

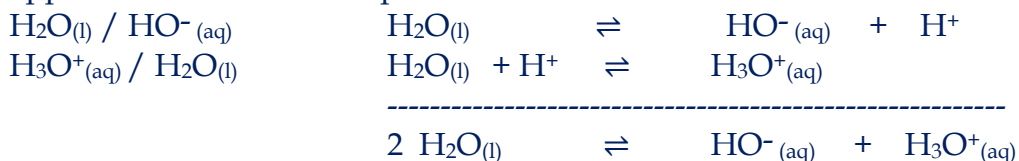
PARTIE : CONSTITUTION ET TRANSFORMATION DE LA MATIERE

Séquence : Comparer la force des acides et des bases

I. Force des acides et des bases

1. Autoprotolyse de l'eau

L'eau est un ampholyte, il existe donc une réaction entre l'acide $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et la base $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ appartenant aux deux couples de l'eau :



Cette réaction, appelée **autoprotolyse de l'eau**, a lieu dans toute solution aqueuse et est **très limitée dans le sens direct** \rightarrow .

On appelle **produit ionique de l'eau** K_e , la grandeur **sans dimension** donnée par la relation :

$$K_e = [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / c^0 \quad [X] \text{ concentration à l'équilibre de l'espèce } X \text{ en } \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On associe à K_e la grandeur $\text{p}K_e$ telle que : **$\text{p}K_e = -\log K_e$** soit **$K_e = 10^{-\text{p}K_e}$**

La valeur de K_e dépend uniquement de la température (elle augmente quand la température augmente : *une élévation de la température favorise la dissociation des molécules d'eau*) et non des espèces chimiques en solution aqueuse.

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad K_e = 1,0 \times 10^{-14} \quad \text{et} \quad \text{p}K_e = 14$$

Une solution acide (basique) se caractérise par $[\text{H}_3\text{O}^+] >> [\text{OH}^-]$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$)

Exemple :

Déterminer la concentration en ion HO^- dans une solution de $\text{pH} = 3$, à la température de 25°C .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

A ce pH la concentration en ions hydroxyde HO^- est négligeable devant celle des ions oxonium H_3O^+

2. Acides et bases forts et faibles

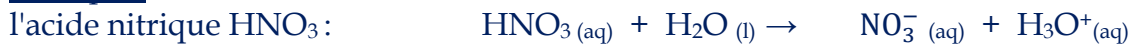
On note c la concentration en soluté apporté en mol/L

- **Certains acides AH, appelés acides forts, réagissent totalement avec l'eau suivant l'équation :**



L'acide AH n'existe donc pas dans l'eau, il est sous la forme A^{-} et H_3O^{+} .

Exemples :



La réaction étant totale on a donc $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = c$

Le pH d'une solution d'acide fort se calcule à l'aide de la relation :

$$\boxed{\text{pH} = -\log\left(\frac{c}{c^0}\right)}$$

(valable pour $10^{-1} \text{ mol/L} \leq c \leq 10^{-6} \text{ mol/L}$) :

- **Un acide faible AH ne réagit pas totalement avec l'eau**, la réaction conduit à un équilibre chimique :



$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f < c$$

Si $\boxed{\text{pH} > -\log\left(\frac{c}{c^0}\right)}$ alors l'acide est considéré comme acide faible dans l'eau

Les acides carboxyliques sont des acides faibles.

- **Certaines bases A^{-} , appelées bases fortes, libèrent des ions HO^{-} par réaction totale avec l'eau.** Ces bases n'existent donc pas en présence d'eau.

Exemples :



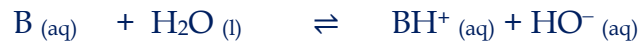
La réaction étant totale on a $[\text{HO}^{-}]_f = c$ or $K_e = [\text{HO}^{-}] \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]$ soit $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{K_e}{[\text{HO}^{-}]} = \frac{K_e}{c}$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{c^0}\right)$$

$$\text{pH} = -\log\frac{K_e}{c} = -\log K_e + \log(c/c^0)$$

$$pH = pK_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right)$$

- Une base faible B ne réagit pas totalement avec l'eau, la réaction conduit à un équilibre chimique :



$$[HO^-]_f < c$$

Si $pH < pK_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right)$ alors la base est considérée comme une base faible dans l'eau

Les amines sont des bases faibles et les acides α -aminés sont à la fois des acides et des bases faibles.

II. Réaction d'un acide avec l'eau

1. Constante d'acidité K_a d'un couple AH/A⁻ et pK_a

La réaction d'un acide faible sur l'eau conduit à l'équilibre (les concentrations des espèces présentes n'évoluent plus) :



Cet état d'équilibre se traduit par une grandeur **sans dimension** appelée constante **d'acidité du couple AH/A⁻** définie par la relation :

$$K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH] \times [H_2O]} = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \quad [X] \text{ concentration à l'équilibre de l'espèce X en } mol \cdot L^{-1}$$

par convention la concentration du solvant vaut $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Remarque :

- Chaque couple AH / A⁻ possède une constante d'acidité K_a qui lui est propre et dont la **valeur dépend uniquement de la température.**
- Le K_a d'un couple acido-basique définit l'état d'équilibre de la réaction entre l'acide de ce couple et l'eau.
- La valeur de K_a est indépendante de l'état initial du système étudié. Elle ne dépend que de la force de l'acide.

