

Fiche de cours

Force des acides et des bases

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 LE PH ET L'AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

Définition. Le **pH** d'une solution aqueuse diluée est défini par $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$, où $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la **concentration standard**. Le pH est sans unité.

Définition. L'eau réagit sur elle-même — c'est l'**autoprotolyse de l'eau** — selon $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$, de constante d'équilibre appelée **produit ionique de l'eau** : $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2}$ et $\text{p}K_e = -\log K_e$.

Propriété. À 25°C , $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ et $\text{p}K_e = 14,0$, donc, en notant $\text{pOH} = -\log \frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}$, $\text{pH} + \text{pOH} = 14,0$. La solution est **acide** si $\text{pH} < 7,0$, **neutre** si $\text{pH} = 7,0$, **basique** si $\text{pH} > 7,0$. K_e dépend de la température : à 37°C , $K_e = 2,4 \times 10^{-14}$ et une solution neutre a un pH de 6,8.

2 CONSTANTE D'ACIDITÉ D'UN COUPLE

Définition. À tout couple AH/A^- est associée la réaction de l'acide avec l'eau, $\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, de constante d'équilibre appelée **constante d'acidité** :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ}, \quad \text{p}K_A = -\log K_A, \quad K_A = 10^{-\text{p}K_A}.$$

K_A est sans unité et ne dépend que du couple et de la température ; la base conjuguée réagit selon $\text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$, de constante K_e/K_A .

Propriété — comparaison des forces. Plus K_A est *grand* (plus $\text{p}K_A$ est *petit*), plus l'acide est **fort** : il réagit davantage avec l'eau ; et plus sa base conjuguée est faible. L'acide peut être un ion ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) ; l'ion HCO_3^- , acide de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et base de $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$, est **amphotère**.

3 ACIDES FORTS ET BASES FORTES

Définition. Un **acide fort** réagit *totalement* avec l'eau ($\tau = 1$, flèche simple) : pour une concentration apportée c , $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$ et $\text{pH} = -\log \frac{c}{c^\circ}$. Une **base forte** libère totalement des ions hydroxyde : $[\text{HO}^-] = c$ et $\text{pH} = 14,0 + \log \frac{c}{c^\circ}$ (à 25°C). Ainsi $\text{pH} = 2,3$ pour HCl à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et $\text{pH} = 12,3$ pour la soude à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarque. Relations valables pour $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \lesssim c \lesssim 1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ seulement : en dessous, l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable et le pH d'un acide, même très dilué, tend vers 7,0 sans jamais le dépasser. Acides forts usuels : HCl, HNO_3 ; base forte : NaOH (soude) ; l'acide éthanoïque et l'ammoniac sont faibles.

4 ACIDES FAIBLES : TAUX D'AVANCEMENT FINAL

Définition. Un **acide faible** réagit *partiellement* avec l'eau (équilibre) : le **taux d'avancement final** vaut $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} < 1$.

Méthode — déterminer K_A à partir d'un pH. calculer $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$; le tableau d'avancement en concentrations donne $[\text{A}^-] = h$ et $[\text{AH}] = c - h$, d'où $K_A = \frac{h^2}{(c - h)c^\circ}$.

Propriété. La même relation s'écrit $h^2 + K_A h - K_A c = 0$: h est la racine positive de cette équation du second degré. Si $h \ll c$, alors $h \simeq \sqrt{K_A c}$ et $\text{pH} \simeq \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log c)$.

Remarque. Comparer deux acides par τ n'a de sens qu'à *même concentration apportée* ; la comparaison par $\text{p}K_A$ est toujours valable.

5 PRÉDOMINANCE, DISTRIBUTION, TAMPON

Propriété — relation à connaître. En prenant le logarithme de l'expression de K_A : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$.

Définition. Le **diagramme de prédominance** partage l'axe des pH en $\text{p}K_A$: AH prédomine si $\text{pH} < \text{p}K_A$, A^- si $\text{pH} > \text{p}K_A$, et $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$ si $\text{pH} = \text{p}K_A$.

Définition. Le **diagramme de distribution** donne les pourcentages des deux formes en fonction du pH, à concentration totale constante : $\%(\text{AH}) = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$ et $\%(\text{A}^-) = \frac{100}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}$; les deux courbes se croisent à 50 % pour $\text{pH} = \text{p}K_A$.

Définition. Un **indicateur coloré** est un couple HIn/In^- dont les formes conjuguées ont des teintes différentes. Sa **zone de virage** entoure son $\text{p}K_A$ ($\text{p}K_A \pm 1$) ; en dehors, une seule teinte est visible. On le choisit pour que sa zone de virage encadre le pH à l'équivalence, et on n'en verse que quelques gouttes.

Définition. Une **solution tampon** contient un acide et sa base conjuguée en quantités voisines : son pH varie peu par ajout modéré d'acide ou de base, ou par dilution modérée ; le pouvoir tampon est maximal pour $\text{pH} = \text{p}K_A$.

Remarque. Un acide α -aminé, qui porte un groupe carboxyle et un groupe amino, possède deux couples et trois formes selon le pH, dont un **zwitterion**.

■ DONNÉES — Valeurs de référence à 25 °C

$c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$, $\text{p}K_e = 14,0$. $\text{p}K_A$: $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ 3,8 • $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 4,8 • $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ 6,4 • HClO/ClO^- 7,5 • $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 9,2 • $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 10,3. Zones de virage : hélianthe 3,1-4,4 • bleu de bromothymol 6,0-7,6 • phénolphtaléine 8,2-10,0 (incolore/rose).

6 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

► SAVOIR-FAIRE

- Écrire la réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau, associer au couple l'expression de K_A , exploiter K_e .
- Calculer le pH d'un acide fort ou d'une base forte et discuter la validité de la relation.
- Déterminer τ et K_A d'un acide faible à partir d'un pH mesuré.
- Comparer la force de deux acides par $\text{p}K_A$, ou par τ à même concentration apportée.
- Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution ; choisir un indicateur coloré.

7 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — constante d'acidité à partir d'un pH

Acide éthanoïque, $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,4$. Alors $h = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc $\tau = h/c = 4,0 \times 10^{-2}$: la réaction n'est pas totale (4 % de l'acide a réagi). Et $K_A = \frac{h^2}{c - h} = \frac{(4,0 \times 10^{-4})^2}{9,6 \times 10^{-3}} = 1,7 \times 10^{-5}$, soit $\text{p}K_A = 4,8$.

★ EXEMPLE — prédominance et choix d'un indicateur

Couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{p}K_A = 4,8$) à $\text{pH} = 6,8$: $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2,0$, donc le rapport vaut 100 et l'ion éthanoate représente 99 % du couple. Pour le titrage de cet acide par la soude ($\text{pH}_E = 8,8$), on choisit la phénolphtaléine : virage incolore $\rightarrow$ rose.

✗ PIÈGES

- Écrire $\text{pH} = -\log c$ pour un acide *faible* : cette relation suppose la réaction totale.
- Confondre « acide fort » et « solution concentrée » : la force dépend du couple, pas de la concentration.
- Comparer deux τ mesurés à des concentrations différentes : τ augmente par dilution, seul $\text{p}K_A$ classe sans condition.
- Prendre $\text{pH} = 7,0$ comme frontière acide-base à toute température : c'est la neutralité à 25 °C seulement.