

Force des acides et des bases

Même concentration, pH très différents : à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, une solution d'acide chlorhydrique a un pH de 2,0 et une solution d'acide éthanoïque un pH de 3,4.

Pourquoi certains acides cèdent-ils tous leurs ions H^+ à l'eau, et d'autres à peine 4 % d'entre eux ?

Ce que tu vas savoir faire

- Associer K_A et K_e à leurs équations de réaction et estimer un $\text{p}K_A$ à partir d'une mesure de pH
- Distinguer acide fort et acide faible (base forte et base faible) par une mesure de pH ou le taux d'avancement final
- Prévoir la composition finale d'une solution d'acide faible (équation du second degré, Python)
- Comparer la force d'acides et de bases grâce à leurs $\text{p}K_A$
- Tracer et exploiter diagrammes de prédominance et de distribution (indicateurs colorés, acides α -aminés)
- Choisir un indicateur coloré et citer les propriétés d'une solution tampon

À revoir avant de commencer

- Fiche 1 : couples acide/base, pH, acide fort et pH d'une solution d'acide fort
- Fiche 6 : quotient de réaction, constante d'équilibre K , taux d'avancement final τ
- Tableau d'avancement
- Logarithme décimal, équation du second degré (maths)

1 Le cours

1. Le constat : même concentration, pH différents

Prépare deux solutions à $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: l'une d'acide chlorhydrique, l'autre d'acide éthanoïque (l'acide du vinaigre). Le pH-mètre affiche 2,0 pour la première, comme prévu pour un acide fort (fiche 1), mais 3,4 pour la seconde. Or $10^{-3,4} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: l'acide éthanoïque n'a formé qu'environ 4 % des ions H_3O^+ qu'il aurait pu former. Sa réaction avec l'eau n'est **pas totale** : elle conduit à un **équilibre** (fiche 6). C'est ce qui distingue un acide **faible** d'un acide **fort**.

2. Constante d'acidité et produit ionique de l'eau

Définition – Constante d'acidité K_A d'un couple

La réaction d'un acide AH avec l'eau s'écrit $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Sa constante d'équilibre est la **constante d'acidité** du couple AH/A^- :

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

- concentrations à l'équilibre en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: K_A et $\text{p}K_A$ sont **sans unité** ;
- K_A ne dépend que de la **température** (les valeurs des tables sont données à 25 °C) ; l'eau, solvant, n'apparaît pas.

Définition – Produit ionique de l'eau K_e

L'autoprotolyse de l'eau (fiche 1), $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$, a pour constante d'équilibre le **produit ionique de l'eau** :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c^{\circ 2}} = 1,0 \times 10^{-14} \quad \text{p}K_e = -\log K_e = 14,0$$

(valeurs à 25 °C ; K_e et $\text{p}K_e$ sont sans unité)

Cette relation est vérifiée dans **toute** solution aqueuse : si l'on connaît $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on en déduit

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e c^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \text{ soit } \text{pH} = \text{p}K_e + \log([\text{HO}^-]/c^\circ).$$

Les deux couples de l'eau ont pour $\text{p}K_A$ (conventions, 25 °C) : $\text{p}K_A(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$ et $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$: les couples étudiables dans l'eau ont un $\text{p}K_A$ entre 0 et 14. Pour une base : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{HO}^-$, de constante K_e/K_A .

Solution neutre, acide, basique

Neutre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$, soit $\text{pH} = \frac{\text{p}K_e}{2}$,
c'est-à-dire 7,0 à 25 °C.

Acide : $\text{pH} < \frac{\text{p}K_e}{2}$; basique : $\text{pH} > \frac{\text{p}K_e}{2}$.

K_e dépend de la température

θ (°C)	0	25	37	100
$\text{p}K_e$	14,9	14,0	13,6	12,3

À 37 °C, l'eau pure a un pH de 6,8 : elle est pourtant neutre !

3. Acides et bases forts ou faibles

Définitions – Force d'un acide, d'une base dans l'eau

- Un **acide fort** réagit **totalement** avec l'eau : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, taux d'avancement final $\tau = 1$. L'espèce AH n'existe plus en solution.
- Un **acide faible** réagit **partiellement** : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, $\tau < 1$; AH et A^- coexistent.
- Une **base forte** réagit totalement avec l'eau en formant des ions HO^- (ex. : ion éthanolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}^-$) ; une **base faible** réagit partiellement : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{HO}^-$ (ex. : ammoniac, amines).

