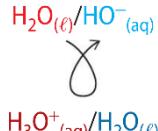


# Chapitre 10 : force des acides et des bases

## I) Produit ionique de l'eau

### 1) Autoprotolyse de l'eau

L'eau étant neutre, elle contient la même quantité, en proportion très faible, d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ . C'est une espèce amphotère qui est le seul réactif d'une réaction acidobasique **très limitée** appelée « **autoprotolyse de l'eau** », dont l'équation chimique est la suivante :



L'eau appartient à deux couples acide-base : elle est à la fois un acide et une base de Brönsted.



### 2) Produit ionique de l'eau

Cette réaction explique la formation des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$  dans l'eau pure et permet de relier leurs concentrations par une équation, vraie pour toute solution aqueuse :  $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} = K_e$ .

→  $K_e$  est appelé « **produit ionique de l'eau** », il est sans unité et toujours égal à  $10^{-14}$  à 25°C.

#### Définitions

A 25°C, le **produit ionique de l'eau** est une grandeur sans dimension, notée  $K_e$  et définie par :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{(c^0)^2} = 10^{-14}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  = concentration en ion oxonium à l'équilibre (en mol.L<sup>-1</sup>)  
 $[\text{HO}^-]_{\text{éq}}$  = concentration en ion hydroxyde à l'équilibre (en mol.L<sup>-1</sup>)

et  $c^0 = 1 \text{ mol/L}$

C'est la constante thermodynamique de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Le **pK<sub>e</sub>** de l'eau est une grandeur, sans dimension, qui dépend de la température et définie par :

$$\text{pK}_e = -\log K_e = 14 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

**Remarque :** souvent pour simplifier, on supprime le  $c^0$  des relations. Son but est d'assurer l'homogénéité des relations.

T (en °C)	$K_e$	$\text{pK}_e = -\log(K_e)$
0	$1,1 \times 10^{-15}$	14,96
20	$6,8 \times 10^{-15}$	14,17
25	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00
60	$9,6 \times 10^{-14}$	13,02

Valeurs du produit ionique de l'eau  $K_e$  et de  $\text{pK}_e$  à différentes températures T. On travaillera la plupart du temps à 25 °C.

**Exemple d'utilisation :** calculons la concentration des ions hydroxyde d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque dont le pH vaut 3,80 à 25°C.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,80} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,80}} = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

### 3) Solutions acides, basiques ou neutres

Le caractère acido-basique d'une solution aqueuse est lié à la concentration des ions oxonium et hydroxyde, donc au pH et au pKe.

Caractère	Définition	Conséquence sur le pH	
Acide	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} > [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$	$\text{pH} < \frac{\text{p}K_e}{2}$	$\text{pH} < 7,00 \text{ à } 25^\circ\text{C}$
Neutre	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$	$\text{pH} = \frac{\text{p}K_e}{2}$	$\text{pH} = 7,00 \text{ à } 25^\circ\text{C}$
Basique	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} < [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$	$\text{pH} > \frac{\text{p}K_e}{2}$	$\text{pH} > 7,00 \text{ à } 25^\circ\text{C}$

## II) Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau.

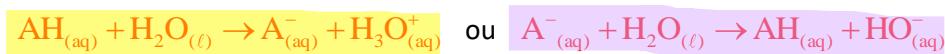
### 1) Force des acides et des bases

#### Définitions

On appelle **acide faible AH** (respectivement **base faible**), un acide (respectivement une base) qui ne réagit pas totalement avec l'eau, sa réaction avec l'eau conduit à un état d'équilibre :



On appelle **acide fort AH** (respectivement **base forte**), un acide (respectivement une base) qui réagit totalement avec l'eau (taux d'avancement proche de 1):



Remarque : cas des acides et des bases forts

#### ➤ Cas d'un acide fort :

Dans une solution d'acide fort, l'acide réagit totalement avec l'eau et la quantité de matière de AH restant peut être considérée comme nulle.

État	Avancement	AH	+	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\rightarrow$	$\text{A}^- (\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
initial	0	$c_0 \cdot V$		excès		0		0
en cours	$x$	$c_0 \cdot V - x$		excès		$x$		$x$
final	$x_f$	0		excès		$c_0 \cdot V$		$c_0 \cdot V$

À l'état final :  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_{\text{max}} = x_f = c_0 \times V \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = c_0 \Leftrightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f = -\log c_0$

#### A RETENIR :

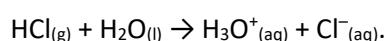
Le pH d'une solution aqueuse d'acide fort de concentration en soluté apporté  $c_0$  (en mol.L<sup>-1</sup>) est :

$$\text{pH} = -\log c_0$$

Si  $\text{pH} > -\log (c_0)$  alors c'est un acide faible.

