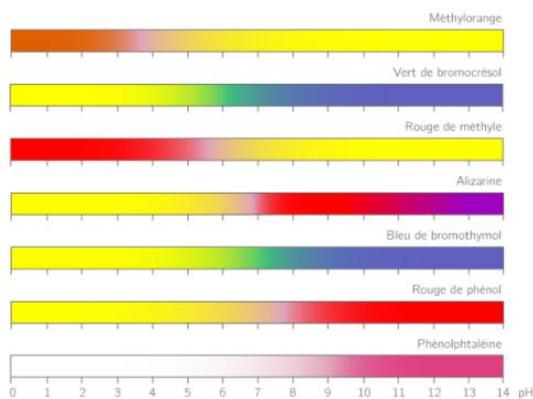
**5- Indicateur coloré :**

Un indicateur est souvent noté  $HInd / Ind^-$  est un couple acido-basique dont la forme acide et la forme basique donne des colorations différentes en solution



**Zone de virage : changement de couleur**

Selon la valeur du pH par rapport au  $pK_a$ , c'est l'une ou l'autre des formes de l'indicateur coloré, donc une couleur qui va prédominer.



- Lorsque  $pH = pK_a$ , on obtient une couleur qui est un mélange des deux couleurs de  $HInd$  et  $Ind^-$ : on appelle cette couleur la teinte .....
- Sinon au dessus et en dessous de ce point, on observe la teinte acide ou la teinte basique.

On appelle zone de virage la zone de pH autour du  $pK_a$  où on observe la teinte sensible.

**Intérêt d'un indicateur coloré :**

Un indicateur sert à suivre l'évolution d'un titrage acido-basique. On connaît, grâce à sa couleur (teinte sensible), le moment où l'on passe au niveau de son  $pK_a$ .

On obtient alors environ le pH de l'équivalence :  $pH = pK_a$ . Il suffira de choisir le bon indicateur coloré.

$pK_a$  du bleu de bromothymol = 7,1

## 5- Les solutions tampons :

Une solution tampon est une solution pour laquelle le pH varie ..... par dilution ou par ajout modéré d'un acide ou d'une base.



### Exemple 1 :

Une solution S constituée d'acide éthanoïque et de sa base conjuguée pour laquelle  $[CH_3COOH]_{\text{éq}} = [CH_3COO^-]_{\text{éq}} = 0,1 \text{ mol/L}$ .  
Quel est le pH d'une telle solution ?

Une telle solution est une solution tampon de  $pH = \dots = \dots$

#### Dilution de la solution S :

Si on dilue la solution S dix fois, en supposant que  $[CH_3COOH]_{\text{éq}}$  et  $[CH_3COO^-]_{\text{éq}}$  sont divisées par 10  
Quel est le pH de cette solution diluée ?

.....

#### Ajout d'une solution d'ions oxonium de concentration $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$CH_3COOH + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$  : Si l'on ajoute des ions  $H_3O^+$  nous ne sommes plus à l'équilibre  
Afin d'atteindre de nouveau l'équilibre, dans quel sens a lieu la réaction ?

On en déduit que la  $[CH_3COOH]_{\text{éq}}$  augmente de  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et  $[CH_3COO^-]_{\text{éq}}$  diminue d'autant  
Quel est le pH de cette nouvelle solution ?

.....

### Exemple 2 :

De nombreux processus biologiques ne peuvent se produire que dans des milieux de pH bien déterminé.  
Ainsi le pH du sang doit rester constant. La présence du dioxyde de carbone  $CO_2$  dans le sang permet d'obtenir une solution tampon appelée « tampon bicarbonate » grâce au couple  $CO_2, H_2O / HCO_3^-$   
Ecrire l'équation de cet acide sur l'eau :

Le  $pK_a$  de ce couple est  $pK_a = 6,1$  :  $pH = pK_a + \log(\quad)$

Expiration permet de ..... la concentration en  $CO_2$  et d'obtenir un pH compris entre 7,35 – 7,45