Solutions courantes à connaître

Solution	Nature	Espèces dissoutes (hors eau)
acide chlorhydrique	acide fort	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$
acide nitrique	acide fort	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{NO}_3^-$
acide éthanoïque	acide faible, $\text{p}K_A = 4,76$	CH_3COOH (majoritaire), CH_3COO^- , H_3O^+
soude (hydroxyde de sodium)	base forte	Na^+, HO^-
ammoniac	base faible, $\text{p}K_A = 9,25$	NH_3 (majoritaire), NH_4^+ , HO^-

Propriété – Taux d'avancement final, pH d'un acide fort ou d'une base forte

Pour un acide de concentration apportée c (autoprotolyse de l'eau négligée) : $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V$ et $x_{\max} = cV$, donc

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c} = \frac{c^\circ 10^{-\text{pH}}}{c} \quad (\text{pour une base : } \tau = \frac{[\text{HO}^-]_f}{c})$$

Acide fort ($\tau = 1$) : $\text{pH} = -\log(c/c^\circ)$. **Base forte** ($\tau = 1$) : $\text{pH} = \text{p}K_e + \log(c/c^\circ)$, soit $14 + \log(c/c^\circ)$ à 25 °C.

pH d'une solution de base forte À SAVOIR ÉTABLIR

Réaction totale : $[\text{HO}^-] = c$. Avec K_e : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e c^\circ}{c}$, d'où $\text{pH} = -\log\left(\frac{K_e c^\circ}{c}\right) = -\log K_e + \log\left(\frac{c}{c^\circ}\right) = \text{p}K_e + \log\left(\frac{c}{c^\circ}\right)$. Exemple : soude à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\text{pH} = 14,0 + \log(1,0 \times 10^{-2}) = 12,0$.

Méthode – Fort ou faible ? Exploiter une mesure de pH

① Calculer le pH qu'aurait la solution si l'espèce était **forte** ($-\log(c/c^\circ)$ pour un acide, $14 + \log(c/c^\circ)$ pour une base, à 25 °C). ② Le comparer au pH mesuré : égal aux incertitudes près $\Rightarrow$ fort ; plus **grand** (acide) ou plus **petit** (base) $\Rightarrow$ faible. ③ Confirmer par τ : $\tau \approx 1$ fort, $\tau < 1$ faible.

Exemple résolu – Acide méthanoïque et ammoniac

On mesure à 25 °C : $\text{pH} = 2,9$ pour une solution d'acide méthanoïque HCOOH , $\text{pH} = 10,6$ pour une solution d'ammoniac NH_3 , toutes deux à $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces espèces sont-elles fortes ou faibles ?

Solution

Acide méthanoïque. S'il était fort : $\text{pH} = 2,0$. Mesuré : $2,9 > 2,0$. $\tau = \frac{10^{-2,9}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,13$: seulement 13 % des molécules ont réagi, c'est un **acide faible**.

Ammoniac. S'il était fort : $\text{pH} = 14 + \log(1,0 \times 10^{-2}) = 12,0$. Mesuré : $10,6 < 12,0$. $[\text{HO}^-] = \frac{K_e c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,6}} = 10^{-3,4} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\tau = \frac{4 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,04$: c'est une **base faible**.

4. Prévoir la composition finale d'une solution d'acide faible

Équation donnant $[H_3O^+]_f$ À SAVOIR ÉTABLIR

Acide AH de concentration apportée c dans un volume V ; on néglige l'autoprotolyse de l'eau. En notant $x = x_f/V$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

(concentrations)	AH	+ H ₂ O	$\rightleftharpoons$	A ⁻	+ H ₃ O ⁺
État initial	c	solvant		0	0
État final (équilibre)	$c - x$	solvant		x	x

$$K_A = \frac{x^2}{(c-x)c^\circ} \implies x^2 + K_A c^\circ x - K_A c^\circ c = 0$$

Le discriminant $\Delta = (K_A c^\circ)^2 + 4K_A c^\circ c$ est positif ; la seule racine positive est $x = \frac{-K_A c^\circ + \sqrt{\Delta}}{2}$.
On en déduit $[H_3O^+]_f = [A^-]_f = x$, $[AH]_f = c - x$, $\text{pH} = -\log(x/c^\circ)$ et $\tau = x/c$.

Exemple résolu – Solution d'acide éthanóïque

Déterminer la composition finale, le pH et le taux d'avancement final d'une solution d'acide éthanóïque de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{p}K_A = 4,76$ à 25°C).