#### Exemple :

Une solution d'acide chlorhydrique (acide fort) de concentration  $C=0,10 \text{ mol/L}$  contient des ions oxonium à la même concentration. Calculer son pH à  $25^\circ\text{C}$ .



$$\text{pH} = -\log (C) = -\log (0,10) = 1$$

➤ **Cas d'une base forte :**

Tout comme l'acide fort, une base forte réagit totalement avec l'eau : l'état final, la quasi-totalité de la base forte  $\text{A}^-$ , initialement présente, a réagi.

État	Avancement	$\text{A}^- (\text{aq})$	$+ \text{H}_2\text{O (l)}$	$\rightarrow$	$\text{AH (aq)}$	$+ \text{HO}^- (\text{aq})$
initial	0	$c_0 \cdot V$	excès		0	0
en cours	$x$	$c_0 \cdot V - x$	excès		$x$	$x$
final	$x_f$	0	excès		$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$

À l'état final :  $n(\text{HO}^-)_f = x_{\max} = x_f = c_0 \times V \Rightarrow [\text{HO}^-]_f = c_0$

$$\left. \begin{aligned} K_e &= [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{HO}^-]_f \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_f} = \frac{K_e}{c_0} \\ \text{pH} &= \text{p}K_e + \log c_0 \end{aligned} \right\} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log c_0}$$

**A RETENIR :**

Le pH d'une solution aqueuse de base forte de concentration en soluté apporté  $c_0$  (en mol.L<sup>-1</sup>) est :

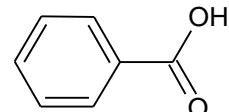
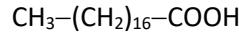
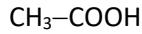
$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log c_0 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C} : \text{pH} = 14 + \log c_0)$$

Si  $\text{pH} < \text{pH} = 14 + \log c_0$  la base est faible

**Exemples :**

- **Acides forts** :  $\text{HCl}$  (chlorure d'hydrogène mais il n'existe pas en solution aqueuse il forme immédiatement l'acide chlorhydrique  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^- (\text{aq})$ ),  $\text{HNO}_3$  (acide nitrique),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (solution d'acide sulfurique), ...
- **Bases fortes** :  $\text{NaOH}$  (hydroxyde de sodium = soude),  $\text{NH}_2^-$  (ion amidure), ...
- **Acides faibles** :

- les acides carboxyliques



acide formique  
(fourmi)

acide acétique  
(vinaigre)

acide stéarique  
(bougie)

acide benzoïque

- Ions ammonium  $\text{NH}_4^+$

- Acide fluorhydrique HF

➤ **Bases faibles :**

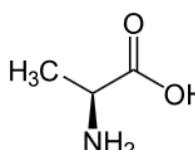
- Les amines



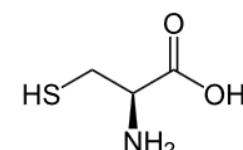
Triméthylamine  
(N,N-dimethylmethanamine)

- L'ammoniac  $\text{NH}_3$

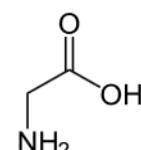
➤ **Les acides  $\alpha$ -aminés sont à la fois des acides faibles et des bases faibles :**



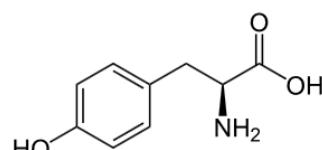
L ou S(+)-alanine



L ou R(+)-cystéine



Glycine

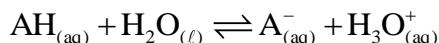


L ou S(-)-tyrosine

## 2. Constante d'acidité d'un couple acido-basique

### a) Définition

- Lorsqu'un acide faible **HA** est introduit en solution aqueuse, il réagit avec l'eau (base conjuguée du couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ ) selon la réaction d'équation :



#### Définitions

On appelle **constante d'acidité** dans l'eau d'un couple acide faible / base faible (**AH / A<sup>-</sup>**), une grandeur, sans dimension, notée **K<sub>A</sub>**, caractéristique du couple acido-basique et définie par :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}] \times c^0}$$

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{concentration molaire en ion oxonium (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ [\text{A}^-] = \text{concentration molaire en base faible (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ [\text{AH}] = \text{concentration molaire en acide faible (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ K_A = \text{constante d'acidité du couple AH / A}^- \text{ (sans unité)} \end{cases}$$

$$\text{et } c^0 = 1 \text{ mol/L}$$

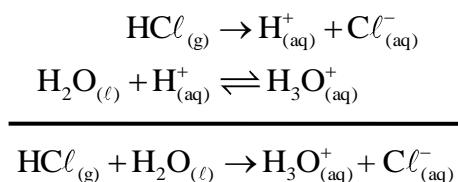
Le **pK<sub>A</sub>** d'un couple acide/base est une grandeur, sans dimension, comprise entre **0** et **14** et caractéristique du couple. Elle est définie par :

$$\text{pK}_A = -\log K_A$$

#### Remarques :

- La constante d'acidité **K<sub>A</sub>** d'un couple dépend de la température ;
- La constante d'acidité **K<sub>A</sub>** est une constante d'équilibre thermodynamique ;
- Lorsque les acides et les bases sont forts, leur réaction sur l'eau est **totale** (complète) : il n'y a donc plus d'équilibre, et on ne peut pas définir une constante d'équilibre (constante d'acidité).

