

## Chimie 7 : Constante d'acidité d'un couple acide / base

### 1. Comment définir et utiliser le produit ionique de l'eau ?

Exploisons l'activité préparatoire A, page 143.

#### 1.1 Autoprotolyse de l'eau

L'eau est un ampholyte et joue le rôle d'acide et de base. Il existe donc une réaction acido-basique entre l'acide,  $\text{H}_2\text{O}$  et la base,  $\text{H}_2\text{O}$  [Doc. 1].

La réaction d'équation :  $\text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{HO}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$  est appelée autoprotolyse de l'eau. Elle fournit autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde.

À 25 °C, dans l'eau pure :

$$\text{pH}_{\text{éq}} = 7,0 \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### 1.2 Taux d'avancement final de la réaction d'autoprotolyse

Établissons le tableau d'avancement relatif à cette réaction.

Équation		$2 \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$		
État	Avancement	$n (\text{H}_2\text{O})$	$n (\text{H}_3\text{O}^+)$	$n (\text{HO}^-)$
initial	0	$n_i$	0	0
à l'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$n_i - 2x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

L'avancement à l'équilibre, pour un volume  $V$ , vaut :

$$x_{\text{éq}} = n_{\text{éq}}(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V = 10^{-\text{pH}_{\text{éq}}} \cdot V$$

À 25 °C,  $\text{pH}_{\text{éq}} = 7,0$ . Pour un volume  $V = 1,0 \text{ L}$ ,  $x_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}$

L'avancement maximal vaut :  $x_{\text{max}} = \frac{n_i}{2}$

La quantité initiale d'eau  $n_i$ , dans un volume  $V$ , s'exprime grâce aux masses volumique  $\mu_0$  et molaire  $M$  de l'eau :  $n_i = \frac{\mu_0 \cdot V}{M}$

$$\text{D'où : } x_{\text{max}} = \frac{n_i}{2} = \frac{\mu_0 \cdot V}{2M}$$

$$\text{Pour } V = 1,0 \text{ L}, \quad x_{\text{max}} = \frac{1,00 \times 10^3 \times 1,0}{2 \times 18,0} = 28 \text{ mol}$$

Le taux d'avancement final vaut alors :

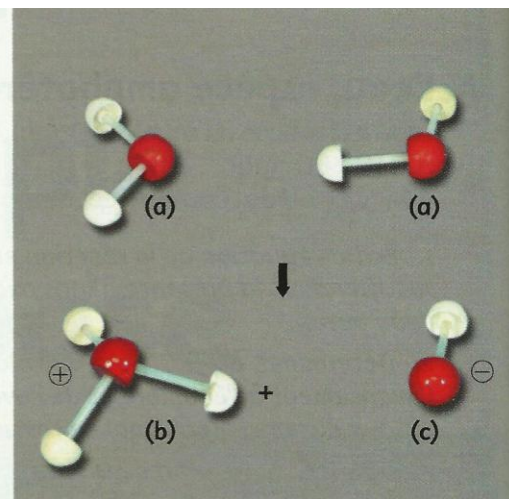
$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{1,0 \times 10^{-7}}{28} = 3,6 \times 10^{-9}$$

Ce taux d'avancement final est très faible.

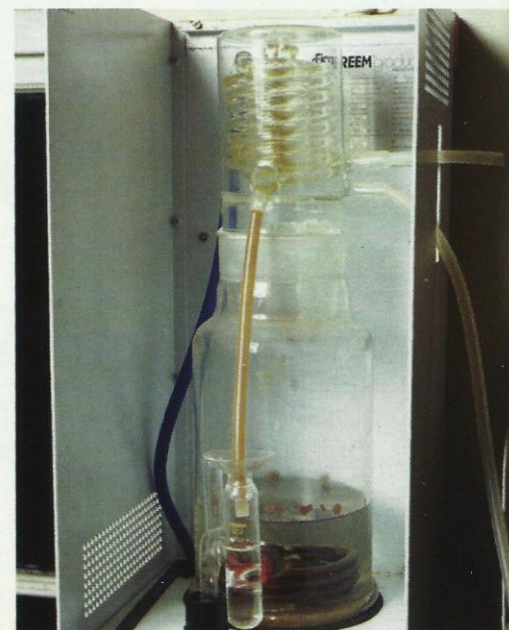
Dans l'état final, la quantité d'eau  $n_{\text{éq}} (\text{H}_2\text{O}) = n_i - 2 x_{\text{éq}} \approx n_i$

L'eau pure contient essentiellement des molécules d'eau et très peu d'ions oxonium et hydroxyde.

