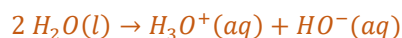


▪ Réaction d'autoprotolyse de l'eau

L'eau est une espèce amphotère : l'eau en tant qu'acide peut réagir avec l'eau en tant que base. Cette réaction est non totale. Couples : ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$) et ($\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$).

Équation de réaction



Constante de réaction K_e = produit ionique de l'eau

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{c^{\circ 2}} = 10^{-14} \text{ à température standard}$$

Comme pour le pH, on emploie l'opérateur p pour définir le p K_e : $pK_e = -\log(K_e) = 14$

▪ Acides faibles et acides forts

Acide faible

Un acide est faible si _____
sa réaction avec l'eau est non totale



Alors le taux d'avancement final $\tau < 1$

$pH > -\log(c_i)$ où c_i désigne la concentration de l'acide apporté en solution

Acide fort

Un acide est fort si _____
sa réaction avec l'eau est totale



Alors le taux d'avancement final $\tau = 1$

Dans le cas d'une solution aqueuse d'acide fort de concentration initiale en soluté apporté c_i ,
 $pH = -\log(c_i)$

Ex. : Forts : acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique // faibles : acides carboxyliques, acide phosphorique, etc.

▪ Bases faibles et bases fortes

Base faible

Une base est faible si _____
sa réaction avec l'eau est non totale



Alors le taux d'avancement final $\tau < 1$

Base fort

Une base est forte si _____
sa réaction avec l'eau est totale



Alors le taux d'avancement final $\tau = 1$

Dans le cas d'une solution aqueuse de base forte de concentration initiale en soluté apporté c_i ,

$$pH = pK_e + \log(c_i)$$

Ex. : Fortes : hydroxyde de sodium, de potassium, de calcium // faibles : ammoniac, ions carboxylates, etc.

▪ Constante d'acidité

Constante d'acidité : notée K_A , c'est la constante de réaction K de la réaction entre un acide et l'eau.

Équation de réaction



Expression de K_A

$$K_A = \frac{[\text{A}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{AH}(\text{aq})]_{\text{éq}}}$$

Cette constante exprime donc la « générosité » d'un acide pour fournir son proton à l'eau. Plus K_A est grand, plus l'acide est dissocié. Alors la proportion d'acide est faible à l'état final d'équilibre, à la faveur d'une forte proportion de base conjuguée dans le système.

Comme pour le pH, on emploie l'opérateur p pour définir le p K_A : $pK_A = -\log(K_A)$

Le pK_A mesure « l'avarice » d'un acide pour son proton. Plus le pK_A est grand, moins l'acide est dissocié dans l'eau, et moins cet acide est fort.

Le pK_A mesure « l'appétit » d'une base pour un proton. Plus le pK_A est grand, plus la base se protone dans l'eau, et plus cette base est forte.

Couple	H_3O^+ / H_2O	$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$	$HCOOH / HCOO^-$	CH_3COOH / CH_3COO^-	NH_4^+ / NH_3	H_2O / HO^-
pK_A à 25 °C	0,0	2,1	3,8	4,8	9,3	14

▪ Espèce prédominante d'un couple dans une solution

Relation d'Henderson-Hasselbach : à l'aide de la définition du pK_A , du pH et des propriétés du logarithme, nous montrons que :

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

Diagramme de prédominance :



Si $pH < pK_A$

Alors $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < 0$ donc

$$\frac{[A^-]}{[AH]} < 1 \text{ donc } [A^-] < [AH]$$

L'acide prédomine sur la base.

Si $pH = pK_A$

Alors $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = 0$ donc

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 1 \text{ donc } [A^-] = [AH]$$

Aucune des deux espèces ne prédomine. Cas du mélange équimolaire (en même quantité de matière et donc en même concentration).