Solution

$$K_A = 10^{-4,76} = 1,74 \times 10^{-5}. \text{ On résout } x^2 + 1,74 \times 10^{-5} x - 1,74 \times 10^{-7} = 0 : \Delta = 6,95 \times 10^{-7},$$

$$x = \frac{-1,74 \times 10^{-5} + \sqrt{6,95 \times 10^{-7}}}{2} = 4,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Composition : $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 4,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[CH_3COOH] = 1,0 \times 10^{-2} - 4,1 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[HO^-] = 10^{-14}/(4,1 \times 10^{-4}) = 2,4 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (négligeable, ce qui justifie l'hypothèse).

$\text{pH} = -\log(4,1 \times 10^{-4}) = 3,39$ et $\tau = \frac{4,1 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,041$ soit 4,1 % : l'acide éthanóïque reste très majoritairement sous forme CH_3COOH .

Propriétés – De quoi dépend τ ?

- À concentration égale, τ est d'autant plus grand que K_A est grand ($\text{p}K_A$ petit).
- Pour un même acide faible, τ **augmente quand on dilue** : 1,3 % à 10^{-1} , 4,1 % à 10^{-2} , 12 % à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour l'acide éthanóïque (voir « Avec Python »). Conséquence : diluer 10 fois un acide faible augmente son pH d'environ 0,5 seulement (contre 1 pour un acide fort).

Méthode – Estimer un pK_A à partir d'une mesure de pH

On mesure le pH d'une solution d'acide faible de concentration c connue. Alors $[H_3O^+]_f = [A^-]_f = c^\circ 10^{-pH}$ et $[AH]_f = c - [H_3O^+]_f$, d'où $K_A = \frac{[H_3O^+]_f^2}{(c - [H_3O^+]_f) c^\circ}$.

Exemple : acide benzoïque, $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH mesuré 3,1 : $[H_3O^+] = 7,9 \times 10^{-4}$, $K_A = \frac{(7,9 \times 10^{-4})^2}{1,0 \times 10^{-2} - 7,9 \times 10^{-4}} = 6,9 \times 10^{-5}$, $pK_A \approx 4,2$ (valeur tabulée : 4,20). Autre méthode (voir Au labo) : le pH d'un mélange équimolaire de AH et A^- est égal au pK_A .

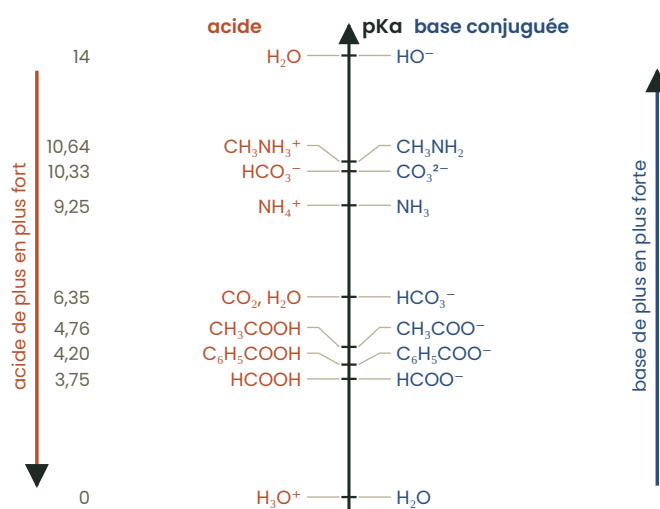
5. Comparer la force des acides et des bases

Propriété – Classement par les pK_A

- Un acide est d'autant plus **fort** que son K_A est **grand**, c'est-à-dire que son pK_A est **petit** : à concentration égale, il a un taux d'avancement plus grand et un pH plus petit.
- Une base est d'autant plus **forte** que le pK_A de son couple est **grand**.
- Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible (et inversement).

Deux réflexes

À la même concentration, l'acide de plus petit pK_A donne le plus petit pH. La réaction $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$ a pour constante $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}$: $K > 1$ si la base A_2^- est **plus haut** sur l'échelle que l'acide A_1H (exercice 4).



Échelle des pK_A de quelques couples à 25 °C. Les acides forts (HCl, HNO_3) auraient un pK_A inférieur à 0 : dans l'eau, ils sont entièrement remplacés par H_3O^+ .

6. Diagrammes de prédominance et de distribution

Relation entre pH et pK_A À SAVOIR ÉTABLIR

On part de $K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] c^\circ}$, soit $\frac{[H_3O^+]}{c^\circ} = K_A \frac{[AH]}{[A^-]}$. On prend $-\log$ de chaque membre :

$$-\log \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} = -\log K_A - \log \frac{[AH]}{[A^-]}, \text{ d'où :}$$

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

Valable dans toute solution où les deux formes du couple sont présentes à l'équilibre.