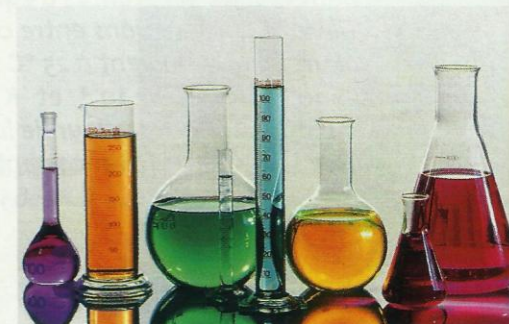
La réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée.



Doc. 1 Par transfert d'un proton  $\text{H}^+$  entre deux molécules d'eau (a), il se forme : un ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  (b) et un ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  (c).



Doc. 2 Cet appareil permet d'obtenir de l'eau distillée. Pour obtenir de l'eau pure, il faut réaliser plusieurs distillations successives et utiliser une verrerie adaptée.



Doc. 3 Toutes ces solutions aqueuses contiennent des ions oxonium et des ions hydroxyde.



### 1.3 Produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toute solution aqueuse. Toute solution aqueuse contient donc, entre autres, des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$  [Doc. 3]. Leurs concentrations sont reliées par le produit ionique de l'eau.

Dans toute solution aqueuse, le produit ionique de l'eau est défini par :

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

avec  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$  et  $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$  exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- $K_e$  est indépendant de la nature des espèces dissoutes dans la solution.
- $K_e$  ne dépend que de la température : à  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Pour des raisons de commodité, on utilise souvent le  $\text{p}K_e$  défini par :

$$\text{p}K_e = -\log K_e \quad \text{soit : } K_e = 10^{-\text{p}K_e} ; \quad \text{à } 25^\circ\text{C}, \quad \text{p}K_e = 14,0$$

La valeur de  $K_e$  croît avec la température. Celle de  $\text{p}K_e$  varie en sens inverse et diminue lorsque la température augmente [Doc. 4].

Température ( $^\circ\text{C}$ )	$K_e$	$\text{p}K_e$
0	$0,11 \times 10^{-14}$	15,0
25	$1,00 \times 10^{-14}$	14,0
50	$5,50 \times 10^{-14}$	13,3
100	$55,2 \times 10^{-14}$	12,3

Doc. 4 Le produit ionique  $K_e$  de l'eau croît avec la température alors que le  $\text{p}K_e$  diminue.

### 1.4 pH et concentrations en ions hydroxyde

#### Activité 1

##### Comment relier pH et $[\text{HO}^-]$ ?

On dispose de deux solutions aqueuses A et B. À  $25^\circ\text{C}$ , la concentration en ions  $\text{HO}^-$  dans la solution A vaut :  $[\text{HO}^-]_A = 5,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et le pH de la solution B vaut  $\text{pH}_B = 8,4$ .

En utilisant les propriétés de la fonction log [Doc. 5], déterminer :

1. le pH de la solution A ;
2. la concentration en ions  $\text{HO}^-$  dans la solution B.

##### ► Exploitation

- Par définition<sup>1</sup>,  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  se déduit du produit ionique,  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} \quad \text{soit : } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$$

En utilisant le document 5, on obtient :

$$\text{pH} = -(\log K_e - \log [\text{HO}^-])$$

$$\text{soit : } \text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{HO}^-]$$

Pour la solution A, à  $25^\circ\text{C}$  :

$$\text{pH}_A = 14,0 + \log (5,5 \times 10^{-3}) = 11,7$$

- La relation  $\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{HO}^-]$  équivaut à :  $\log [\text{HO}^-] = \text{pH} - \text{p}K_e$   
d'où :  $[\text{HO}^-] = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour la solution B, à  $25^\circ\text{C}$  :

$$[\text{HO}^-]_B = 10^{(8,4 - 14,0)} = 10^{-5,6} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- $\log 10^x = x$
- $\log (a \cdot b) = \log a + \log b$
- $\log a^n = n \cdot \log a$
- $\log 1 = 0$  et  $\log 10 = 1$
- $\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$

Doc. 5 Quelques propriétés de la fonction logarithme décimal.