Exemple :  $\text{HCl}$  (acide fort) n'existe pas dans l'eau.



- Plus un acide est fort plus son **pK<sub>A</sub>** est petit, de même plus une base est forte plus son **pK<sub>A</sub>** est grand :

#### Valeurs des pK<sub>A</sub> de quelques couples acide/base à 25°C

Nom de l'acide	Formule de l'acide	Formule de la base	pK <sub>A</sub>
Ion oxonium	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	0
Eau	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}^-$	14
Chlorhydrique	$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	-3
Ion ammonium	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	9,2
Sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	-3
Ion hydrogénosulfate	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	2
Éthanoïque	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,8
Méthanoïque	$\text{HCOOH}$	$\text{HCOO}^-$	3,8
Carbonique	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	6,4
Ion hydrogénocarbonate	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	10,3

**Exercice 1 :** déterminer la concentration en ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  dans une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de  $\text{pH} = 10$  et de concentration en ammoniac  $[\text{NH}_3] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

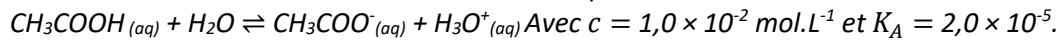
Réponse :

$$\text{Par définitions, } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ donc } [\text{NH}_4^+] = \frac{10^{-\text{pH}} \times [\text{NH}_3]}{K_A}$$

$$\text{A.N. : } [\text{NH}_4^+] = \frac{10^{-10} \times 5,0 \times 10^{-4}}{6,3 \times 10^{-10}} = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

**Exercice 2 :**

On s'intéresse à la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau :



Avec  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $K_A = 2,0 \times 10^{-5}$ .

Montrer que c'est un acide faible en calculant le taux d'avancement de cette réaction.

Etat	x (mol)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
Initial	0	CV	excès	0	négligeable
Intermédiaire	x	CV - x	excès	x	x
Final	$x_f$	CV - $x_f$	excès	$x_f$	$x_f$
Maximal	$x_{\max}$	CV - $x_{\max} = 0$	excès	$x_{\max}$	$x_{\max}$

On a écrit que la constante d'acidité pouvait s'écrire  $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$

De plus, le taux d'avancement final s'écrit  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$

Or  $x_f$  correspond à la quantité d'ion  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  formé lors de cette réaction (qui n'est pas totale).

On a donc  $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot V$        $V$  étant le volume du mélange réactionnel

De plus  $x_{\max}$  est la quantité maximale pouvant être formée à partir de la concentration  $c$  en acide apporté  
On a donc  $x_{\max} = c \cdot V$

On rappelle que la conservation de la matière s'écrit dans ce cas :  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} = c$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot V}{c \cdot V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c} \\ \Leftrightarrow \tau &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot V}{c \cdot V} \\ \Leftrightarrow \tau &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c} \\ \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} &= c \cdot \tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}} \\ \Leftrightarrow K_A &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}} \quad \text{avec } [\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} = c - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \\ \Leftrightarrow K_A &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}} \quad \text{avec } [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \\ \Leftrightarrow K_A &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}} \end{aligned}$$

En utilisant  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = c \cdot \tau$  dans  $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$ , on obtient :

$$K_A = \frac{(c \cdot \tau)^2}{c - (c \cdot \tau)}$$

$$\Leftrightarrow K_A \cdot [c - (c \cdot \tau)] = (c \cdot \tau)^2$$

$$\Leftrightarrow 0 = (c \cdot \tau)^2 - K_A \cdot [c - (c \cdot \tau)]$$

En simplifiant par  $c$

$$\Leftrightarrow 0 = c \cdot \tau^2 - K_A \cdot [1 - \tau] = 0$$

$$\Leftrightarrow 0 = c \cdot \tau^2 - K_A + K_A \cdot \tau$$

Soit  $c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$

Résolution de l'équation du second degré :

Avec  $c = 1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $K_A = 2,0 \times 10^{-5}$

$$1,0 \times 10^{-2} \times \tau^2 + 2,0 \times 10^{-5} \times \tau - 2,0 \times 10^{-5} = 0$$

Calcul du discriminant :  $\Delta = b^2 - 4.a.c$

$$\Delta = (2,0 \times 10^{-5})^2 - 4 \times 1,0 \times 10^{-2} \times (-2,0 \times 10^{-5}) = 8,0 \times 10^{-7}$$

$$\Delta > 0 \text{ alors il y a deux solutions } \tau_1 = \frac{-b+\sqrt{\Delta}}{2a} \text{ et } \tau_2 = \frac{-b-\sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$\text{Seule la solution est à retenir en chimie : } \tau_1 = \frac{-b+\sqrt{\Delta}}{2a}$$

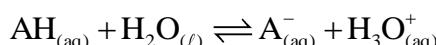
$$\tau_1 = \frac{-8,0 \times 10^{-5} + \sqrt{8,0 \times 10^{-7}}}{2 \times 1,0 \times 10^{-2}}$$

$$\tau_1 = 0,044 \quad \text{soit } 4,4 \% \text{ environ (approximations lors des calculs)}$$

La réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau est donc très limitée dans ces conditions l'acide est faible.