Si $pH > pK_A$

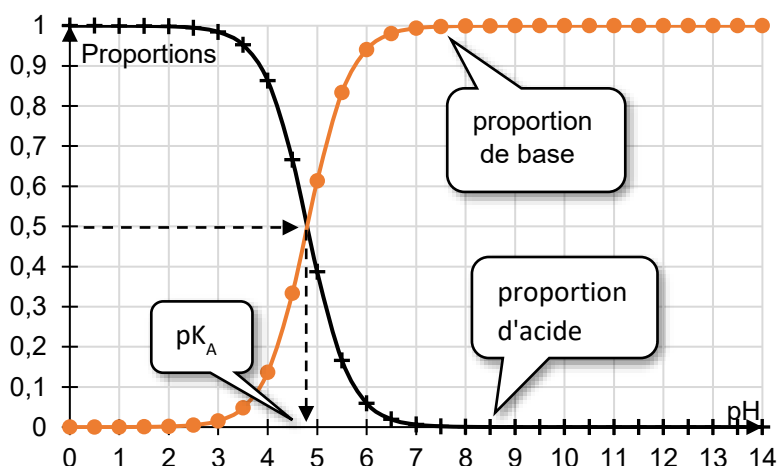
Alors $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) > 0$ donc

$$\frac{[A^-]}{[AH]} > 1 \text{ donc } [A^-] > [AH]$$

La base prédomine sur l'acide.

Le diagramme de distribution, plus quantitatif, est quant à lui un graphique qui représente les proportions en acide et en base d'un couple donné en fonction du pH de la solution aqueuse qu'ils composent.

À l'intersection des deux courbes représentatives, il y a égales proportions donc 50 % de chaque espèce et l'abscisse du point indique donc la valeur du pK_A du couple.



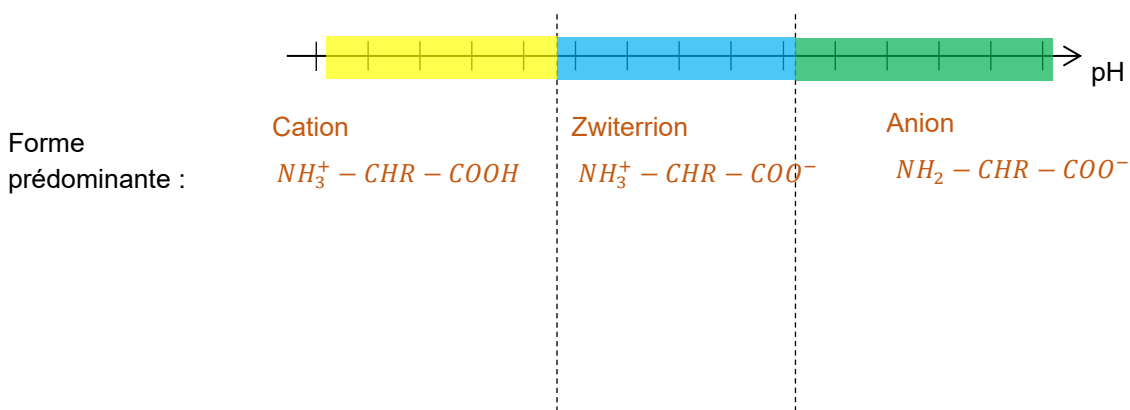
▪ Grandes catégories de couples acide-base

➤ Les **indicateurs colorés acido-basiques**. Il s'agit de couples, souvent notés InH / In^- , dans lesquels l'espèce acide et l'espèce basique apportent chacune une couleur différente à la solution. La couleur perçue à l'œil traduit si l'espèce acide prédomine, l'espèce basique ou bien un mélange des deux espèces en proportions voisines : c'est la teinte sensible de la zone de virage ; elle s'étend de part et d'autre du pK_A du couple.

Indicateur coloré	pK_A	Couleur (acide)	Zone de virage	Couleur (base)
Hélianthine	3,4	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Bleu de bromothymol	7,1	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Phénolphthaléine	9,4	incolore	8,2 – 10,0	rose
Alizarine	11,2	rouge	11,0 – 12,4	incolore

➤ Les **acides α -aminés**. Il s'agit d'espèces chimiques dont la formule compte un groupement carboxyle ($-\text{COOH}$) et un groupement amine ($-\text{NH}_2$) portés par le même carbone central. Ces espèces possèdent deux pK_A , l'un associé au groupement carboxyle (voisin de 4,8) et l'autre associé au groupement amine (voisin de 9,2). Ces espèces chimiques sont à la base de la composition des protéines dans le domaine du vivant.

Allure d'un diagramme de prédominance d'un acide α -aminé :



➤ Les **solutions tampons**. Il s'agit de solutions dont le pH varie peu dans l'ajout d'acide ou de base, ou bien à l'occasion d'une dilution modérée. Elles sont obtenues généralement au moyen d'un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée. Le pH d'une telle solution est alors voisin du pK_A du couple à l'œuvre. Ces solutions sont employées pour garantir la stabilité de l'acidité d'un milieu, par exemple dans le domaine de la santé.