Propriété – Diagramme de prédominance

- $\text{pH} < \text{p}K_A$: $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$, la forme **acide** prédomine ;
- $\text{pH} = \text{p}K_A$: $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$;
- $\text{pH} > \text{p}K_A$: la forme **basique** prédomine. Si $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$, $[\text{A}^-] > 10 [\text{AH}]$: l'acide est négligeable (et symétriquement).



Définition – Diagramme de distribution

Il représente, en fonction du pH, les pourcentages de chaque forme :

$$\% \text{AH} = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]} \times 100 = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}} \quad \% \text{A}^- = 100 - \% \text{AH}$$

Les deux courbes se croisent à 50 % pour $\text{pH} = \text{p}K_A$.

Exemple résolu – Lire et calculer une distribution

Quelle est l'espèce prédominante du couple de l'acide éthanoïque dans une solution de pH 5,5 ? Calculer son pourcentage.

Solution

$5,5 > 4,76$: l'ion éthanoate CH_3COO^- prédomine. $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} = 10^{0,74} = 5,5$, donc $\% \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{5,5}{1 + 5,5} \times 100 = 85 \%$ (lecture cohérente sur le diagramme).

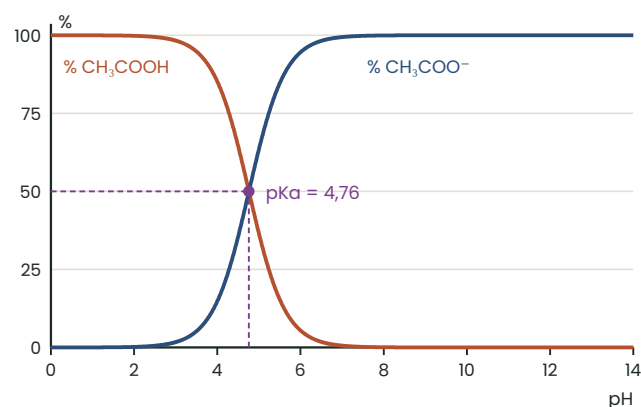


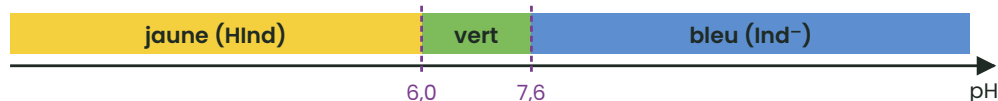
Diagramme de distribution du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{p}K_a = 4,76$), tracé avec la formule ci-dessus. À $\text{p}K_a - 1$: 91 % de forme acide ; à $\text{p}K_a + 1$: 91 % de forme basique.

7. Les indicateurs colorés

Un indicateur coloré est un couple acide/base, noté HInd/Ind^- , dont les deux formes ont des **couleurs différentes**. La solution prend la couleur de la forme qui prédomine nettement ; on voit la **teinte sensible** (mélange des deux couleurs) quand aucune ne l'emporte.

Propriété – Zone de virage

La **zone de virage** est l'intervalle de pH où la teinte sensible est observée ; elle vaut environ $[\text{p}K_A - 1 ; \text{p}K_A + 1]$. Exemple du bleu de bromothymol (BBT, $\text{p}K_A \approx 7,1$) :



Indicateur	Couleur forme acide	Zone de virage	Couleur forme basique
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose

Méthode – Choisir un indicateur de fin de titrage

L'indicateur convient si sa **zone de virage contient le pH à l'équivalence** pH_E (lu sur la courbe de titrage, fiche 3), ou au moins se situe dans le saut de pH. Exemple : titrage de l'acide éthanoïque par la soude, $\text{pH}_E \approx 8,7$: phénolphtaléine (8,2 – 10,0). Titrage de l'acide chlorhydrique par la soude, $\text{pH}_E = 7,0$: BBT.

8. Les acides α -aminés

Un acide α -aminé possède un groupe carboxyle $-\text{COOH}$ et un groupe amine $-\text{NH}_2$ portés par le **même** atome de carbone. Il possède donc **deux couples** acide/base. Exemple de la glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$:

- couple du groupe carboxyle : $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$, $\text{p}K_{A1} = 2,34$;
- couple du groupe ammonium : $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$, $\text{p}K_{A2} = 9,60$.