### III) Domaine de prédominance

Soit un couple acide faible/base faible présent dans une solution aqueuse dont on connaît le pH. Les deux espèces chimiques ( $\text{AH}$  et  $\text{A}^-$ ) sont présentes simultanément dans la solution :



Les concentrations de ces espèces vérifient les relations suivantes :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \text{avec} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$$

$$\text{Soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_A \times [\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \Leftrightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_A - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \Leftrightarrow \text{pH} = pK_A - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

On obtient alors : 
$$\boxed{\text{pH} = pK_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}}$$

Trois situations possibles :

- Si  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$  alors  $\text{pH} = pK_A$  ;
- Si  $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$  alors  $\text{pH} < pK_A$  car  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 1$  et  $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 0$  : l'espèce acide AH est majoritaire (prédomine) ;

- Si  $[A^-] > [AH]$  alors  $pH > pK_A$  car  $\frac{[A^-]}{[AH]} > 1$  et  $\log \frac{[A^-]}{[AH]} > 0$ : l'espèce basique  $A^-$  est majoritaire (prédomine) ;  
 ⇒ On peut ainsi définir des domaines de prédominance de chaque espèce chimique (acide ou base).

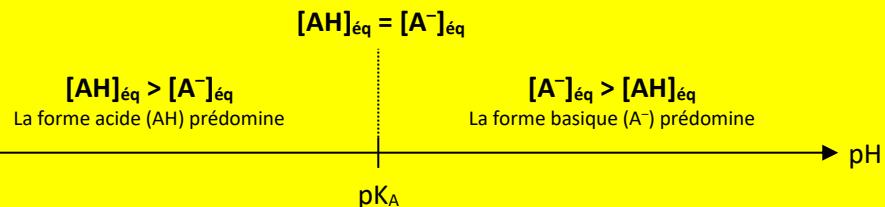
### Définitions

On dit qu'une espèce chimique **X prédomine** sur une espèce chimique **Y** dès que  $[X] > [Y]$  ;

Le pH d'une solution contenant un acide faible AH et sa base conjuguée  $A^-$  est lié au  $K_A$  du couple par la relation :

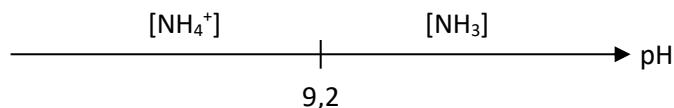
$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} \quad (\text{Équation de Henderson-Hasselbach})$$

Le **domaine (ou diagramme) de prédominance** d'un couple acide/faible est un axe gradué de pH sur lequel apparaissent les espèces qui prédominent en fonction de sa valeur par rapport au  $pK_A$  du couple :



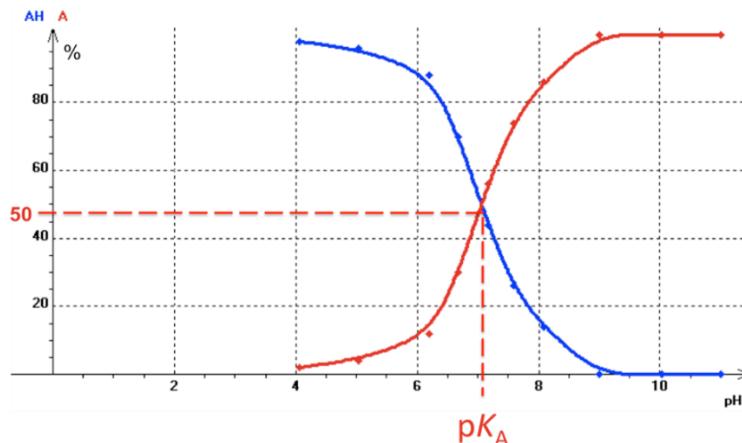
Exercice : le  $pK_A$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  est 9,2. Représenter le diagramme de prédominance de l'ammoniac.