On associe à K_a la grandeur pK_a telle que : $pK_a = -\log K_a$ soit $K_a = 10^{-pK_a}$

2. Échelle des pK_a

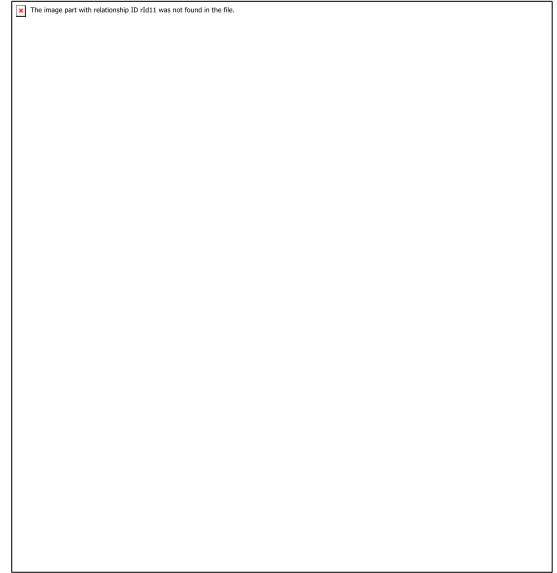
Les pK_a permettent de comparer l'avancement final de la réaction des différents acides faibles dans l'eau.

Plus la valeur du $K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$ d'un acide est grand

plus il est dissocié dans l'eau et plus la valeur du $pK_A = -\log K_A$ est faible.

A l'inverse sa base conjuguée à d'autant moins forte que le pK_A est faible, elle accepte plus difficilement un proton.

Exemple : l'acide NH_4^+ est plus faible que l'acide méthanoïque $HCOOH$ car son pK_A est plus important. Sa base conjuguée NH_3 est plus forte que $HCOO^-$ (base conjuguée de l'acide méthanoïque).



3. Diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple AH/A⁻

Une espèce chimique est prédominante (majoritaire) devant une autre si sa concentration est supérieure (10 fois supérieure) à celle de l'autre l'espèce

a) Relation entre le pH et la constante d'acidité

Soit la réaction d'équation : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
(K_A)

On sait que $K_A = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH] \times c^0}$ soit $[H_3O^+] = K_A \times \frac{[AH]}{[A^-] \times c^0}$

En appliquant la fonction logarithme à l'égalité puis en multipliant par -1, on obtient :

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_A - \log \frac{[AH]}{[A^-] \times c^0}$$

Le pK_A d'un couple AH/A^- est lié au pH de la solution par la relation :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH] \times c^0}$$

b) Domaine et diagramme de prédominance

La relation précédente permet de définir trois zones de l'échelle de pH.

- Si $\text{pH} = \text{pK}_a$ alors $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ car $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 0$

Les concentrations des deux espèces conjuguées sont égales lorsque $\text{pH} = \text{pK}_a$

- Si $\text{pH} < \text{pK}_a$ alors $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$
car $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1$ et $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 0$ d'où $\text{pH} - \text{pK}_a < 0$

La forme acide AH est prédominante

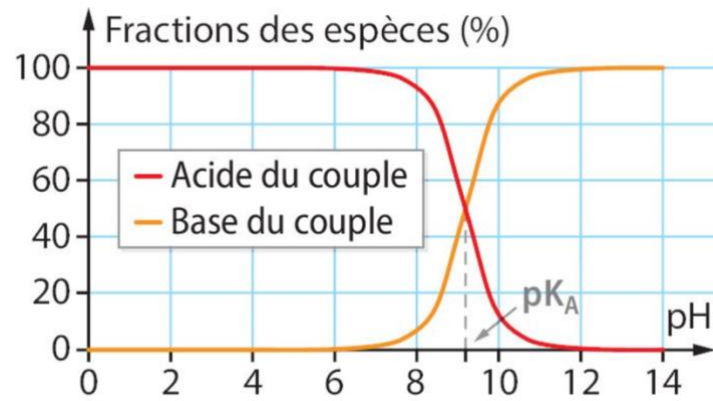
- Si $\text{pH} > \text{pK}_a$ alors $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$

La forme basique A^- est prédominante



Diagramme de prédominance :

c) Diagramme de distribution

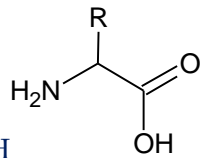


Le diagramme de distribution des espèces du couple $\text{AH}(\text{aq}) / \text{A}^-(\text{aq})$ représente l'évolution des fractions de la forme acide $\text{AH}(\text{aq})$ et de la forme basique $\text{A}^-(\text{aq})$ en fonction du pH de la solution.

La valeur du pK_A du couple acide/base correspond à l'abscisse du point d'intersection des courbes représentant les proportions des deux formes.

d) Cas des acides α - aminés

- Les acides α -aminés sont des composés dont un atome de carbone porte le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ et le groupe amine $-\text{NH}_2$.
- Les propriétés acido - basiques sont dues au groupe carboxyle (couple $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$, pK_{a1} voisin de 2) et au groupe amine (couple $-\text{NH}_3^+ / -\text{NH}_2$, pK_{a2} voisin de 10)



R : chaîne carbonée ou hydrogène H

Les acides aminés sont des espèces amphotères caractérisées par deux pK_A , le diagramme de prédominance comporte alors trois zones.

The image part with relationship ID r5d11 was not found in the file.

Remarque :

La forme d'ions dipolaires est appelée **amphions ou zwitterions**. Il résulte du transfert interne d'un proton du groupe carboxyle vers le groupe amine, c'est une réaction acido-basique intramoléculaire.

e) Les solution tampons

Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie que très peu par ajout modéré d'acide ou de base, ou par légère dilution.

On obtient une solution tampon en ayant en solution un acide faible et sa base conjuguée en concentrations proches (mélange équimolaire).

Le pH d'une telle solution est voisin du pK_a du couple.