1. Les réactions acido-basiques étant très rapides, nous admettrons que l'état d'équilibre est toujours atteint en solution aqueuse.

Dans ce cas, l'indice « éq » ne sera plus indiqué par la suite.

Le pH se détermine à partir de la concentration en ions  $\text{HO}^-$ , exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{HO}^-]$$

La concentration en ions hydroxyde  $[\text{HO}^-]$  se déduit du pH par la relation :

$$[\text{HO}^-] = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_e)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



## 1.5 Solutions neutre, acide, basique

• Par définition, dans une solution neutre :  $[H_3O^+] = [HO^-]$

Le produit ionique s'écrit alors :  $K_e = [H_3O^+]^2$

soit :  $\log K_e = \log([H_3O^+]^2) = 2 \cdot \log [H_3O^+]$

et  $-\log [H_3O^+] = -\frac{1}{2} \log K_e$  soit :  $pH = \frac{1}{2} pK_e$  [Doc. 6].

• Par définition, dans une solution acide :  $[H_3O^+] > [HO^-]$

soit, en multipliant les deux membres de l'inégalité par  $[H_3O^+]$  :

$[H_3O^+]^2 > K_e$  et  $-\log([H_3O^+]^2) < -\log K_e$ , d'où :  $pH < \frac{1}{2} pK_e$  [Doc. 6].

• Par définition, dans une solution basique :  $[H_3O^+] < [HO^-]$

soit, par un calcul similaire :  $pH > \frac{1}{2} pK_e$  [Doc. 6].

Dans une solution neutre :  $[H_3O^+] = [HO^-]$  soit :  $pH = \frac{1}{2} pK_e$

Dans une solution acide :  $[H_3O^+] > [HO^-]$  soit :  $pH < \frac{1}{2} pK_e$

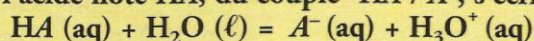
Dans une solution basique :  $[H_3O^+] < [HO^-]$  soit :  $pH > \frac{1}{2} pK_e$

> Pour s'entraîner : Ex. 1 et 3

## 2. Comment définir la constante d'acidité d'un couple acide / base ?

### 2.1 Définition

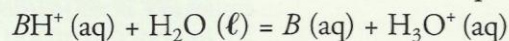
L'équation de la réaction qui se produit lors de la mise en solution dans l'eau de l'acide noté HA, du couple<sup>2</sup> HA / A<sup>-</sup>, s'écrit :



La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est appelée *constante d'acidité* du couple HA / A<sup>-</sup> ; elle est notée  $K_A$ .

$$K_A = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

De même, la constante d'acidité du couple BH<sup>+</sup>/B est égale à la constante d'équilibre de la réaction, entre l'acide BH<sup>+</sup> et l'eau, d'équation :



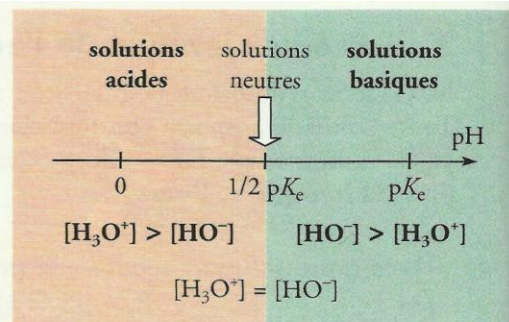
La constante d'acidité du couple BH<sup>+</sup>/B a pour expression :

$$K_A = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[BH^+]}$$

La constante d'acidité ne dépend que de la température [Doc. 7].