Réponse :



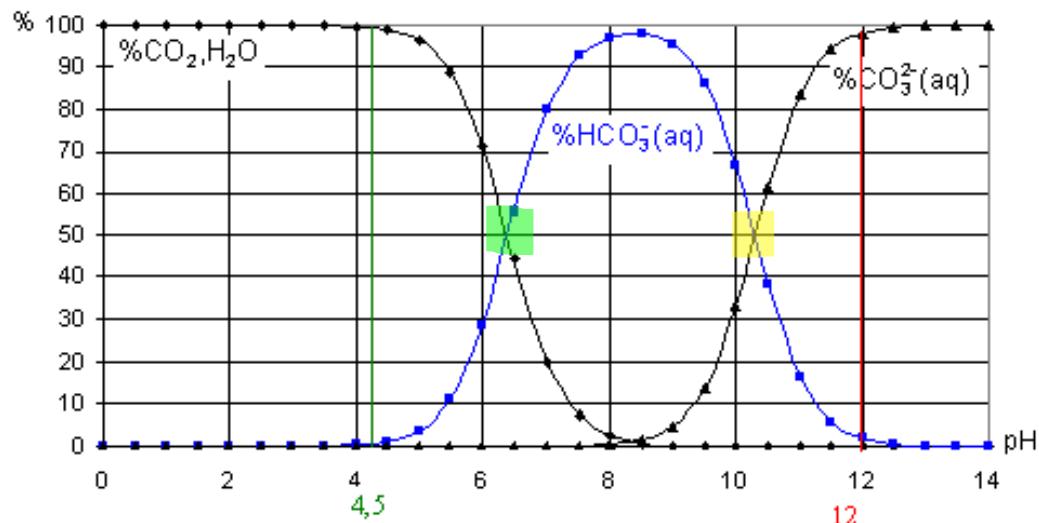
Remarque : **le diagramme de distribution**

Un **diagramme de distribution** représente les proportions (pourcentage) de l'acide faible et de la base faible du couple acido-basique en fonction du pH :



☞ La construction d'un tel graphique permet de déterminer expérimentalement le  $pK_A$  d'un couple acido-basique.

**Exemple :** le diagramme de distribution du couple dioxyde carbone permet de retrouver ses deux  $pK_A$  (6,4 et 10,3).

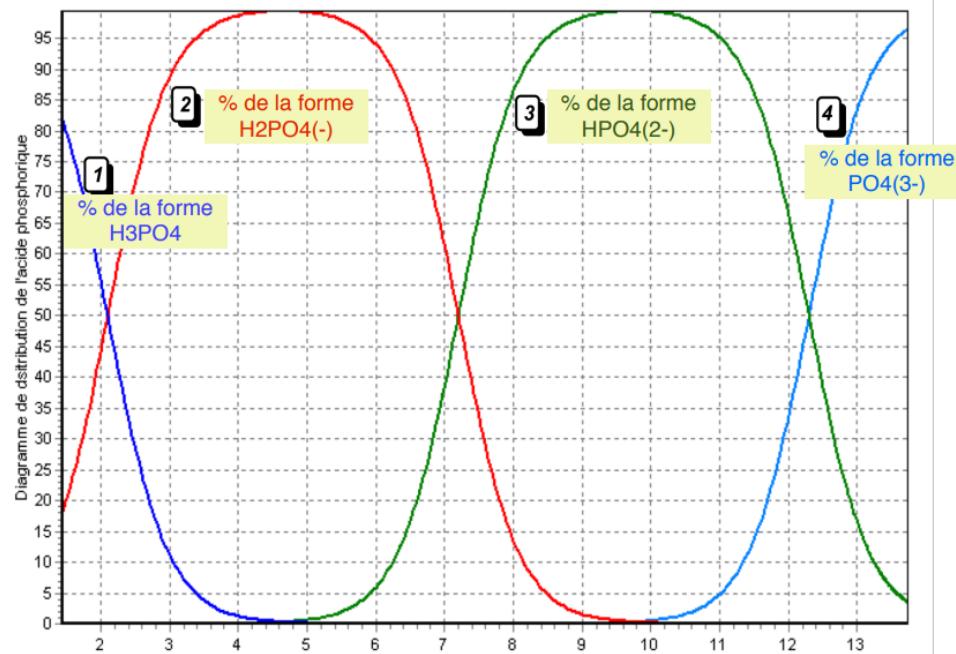
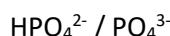
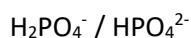
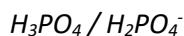


**Exercice :**

Exploiter le diagramme de distribution de l'acide phosphorique suivant pour répondre aux questions.

L'acide phosphorique de formule  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide, c'est-à-dire qu'il est susceptible de céder successivement 3 protons.

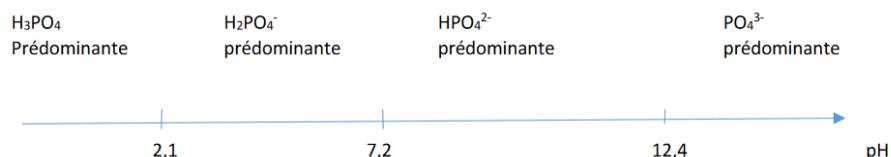
Les couples acide-base mis en jeu sont :



- Déterminer la valeur des  $pK_A$  de chaque couple acide-base.
- Tracer un diagramme de prédominance pour cet acide.
- En déduire quelle est la forme prédominante à  $\text{pH} = 10$
- Quelles sont les formes présentes à  $\text{pH} = 8$ ? Indiquer leurs proportions relatives.