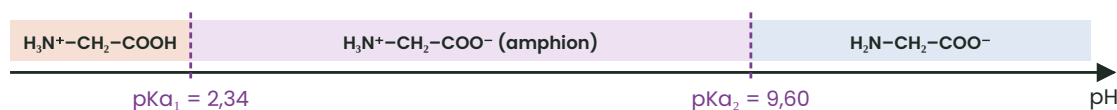


Diagramme de prédominance de la glycine. Entre les deux $\text{p}K_a$, l'espèce majoritaire porte une charge + et une charge - : c'est un amphion (ou zwitterion).

L'**amphion** $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ est une espèce **amphotère** (fiche 1) : acide du couple 2, base du couple 1. Au pH des milieux biologiques (environ 7), c'est sous cette forme que se trouvent les acides α -aminés.

9. Les solutions tampons

Définition – Solution tampon

Une **solution tampon** est une solution dont le pH **varie peu** lors de l'ajout modéré d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution modérée. On l'obtient en mélangeant un acide faible et sa base conjuguée en quantités voisines : son pH est alors proche du $\text{p}K_A$ du couple (et vaut exactement $\text{p}K_A$ si $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$).

Exemple résolu – Tampon ou eau pure ?

On ajoute $1,0 \times 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ ($1,0$ mL d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à 100 mL : a) d'eau pure ; b) d'un tampon contenant $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Comparer les pH.

Solution

a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{0,101} = 9,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le pH passe de 7,0 à **2,0**.

b) Au départ, $\text{pH} = \text{p}K_A = 4,76$. Les ions H_3O^+ réagissent (quasi totalement) avec la base : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Il reste $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-3} = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Même volume pour les deux espèces : $\text{pH} = 4,76 + \log \frac{9,0 \times 10^{-3}}{1,1 \times 10^{-2}} = 4,67$. Le pH n'a baissé que de 0,09 !

Tampons en biologie et au laboratoire

- **Le sang** : $\text{pH} = 7,40 \pm 0,05$, maintenu surtout par le couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ ($\text{p}K_A = 6,1$ à 37°C) avec $[\text{HCO}_3^-] \approx 20 [\text{CO}_2]$: $6,1 + \log 20 = 7,4$. La respiration élimine l'excès de CO_2 . En dessous de 7,35 ou au-dessus de 7,45, on parle d'acidose ou d'alcalose.
- **Les cellules** utilisent aussi le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{p}K_A = 7,2$) ; les protéines (acides α -aminés) participent à l'effet tampon.
- **Au laboratoire** : les solutions tampons de pH 4, 7 et 10 servent à étalonner le pH-mètre (fiche 1).

Au labo – Acide fort, acide faible et mesure d'un $\text{p}K_A$

1. Fort ou faible ? On mesure au pH-mètre étalonné le pH de solutions d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque à $1,0 \times 10^{-2}$ puis $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (obtenue par dilution au dixième).

$c (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	Conclusion
acide chlorhydrique	2,0	3,0	$\text{pH} = -\log c$: acide fort
acide éthanoïque	3,4	3,9	$\text{pH} > -\log c$, +0,5 par dilution : acide faible

2. Mesure d'un $\text{p}K_A$. On mélange des volumes égaux de solutions d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium de même concentration : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, donc $\text{pH} = \text{p}K_A$. On mesure environ 4,8. On peut aussi lire le $\text{p}K_A$ sur une courbe de titrage : c'est le pH à la demi-équivalence (fiche 3).

2 Les pièges à éviter

Attention – Les erreurs classiques

- **Inverser le sens du classement.** Plus le $\text{p}K_A$ est **petit**, plus l'acide est fort ; plus le $\text{p}K_A$ est **grand**, plus la base est forte. Pour K_A , c'est l'inverse de $\text{p}K_A$.
- **Appliquer $\text{pH} = -\log c$ à un acide faible.** Cette formule est réservée aux acides forts. Pour un acide faible, $[\text{H}_3\text{O}^+]_f < c$: il faut résoudre l'équation du second degré (ou mesurer).
- **Garder la racine négative** de l'équation du second degré, ou oublier c° . Une concentration est positive, et x doit être inférieur à c : contrôle toujours $0 < x < c$.
- **Écrire $\log([AH]/[A^-])$ au lieu de $\log([A^-]/[AH])$.** Moyen mnémotechnique : quand la **base** est majoritaire, le pH est **au-dessus** du $\text{p}K_A$, donc le log doit être positif : base au numérateur.
- **Confondre zone de virage et pH_E .** On choisit l'indicateur dont la zone de virage **contient** pH_E , pas celui dont le $\text{p}K_A$ est « le plus proche de 7 ».