On définit aussi le  $pK_A$  du couple HA / A<sup>-</sup> (Doc. 8 et page 2 des rabats) :

$$pK_A = -\log K_A \text{ soit : } K_A = 10^{-pK_A}$$



Doc. 6 Solutions neutres, acides, basiques. À 25 °C, le pH d'une solution neutre est égal à 7,0.

2. Pour alléger l'écriture, les couples seront notés HA / A<sup>-</sup>, sans mention (aq) bien que toutes les espèces soient en solutions aqueuses.

Température (°C)	$K_A$
0	$8,0 \times 10^{-11}$
25	$6,3 \times 10^{-10}$
50	$3,1 \times 10^{-9}$

Doc. 7 Variation avec la température de la constante d'acidité du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub>.

	$pK_A$
NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	33
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	15,9
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	10,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	9,20
HClO/ClO <sup>-</sup>	7,50
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H/CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,75
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,20
HCO <sub>2</sub> H/HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,75
HNO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,30
CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H/CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,80
HNO <sub>3</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1,8
HBr/Br <sup>-</sup>	-4,1
HCl/Cl <sup>-</sup>	-6,3

Doc. 8 Quelques valeurs de  $pK_A$  à 25 °C.



## 2.2 Relation entre pH et $pK_A$

Pour tout couple acide / base,  $A/B$ , on peut écrire :

$$pK_A = -\log K_A = -\log \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[A]}$$

En utilisant les propriétés de la fonction logarithme, on obtient :

$$pK_A = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[B]}{[A]}$$

soit : 
$$-\log [H_3O^+]_{\text{eq}} = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

En utilisant la définition du pH, il vient :

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}$$

La relation entre pH et  $pK_A$  s'écrit :

• pour le couple noté  $HA/A^-$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

• pour le couple noté  $BH^+/B$

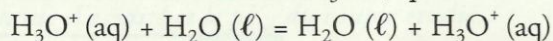
$$pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

## 2.3 Constantes d'acidité des couples de l'eau

L'eau, espèce amphotère, intervient dans deux couples acide / base :

• Pour le couple  $H_3O^+ / H_2O$  :

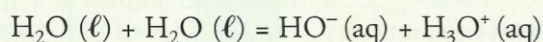
La constante d'acidité,  $K_{A1}$ , de ce couple est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre l'acide  $H_3O^+$  (aq) et l'eau :



Elle s'écrit :  $K_{A1} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$  soit :  $K_{A1} = 1$  et  $pK_{A1} = 0$  [Doc. 9].

• Pour le couple  $H_2O / HO^-$  :

La constante d'acidité,  $K_{A2}$ , de ce couple est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction entre l'acide  $H_2O$  et l'eau :



Son expression est :  $K_{A2} = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e$

soit, à 25 °C :  $K_{A2} = 1,0 \times 10^{-14}$  et  $pK_{A2} = 14,0$  [Doc. 9].

• Couple  $H_3O^+/H_2O$

Quelle que soit la température :

$$K_{A1} = 1 \text{ et } pK_{A1} = 0$$

• Couple  $H_2O / HO^-$

$$K_{A2} = K_e$$

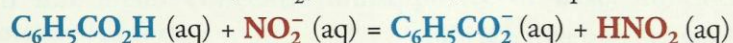
À 25 °C

$$K_{A2} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ et } pK_{A2} = 14,0$$

Doc. 9 Constantes d'acidité et  $pK_A$  des couples de l'eau.

## 2.4 Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

Considérons la réaction acido-basique entre l'acide benzoïque,  $C_6H_5CO_2H$ , en solution et l'ion nitrite,  $NO_2^-$ , en solution, selon l'équation :



La constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction s'écrit :

$$K = \frac{[C_6H_5CO_2^-] \cdot [HNO_2]}{[C_6H_5CO_2H] \cdot [NO_2^-]}$$

En multipliant numérateur et dénominateur par  $[H_3O^+]$ , on obtient :

$$K = \frac{[C_6H_5CO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_6H_5CO_2H]} \cdot \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-] \cdot [H_3O^+]}$$



En reconnaissant dans cette expression les constantes d'acidité  $K_{A_1}$  et  $K_{A_2}$  des couples  $C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-$  et  $HNO_2 / NO_2^-$ , il est possible d'écrire :