**Réponses :**

- $pK_A (\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$        $pK_A (\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$        $pK_A (\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) = 12,4$
- Diagramme de prédominance :



- c. A pH = 10, la forme prédominante est  $\text{HPO}_4^{2-}$
  - d. A pH = 8, les deux formes  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  coexistent.
- Il y a 15 % de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et 85 % de  $\text{HPO}_4^{2-}$

## IV) Applications

### 1) Les indicateurs colorés

#### Définition

Un **indicateur coloré** de pH est une espèce chimique qui a la capacité de changer de couleur en fonction de l'acidité (au sens de Brønsted) du milieu dans lequel il se trouve.

L'hélianthine est un colorant organique qui peut présenter, en solution aqueuse, deux formes de couleurs différentes :

- La première forme de l'hélianthine est de couleur rouge, sa formule est  $\text{HN}_3\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_3$ , elle sera notée  $\text{HInd}$ .
- La deuxième forme de l'hélianthine est de couleur jaune, sa formule est  $\text{N}_3\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_3^-$ , elle sera notée  $\text{Ind}^-$ .



Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, la solution se colore en rouge



Au départ, la solution est de couleur jaune-orangée



Lorsqu'on ajoute de l'hydroxyde de sodium, la solution se colore en jaune

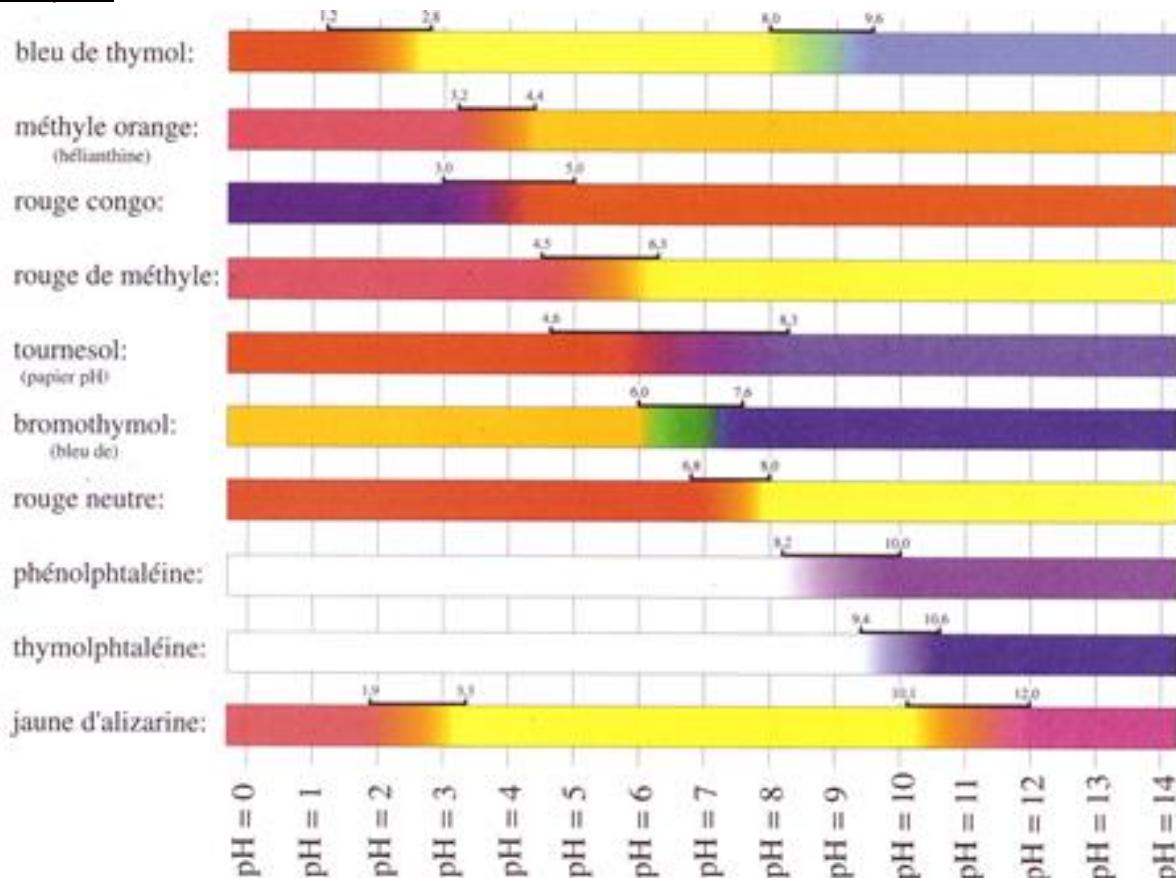
#### Interprétation :

Rouge	Jaune – orangé	Jaune
La forme colorée acide $\text{HInd}$ impose la couleur, $[\text{HInd}] \gg [\text{Ind}^-]$ . L'expérience montre qu'il en est ainsi si $[\text{HInd}] \geq 10 \times [\text{Ind}^-]$ . → $\text{HInd}$ est la forme prédominante.	$[\text{HInd}] \approx [\text{Ind}^-]$	La forme colorée basique $\text{Ind}^-$ impose la couleur $[\text{Ind}^-] \gg [\text{HInd}]$ . L'expérience montre qu'il en est ainsi si $[\text{Ind}^-] \geq 10 \times [\text{HInd}]$ . → $\text{Ind}^-$ est la forme prédominante.
$\text{Ind}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{HInd}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HInd}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ind}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{HInd}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ind}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$

#### A RETENIR :

Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes et le changement de couleur d'une solution contenant un indicateur coloré à lieu pour une valeur particulière du pH.