3 Avec Python

Les deux capacités numériques du programme : taux d'avancement final d'un acide faible (équation du § 4) et diagramme de distribution d'un couple de pK_A donné.

```
from math import sqrt, log10
import matplotlib.pyplot as plt

# 1. Taux d'avancement final d'un acide faible AH dans l'eau ( $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ )
def taux_avancement(c, pKa):
    """c : concentration apportée (mol/L). Renvoie tau et le pH."""
    Ka = 10**(-pKa)
    delta = Ka**2 + 4*Ka*c          #  $x^2 + Ka*x - Ka*c = 0$ ,  $x = [H_3O^+]$ 
    x = (-Ka + sqrt(delta)) / 2    # seule racine positive
    return x / c, -log10(x)

for c in [1e-1, 1e-2, 1e-3, 1e-4]:
    tau, pH = taux_avancement(c, 4.76)          # acide éthanóique
    print(f"c = {c:.0e} mol/L : pH = {pH:.2f}, tau = {100*tau:.1f} %")

# 2. Diagramme de distribution d'un couple de pKa donné
pKa = 4.76
pH = [i/10 for i in range(0, 141)]             # pH de 0 à 14, pas de 0,1
pAH = [100 / (1 + 10**(p - pKa)) for p in pH]   # % de la forme acide
pA = [100 - q for q in pAH]                    # % de la forme basique
plt.plot(pH, pAH, label="% AH"); plt.plot(pH, pA, label="% A-")
plt.xlabel("pH"); plt.ylabel("pourcentage"); plt.legend(); plt.grid()
plt.show()
for p in [3.76, 4.76, 5.76]:
    print(f"pH = {p} : % AH = {100/(1+10**(p-pKa)):.1f}")
```

Python

Ce que le programme affiche (valeurs exactes obtenues en l'exécutant) :

```
c = 1e-01 mol/L : pH = 2.88, tau = 1.3 %
c = 1e-02 mol/L : pH = 3.39, tau = 4.1 %
c = 1e-03 mol/L : pH = 3.91, tau = 12.3 %
c = 1e-04 mol/L : pH = 4.47, tau = 33.9 %
pH = 3.76 : % AH = 90.9
pH = 4.76 : % AH = 50.0
pH = 5.76 : % AH = 9.1
```

Python

La fenêtre graphique montre les deux courbes du diagramme de distribution ci-dessus : %AH décroît de 100 à 0, %A⁻ croît de 0 à 100, elles se croisent en (4,76 ; 50). On retrouve que τ augmente quand c diminue. Pour un autre couple, il suffit de changer pK_A .

4 Exercices

Exercice 1 ★ – Classer et identifier

Données à 25 °C : acide méthanoïque $pK_A = 3,75$; ion ammonium $K_A = 5,6 \times 10^{-10}$; acide benzoïque $K_A = 6,3 \times 10^{-5}$; acide éthanoïque $pK_A = 4,76$.

1. Calculer les pK_A ou K_A manquants. Classer ces acides du plus fort au plus faible. Quelle est la base conjuguée la plus forte ?
2. Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau et l'expression de sa constante d'acidité.
3. On mesure, pour des solutions à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: acide nitrique pH 2,0 ; acide lactique pH 3,0 ; hydroxyde de potassium (potasse) pH 12,0 ; méthylamine pH 11,3. Pour chaque espèce, dire si elle est forte ou faible et calculer le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau.

Exercice 2 ★★ – Composition d'une solution d'acide benzoïque

On dissout de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($pK_A = 4,20$) dans l'eau : concentration apportée $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction avec l'eau et dresser le tableau d'avancement en concentrations.
2. Établir l'équation vérifiée par $x = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$, la résoudre, puis donner le pH, la composition finale et le taux d'avancement final.
3. On dilue la solution 10 fois. Le calcul donne alors pH = 3,83. Calculer le nouveau taux d'avancement. Commenter.
4. Quelle est l'espèce prédominante du couple dans les deux solutions ? Et dans une boisson de pH 6,0 contenant du benzoate (conservateur E211) ?

Exercice 3 ★★ – Indicateurs colorés

1. Le rouge de méthyle a un $pK_A \approx 5,0$; sa forme acide est rouge, sa forme basique jaune. Tracer son diagramme de prédominance et donner la couleur d'une solution de pH 2, de pH 5 et de pH 9.
2. Montrer que pour $\text{pH} = pK_A + 1$, la forme basique représente environ 91 % de l'indicateur.
3. Choisir, dans le tableau du cours, un indicateur pour : a) le titrage de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique ($\text{pH}_E = 5,6$) ; b) le titrage de l'acide méthanoïque par la soude ($\text{pH}_E = 8,4$). Justifier.