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

En utilisant les valeurs indiquées au **document 8**, on peut déterminer la valeur de  $K$  [Doc. 10] :  $K = 10^{(3,3 - 4,2)} = 10^{-0,9} = 0,13$

La constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction :  
acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2

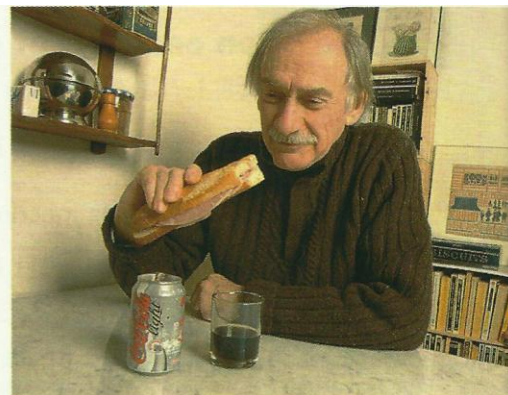
s'écrit :

$$K = \frac{[base 1] \cdot [acide 2]}{[acide 1] \cdot [base 2]}$$

Elle vaut :

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

► Pour s'entraîner : Ex. 4 et 6



**Doc. 10** Cette personne sait-elle que les ions nitrite, conservateur dans le jambon, et l'acide benzoïque, conservateur dans la boisson, réagissent suivant une réaction de constante d'équilibre  $K = 0,13$  ?

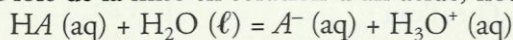
### 3. Comment comparer le comportement d'acides ou de bases en solution ?

#### 3.1 Comparaison de solutions d'acides

Par définition, à concentration apportée égale, un acide est d'autant plus fort que le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction entre l'acide et l'eau est grand.

Exploitions l'activité préparatoire B, p. 143.

• La réaction qui a lieu lors de la mise en solution d'un acide, noté HA, a pour équation :



L'eau, solvant, est le réactif en excès. L'acide HA est le réactif limitant.

L'avancement maximal  $x_{\max}$  est donc égal à la quantité initiale d'acide.

Soit, en notant  $V$ , le volume de la solution et  $C$ , la concentration apportée :

$$x_{\max} = C \cdot V$$

Dans l'état d'équilibre,  $x_{\text{eq}} = n_{\text{eq}}(H_3O^+) = [H_3O^+] \cdot V = 10^{-pH} \cdot V$

On en déduit le taux d'avancement final  $\tau$  de cette réaction :

$$\tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\max}} = \frac{10^{-pH} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

• Cette expression montre que  $\tau$  est d'autant plus élevé que le pH est faible.

• Chacun des couples acide / base est caractérisé par sa constante d'acidité  $K_A$ , ou son  $pK_A$ . Les valeurs figurant dans le **document 11** montrent que  $\tau$  est d'autant plus élevé que  $K_A$  est grand. On en déduit :

Pour une même concentration apportée d'acide, un acide est d'autant plus fort :

- que le pH de la solution est faible ;
- que la constante d'acidité  $K_A$  du couple mis en jeu est grande et donc que le  $pK_A$  est faible.

Acide	éthanoïque	méthanoïque	chlorhydrique
pH	3,40	2,90	2,00
$\tau$	0,040	0,13	1,0
$K_A$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^6$
$pK_A$	4,75	3,75	-6,3

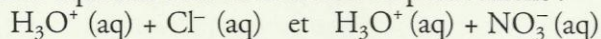
force croissante de l'acide

**Doc. 11** Évolution du comportement d'acides en solution aqueuse pour une même concentration apportée  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .



**Remarque :** La réaction avec l'eau de certains acides comme l'acide chlorhydrique HCl ou l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>, est quasi totale : le taux d'avancement final de leur réaction avec l'eau est très voisin de 1.

Leurs solutions aqueuses sont donc notées respectivement :



### 3.2 Étude de solutions de bases

Par définition, à concentration apportée égale, une base est d'autant plus forte que le taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction entre la base et l'eau est grand.