Exemples :



## 2) Les solutions tampon

Dans le corps humain, le pH du sang est maintenu de manière précise entre 7,35 et 7,45. Cette régulation est assurée par la présence de plusieurs couples acido-basiques, dissous dans le plasma sanguin et qui exercent un effet dit « tampon ».



### Définition

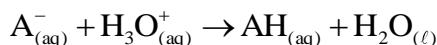
On appelle **solution tampon**, une solution dont le pH varie peu malgré l'ajout d'une quantité modérée d'acide, de base ou lors d'une dilution modérée. Si l'un de ces trois critères n'est pas vérifié alors la solution est une **solution pseudo-tampon**.

Le **pH** d'une solution tampon est donné par la relation d'Henderson :

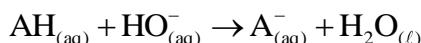
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

Pour préparer une solution tampon, on peut mélanger un acide faible AH et sa base conjuguée A<sup>-</sup> à des concentrations voisines. Si les concentrations sont identiques alors le pH de la solution tampon sera égal au pK<sub>A</sub> du couple. C'est pourquoi, le couple AH/A<sup>-</sup> est choisi en fonction de son pK<sub>A</sub> qui doit être proche du pH de la solution tampon que l'on souhaite obtenir.

► Si on ajoute un acide fort à la solution tampon, il se produit la réaction d'équation suivante :



► Si on ajoute une base forte à la solution tampon, il se produit la réaction d'équation suivante :



⇒ Dans les deux cas, si la quantité d'acide fort ajouté ou de base forte ajoutée est inférieure aux quantités d'acide AH ou de base  $A^-$  initiales, alors les concentrations [HA] et [ $A^-$ ] varient peu, ce qui n'entraîne qu'une (très) faible variation du pH de la solution : c'est « **l'effet tampon** ».

Exemples de solutions tampon :  $CH_3COOH$  avec  $CH_3COO^-$ , ou encore  $NH_4^+$  avec  $NH_3$

Remarque : on évalue la capacité d'une solution tampon à lutter contre les changements de pH par son « **pouvoir tampon** ».

Exercice : on réalise une solution tampon en mélangeant de l'ammoniac  $NH_3$  et des ions ammonium  $NH_4^+$  afin d'obtenir les concentrations suivantes :

$$[NH_3] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [NH_4^+] = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Quel sera le pH de cette solution tampon ?

Donnée :  $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

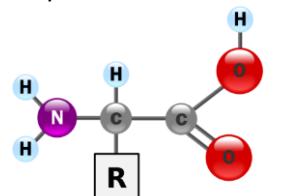
Réponse :

Par définition, le pH de la solution est donné par la relation suivante :  $pH = 9,2 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

A.N. :  $pH = 9,2 + \log \left( \frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,6 \times 10^{-2}} \right) = 9,0$

### 3) Les acides $\alpha$ -aminés

Les acides  $\alpha$ -aminés jouent un rôle fondamental en biochimie comme constituants élémentaires des protéines : elles servent de « briques » de construction des protéines. Ce sont des molécules organiques comportant deux groupes fonctionnels : sur un même atome de carbone se trouve un groupe carboxyle ( $-COOH$ ), responsable de la nature acide de la molécule, et un groupe amine ( $-NH_2$ ), responsable de la nature basique de la molécule :



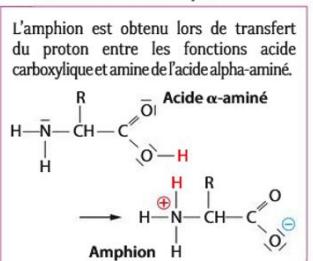
$-COOH$  désigne la fonction **acide carboxylique**  
 $-NH_2$  désigne la fonction **amine**  
**-R est un radical**

→ Le radical, va conférer à l'acide  $\alpha$ -aminé ses propriétés, qui vont le distinguer des autres, car tous possèdent les fonctions acide carboxylique et amine, leur donnant des propriétés analogues.