Exercice 4 ★★★ – Type bac : l'effort musculaire et le pH du sang

Document 1 – Le tampon du sang. Le pH du plasma sanguin est maintenu à $7,40 \pm 0,05$. Le principal système tampon est le couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ de $pK_{A2} = 6,1$ à 37 °C. Chez une personne au repos : $[\text{HCO}_3^-] = 24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = 1,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Document 2 – L'acide lactique. Lors d'un effort intense, les muscles produisent de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ (noté HA, $pK_{A1} = 3,86$), qui passe dans le sang. On considère un apport de 3,0 mmol d'acide lactique par litre de sang.

Document 3 – La respiration. Accélérée pendant l'effort, elle élimine le CO_2 en excès : on admet qu'elle maintient $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ à sa valeur de repos.

1. Vérifier, par un calcul, la valeur du pH du sang au repos.

2. Sous quelle forme l'acide lactique se trouve-t-il majoritairement dans le sang ? Calculer le rapport $[A^-]/[HA]$ à pH 7,40.
3. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide lactique et l'ion hydrogénocarbonate. Montrer que sa constante d'équilibre vaut $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$ et la calculer. On admet que la réaction est totale.
4. Calculer les nouvelles concentrations en HCO_3^- et CO_2 , H_2O , puis le pH du sang, **sans** respiration (tout le CO_2 formé reste dissous).
5. Même question en tenant compte du document 3. Conclure sur le rôle de la respiration.
6. Quel serait le pH si l'on ajoutait 3,0 mmol d'acide fort à un litre d'eau pure ? Conclure.

5 Teste-toi (QCM)

- 1 Le couple le plus acide (acide le plus fort) est celui de :
 A. $pK_A = 9,25$ B. $pK_A = 4,76$
 C. $pK_A = 3,75$ D. $pK_A = 6,35$
- 2 Une solution d'acide faible de concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ peut avoir pour pH :
 A. 1,5 B. 2,0
 C. 3,2 D. 8,0
- 3 À 25 °C, une solution de soude à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a pour pH :
 A. 3,0 B. 7,0
 C. 11,0 D. 13,0
- 4 Pour un couple de $pK_A = 9,2$, dans une solution de pH 8,2 :
 A. $[A^-] = 10 [AH]$ B. $[AH] = 10 [A^-]$
 C. $[AH] = [A^-]$ D. $[AH] = 2 [A^-]$
- 5 Une solution tampon :
 A. a toujours un pH égal à 7 B. est une solution d'acide fort
 C. a un pH qui varie peu par ajout modéré d'acide D. a un pH qui ne varie jamais

L'essentiel à retenir

- $K_A = [A^-]_{\text{eq}}[H_3O^+]_{\text{eq}}/([AH]_{\text{eq}} c^\circ)$, $pK_A = -\log K_A$; sans unité, dépend de T .
- $K_e = [H_3O^+][HO^-]/c^{\circ 2} = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25 °C ; neutre : $pH = pK_e/2$.
- **Fort** : réaction totale avec l'eau ($\tau = 1$) ; **faible** : équilibre ($\tau < 1$).
- $\tau = [H_3O^+]_f/c$ (acide) ou $[HO^-]_f/c$ (base).
- Acide fort : $pH = -\log(c/c^\circ)$; base forte : $pH = 14 + \log(c/c^\circ)$ à 25 °C.
- Acide faible : $x^2 + K_A c^\circ x - K_A c^\circ c = 0$, racine positive.
- pK_A petit : acide fort ; pK_A grand : base forte.
- $pH = pK_A + \log([A^-]/[AH])$; AH prédomine si $pH < pK_A$.
- Indicateur : virage $\approx pK_A \pm 1$, doit contenir pH_E .
- Acide α -aminé : amphion majoritaire entre pK_{A1} et pK_{A2} .
- Tampon : AH et A^- en quantités voisines, $pH \approx pK_A$, varie peu.

6 Corrigés

Exercice 1

1. $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = -\log(5,6 \times 10^{-10}) = 9,25$; $pK_A(\text{benzoïque}) = -\log(6,3 \times 10^{-5}) = 4,20$; $K_A(\text{méthanoïque}) = 10^{-3,75} = 1,8 \times 10^{-4}$; $K_A(\text{éthanoïque}) = 10^{-4,76} = 1,7 \times 10^{-5}$. Du plus fort au plus faible (pK_A croissants) : méthanoïque (3,75) ; benzoïque (4,20) ; éthanoïque (4,76) ; ion ammonium (9,25). Base conjuguée la plus forte : celle du pK_A le plus grand, l'ammoniac NH_3 .

$$2. \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ ; K_A = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}c^\circ}$$

3. Acide nitrique : $\text{pH} = 2,0 = -\log c$, $\tau = 10^{-2,0}/10^{-2} = 1$: fort. Acide lactique : $\tau = 10^{-3,0}/1,0 \times 10^{-2} = 0,10$: faible. Potasse : $[\text{HO}^-] = 10^{-14}/10^{-12,0} = 1,0 \times 10^{-2}$, $\tau = 1$: base forte. Méthylamine : $[\text{HO}^-] = 10^{-14}/10^{-11,3} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\tau = 0,20$: base faible.