#### Activité 2

##### Comment comparer le comportement des bases en solution ?

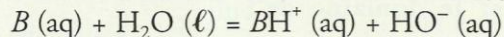
On mesure, à 25 °C, le pH de deux solutions aqueuses, S<sub>1</sub> d'ammoniac NH<sub>3</sub> et S<sub>2</sub> de méthylamine CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> de même concentration apportée :

$$C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{Doc. 12}].$$

1. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre une base B et l'eau. Donner l'expression du taux d'avancement final de cette réaction en fonction du pH et de la concentration apportée C.
2. À l'aide du document 14, mettre en relation la force de la base, le pH de la solution, la constante d'acidité et le pK<sub>A</sub> du couple étudié.

##### > Exploitation

- La réaction qui a lieu lors de la mise en solution d'une base notée B a pour équation :



L'eau, solvant, est le réactif en excès. La base B est le réactif limitant.

L'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  est donc égal à la quantité initiale de base.

Soit, en notant V le volume de la solution :  $x_{\text{max}} = C \cdot V$

Dans l'état d'équilibre,  $x_{\text{eq}} = n_{\text{eq}}(\text{HO}^-) = [\text{HO}^-] \cdot V = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_e)} \cdot V$

On en déduit le taux d'avancement final  $\tau$  de cette réaction :

$$\tau = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{(\text{pH} - \text{pK}_e)} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{(\text{pH} - \text{pK}_e)}}{C}$$

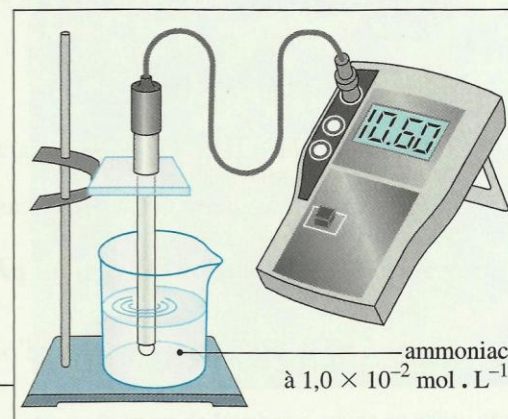
- Cette expression montre que  $\tau$  est d'autant plus élevé que le pH est grand. Par ailleurs, les valeurs figurant dans le document 14 montrent que  $\tau$  est d'autant plus élevé que K<sub>A</sub> est faible. On en déduit :

Pour une même concentration apportée de base, une base est d'autant plus forte :

- que le pH de la solution est grand ;
- que la constante d'acidité K<sub>A</sub> du couple mis en jeu est faible et donc que le pK<sub>A</sub> est grand.

**Remarque :** La réaction avec l'eau de certaines bases comme l'ion éthanolate C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> ou l'ion amidure NH<sub>2</sub><sup>-</sup> est quasi totale : le taux d'avancement final de leur réaction avec l'eau est très voisin de 1.

> Pour s'entraîner : Ex. 7 et 10



**Doc. 12** Mesures du pH des solutions  
pH<sub>S<sub>1</sub></sub> = 10,6 ; pH<sub>S<sub>2</sub></sub> = 11,4.



**Doc. 13** La chair des poissons contient de l'ammoniac et des amines.

Base	ammoniac	méthylamine
pH	10,6	11,4
$\tau$	0,040	0,25
K <sub>A</sub>	$6,3 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-11}$
pK <sub>A</sub>	9,2	10,7
<div style="text-align: center;">  force croissante de la base                 </div>		

**Doc. 14** Évolution du comportement de bases en solution aqueuse, pour une même concentration apportée  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



## 4. Comment déterminer l'espèce prédominante d'un couple acide / base ?

### 4.1 Cas général

La relation  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[B]}{[A]}$ , caractéristique d'un couple acide / base  $A / B$ , conduit à distinguer les trois cas suivants :

- Le pH de la solution est égal au  $\text{p}K_A$  du couple considéré

Si  $\text{pH} = \text{p}K_A$ , alors :  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0$  d'où :  $\frac{[B]}{[A]} = 1$  et  $[B] = [A]$

Pour  $\text{pH} = \text{p}K_A$ , l'acide et la base conjugués ont la même concentration.