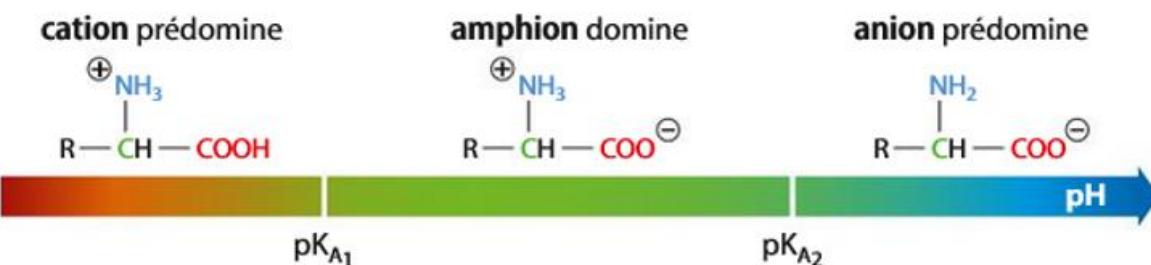
Remarque : en solution comme à l'état solide, il y a transfert du proton de l'acide carboxylique sur l'amine pour donner une entité neutre, appelée **zwwitterion** (ou **amphion**) :

→ Les acides  $\alpha$ -aminés ont donc un comportement amphotère.

#### Formation d'un amphion



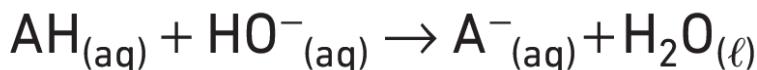
## Diagramme de prédominance associé à l'amphion d'un acide alpha-aminé



### 4) Titrage et demi-équivalence

Pour déterminer le  $pK_a$  d'un couple, on peut réaliser le titrage d'un acide faible par les ions hydroxyde.

La réaction support est alors



À l'équivalence, on a :  $n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n(\text{AH})_0$

La réaction étant totale, à l'équivalence les espèces AH et  $\text{HO}^-$  ont totalement disparu. Donc la solution ne contient plus que la base conjuguée  $\text{A}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{pH} > 7$ .

**Remarque :** à la demi-équivalence, pour  $V_{\text{sol. titrante versée}} = V_B = \frac{1}{2} V_E$ , la « moitié de l'acide » a réagi donc  $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

		REACTIFS		PRODUITS				
		$\text{AH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\rightarrow$	$\text{A}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
État du système	Avancement (mol)	$n(\text{AH})$		$n(\text{HO}^-)$		$n(\text{A}^-)$		$n(\text{H}_2\text{O})$
État initial	$x = 0$	$n(\text{AH})_0$		$n(\text{HO}^-)_E$		0		/
État intermédiaire	$x$	$n(\text{AH})_0 - x$		$n(\text{HO}^-)_E - x$		$x$		/
Équivalence	$x_E$	$n(\text{AH})_0 - x_E$		$n(\text{HO}^-)_E - x_E$		$x_E$		/
Demi-équivalence	$x = x_E/2$	$n(\text{AH})_0 - x_E/2$		$n(\text{HO}^-)_E - x_E/2$		$x_E/2$		/

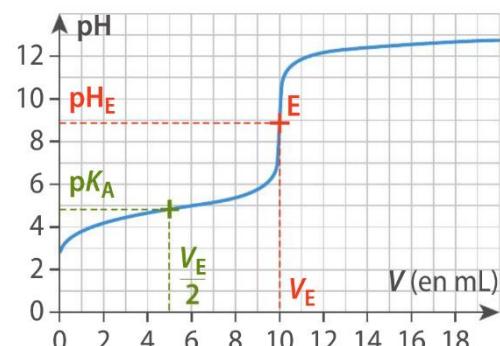
- À l'équivalence :  $n(\text{AH})_0 - x_E = 0$  et  $n(\text{HO}^-)_E - x_E = 0 \Leftrightarrow x_E = n(\text{AH})_0 = n(\text{HO}^-)_E \Rightarrow n(\text{AH})_0 = n(\text{HO}^-)_E$
- À la  $\frac{1}{2}$  équivalence :  $V_B = \frac{1}{2} V_E \Rightarrow n(\text{HO}^-)_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} n(\text{HO}^-)_E \Rightarrow n(\text{AH})_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} n(\text{AH})_0 \Leftrightarrow n(\text{AH})_0 - x_E/2 = \frac{1}{2} n(\text{AH})_0$   
Or  $x_E/2 = n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}} \Rightarrow n(\text{AH})_0 - n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} n(\text{AH})_0 \Leftrightarrow n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}} = n(\text{AH})_0 - \frac{1}{2} n(\text{AH})_0 = \frac{1}{2} n(\text{AH})_0 = n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}}$

Soit  $n(\text{A}^-)_{\frac{1}{2}} = n(\text{AH})_{\frac{1}{2}} \Leftrightarrow [\text{AH}]_{\frac{1}{2}} = [\text{A}^-]_{\frac{1}{2}}$

Mais on sait que  $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^{\frac{1}{2}}$  donc,

à la  $\frac{1}{2}$  équivalence, le pH est donné par :

$$\text{pH}_{E/2} = \text{p}K_A.$$



Courbe de titrage d'un acide faible : à la demi-équivalence, le pH de la solution obtenue est égal au  $\text{p}K_A$  du couple de l'acide titré.