Exercice 2

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; état final : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = c - x$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$.

2. $K_A = \frac{x^2}{(c-x)c^\circ}$ donne (avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $x^2 + K_A x - K_A c = 0$ avec $K_A = 10^{-4,20} = 6,31 \times 10^{-5}$ et $K_A c = 3,15 \times 10^{-7}$. $\Delta = (6,31 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 3,15 \times 10^{-7} = 1,27 \times 10^{-6}$, $\sqrt{\Delta} = 1,13 \times 10^{-3}$, $x = \frac{-6,31 \times 10^{-5} + 1,13 \times 10^{-3}}{2} = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $\text{pH} = 3,27$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,3 \times 10^{-4}$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-] = 1,9 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\tau = 5,3 \times 10^{-4}/5,0 \times 10^{-3} = 0,11$ (11 %).

3. $c' = 5,0 \times 10^{-4}$; $\tau' = 10^{-3,83}/5,0 \times 10^{-4} = 0,30$ (30 %). La dilution augmente le taux d'avancement d'un acide faible ; le pH n'a augmenté que de 0,56 (et non de 1 comme pour un acide fort).

4. Dans les deux solutions, $\text{pH} < 4,20$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ prédomine. À $\text{pH} 6,0 > 4,20 + 1$: l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ prédomine très largement ($10^{1,8} \approx 63$ fois plus que l'acide).

Exercice 3

1. Rouge (forme acide) pour $\text{pH} < 5,0$, jaune pour $\text{pH} > 5,0$; pH 2 : rouge ; pH 5 : teinte sensible orangée ; pH 9 : jaune. 2. $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_A} = 10^1 = 10$, donc $\% \text{Ind}^- = \frac{10}{11} \times 100 = 91 \%$. 3. a) $\text{pH}_E = 5,6$: rouge de méthyle (4,2 – 6,2). b) $\text{pH}_E = 8,4$: phénolphthaleïne (8,2 – 10,0), dont la zone de virage contient pH_E ; le BBT (virage terminé à 7,6) changerait de couleur avant l'équivalence.

Exercice 4

$$1. \text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} = 6,1 + \log \frac{24}{1,2} = 6,1 + 1,30 = 7,4.$$

$$2. \text{pH} = 7,40 \gg \text{p}K_{A1} = 3,86 : \text{l'ion lactate } \text{A}^- \text{ prédomine ; } \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{7,40-3,86} = 10^{3,54} = 3,5 \times 10^3.$$

$$3. \text{HA} + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}. K = \frac{[\text{A}^-][\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{[\text{HA}][\text{HCO}_3^-]} ; \text{en multipliant numérateur et dénominateur par } [\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ : K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]c^\circ} \times \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]c^\circ}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{6,1-3,86} = 10^{2,24} = 1,7 \times 10^2.$$

4. Réaction totale, HA limitant ($3,0$ contre $24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $[\text{HCO}_3^-] = 24 - 3,0 = 21 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = 1,2 + 3,0 = 4,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. $\text{pH} = 6,1 + \log \frac{21}{4,2} = 6,1 + 0,70 = 6,8$: acidose grave.

5. $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = 1,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\text{pH} = 6,1 + \log \frac{21}{1,2} = 6,1 + 1,24 = 7,3$ (7,34 avec plus de chiffres), proche de la plage normale. La respiration, en éliminant le CO_2 , rend le tampon beaucoup plus efficace.

6. Acide fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = -\log(3,0 \times 10^{-3}) = 2,52$. Sans tampon, le pH chuterait de près de 5 unités : le tampon limite la baisse à quelques dixièmes.

QCM

1. C (plus petit $\text{p}K_A$). · 2. C (acide faible : $\text{pH} > -\log c = 2,0$, mais solution acide). · 3. C ($14 + \log 10^{-3} = 11,0$). · 4. B ($\log([A^-]/[AH]) = 8,2 - 9,2 = -1$). · 5. C (un tampon limite les variations de pH, il ne les supprime pas).