- Le pH de la solution est supérieur au  $\text{p}K_A$  du couple considéré

Si  $\text{pH} > \text{p}K_A$ , alors :  $\log \frac{[B]}{[A]} > 0$  d'où :  $\frac{[B]}{[A]} > 1$  et  $[B] > [A]$

On dit alors que la base  $B$  prédomine ; c'est l'espèce prédominante du couple considéré.

Le domaine de pH défini par  $\text{pH} > \text{p}K_A$  est le domaine de prédominance de la base  $B$ .

- Le pH de la solution est inférieur au  $\text{p}K_A$  du couple considéré

Si  $\text{pH} < \text{p}K_A$ , alors :  $\log \frac{[B]}{[A]} < 0$  d'où :  $\frac{[B]}{[A]} < 1$  et  $[B] < [A]$

L'acide  $A$  prédomine ; c'est l'espèce prédominante du couple considéré.

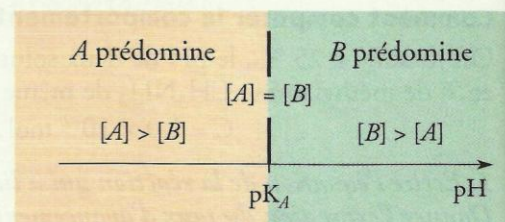
Le domaine de pH défini par  $\text{pH} < \text{p}K_A$  est le domaine de prédominance de l'acide  $A$ .

Les diagrammes de prédominance présentés aux documents 15 et 16 résument et illustrent ces résultats.

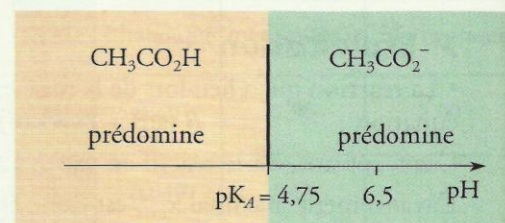
À l'aide de logiciels adaptés, il est possible de déterminer les concentrations des espèces acide / base conjuguées en solution.

Le diagramme [Doc. 17], appelé diagramme de distribution, présente, en fonction du pH, les pourcentages d'acide éthanoïque (courbe rouge), et de sa base conjuguée, l'ion éthanoate (courbe verte) en fonction du pH de la solution. À l'intersection des deux graphes, les pourcentages des espèces  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  sont égaux et on lit :

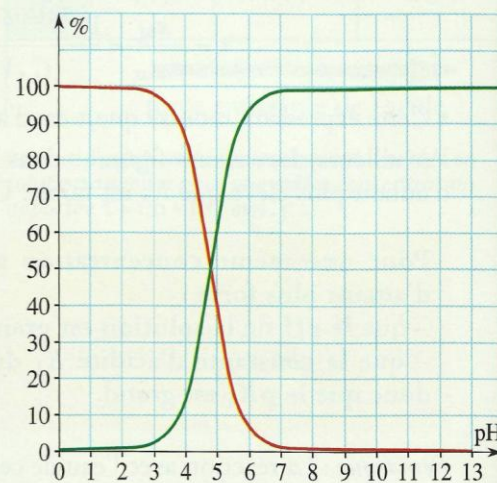
$$\text{pH} = \text{p}K_A = 4,8$$



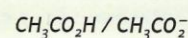
Doc. 15 Domaine de prédominance en fonction du pH.



Doc. 16 À  $\text{pH} = 6,5$  l'ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  prédomine.



Doc. 17 Diagramme de distribution des espèces acide et base conjuguée du couple :





## 4.2 Applications aux indicateurs colorés acido-basiques

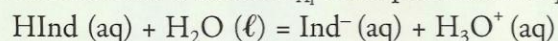
### • Définition

Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide / base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

Les couleurs des principaux indicateurs colorés sont rappelées à la page 3 des rabats de couverture.

### • Zone de virage, teinte sensible

Un indicateur coloré, constitué par le couple acide / base,  $\text{HInd} / \text{Ind}^-$ , est caractérisé par sa constante d'acidité  $K_{A_i}$  correspondant à l'équation :



Pour le couple  $\text{HInd} / \text{Ind}^-$ , comme pour tout couple acide / base, on peut écrire :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A_i} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

La teinte de l'indicateur dépend de l'espèce qui prédomine et donc du pH de la solution.

On admet que l'indicateur prend sa « teinte acide », c'est-à-dire celle de  $\text{HInd}$ , si le rapport  $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$  est supérieur à 10 :

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < \frac{1}{10} \quad \text{d'où : } \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < -1 \quad \text{et } \text{pH} < \text{p}K_{A_i} - 1$$

Pour  $\text{pH} < \text{p}K_{A_i} - 1$ , l'indicateur a sa teinte acide.

On admet de même que l'indicateur prend sa « teinte basique », c'est-à-dire celle de  $\text{Ind}^-$ , si le rapport  $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$  est supérieur à 10 :

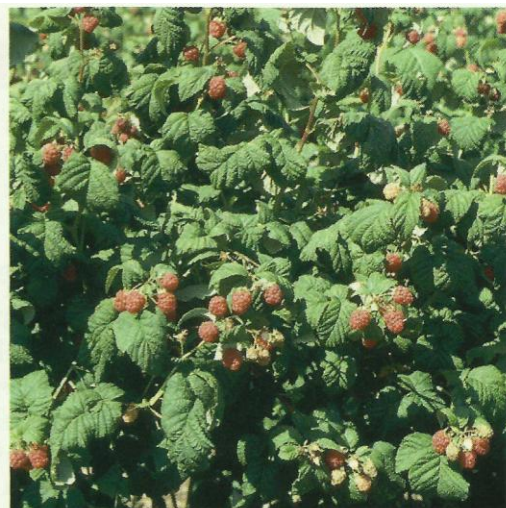
$$\log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 1 \quad \text{et } \text{pH} > \text{p}K_{A_i} + 1$$

Pour  $\text{pH} > \text{p}K_{A_i} + 1$ , l'indicateur a sa teinte basique.

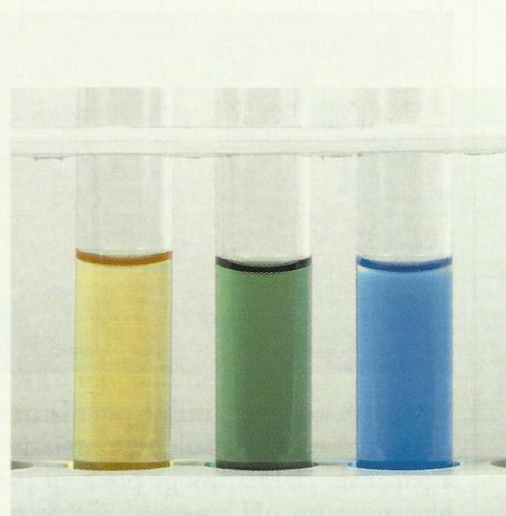
Dans la zone de pH comprise entre  $\text{p}K_{A_i} - 1$  et  $\text{p}K_{A_i} + 1$ , l'indicateur présente sa **teinte sensible**, résultat de la superposition de ses teintes acide et basique [Doc. 19] ; cette zone est appelée zone de virage de l'indicateur [Doc. 20].

Une détermination du  $\text{p}K_{A_i}$  d'un indicateur coloré est proposée en travaux pratiques, page 153.

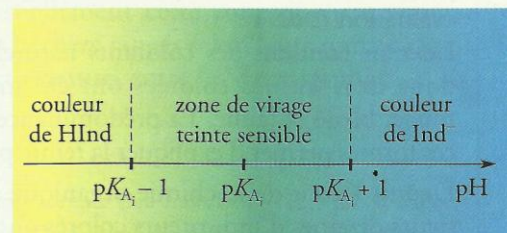
> Pour s'entraîner : Ex. 11 et 13



**Doc. 18** Le jus de framboise, rouge en milieu acide et vert en milieu basique, peut être utilisé comme indicateur coloré. Ce changement de teinte est dû à la présence de cyanidine.



**Doc. 19** Teinte acide, teinte sensible et teinte basique du bleu de bromothymol (BBT).



**Doc. 20** La couleur d'un indicateur coloré dépend de la nature de sa forme prédominante et donc du pH.