



C'est une grandeur sans unité, qui ne dépend que de la température.

On utilise aussi le  $pK_A$  qui est lié à la constante d'acidité par la relation suivante:

$$K_A = 10^{-K_A} \quad \Leftrightarrow \quad pK_A = -\log k_A$$

## 2) Relation entre le pH et $pK_A$ :

D'après la relation de la constante d'acidité on a:  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{K_A \times [A]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} \Rightarrow K_A = \frac{[B]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}}$

$$pH = pK_A + \log \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} \quad \text{donc: } pH = -\log [H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log \left( \frac{K_A \times [A]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} \right) = -\log K_A - \log \frac{[A]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} = pK_A + \log \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}}$$

## 3) Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique:

Pour le couple acide-base  $A_1/B_1$  on a:  $A_1 + H_2O \rightleftharpoons B_1 + H_3O^+$ , la constante d'acidité:  $K_{A_1} = \frac{[B_1]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_1]_{\text{éq}}}$

Pour le couple acide-base  $A_2/B_2$  on a:  $A_2 + H_2O \rightleftharpoons B_2 + H_3O^+$ , la constante d'acidité:  $K_{A_2} = \frac{[B_2]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_2]_{\text{éq}}}$

Dans la réaction acido-basique entre l'acide  $A_1$  du couple  $A_1/B_1$  et la base  $B_2$  du couple  $A_2/B_2$ :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2, \quad \text{la constante d'équilibre: } K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]} \times \frac{[A_2]}{[B_2][H_3O^+]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})}$$

## III-Comparaison du comportement des acides et des bases:

### 1) Comparaison des forces des acides:

#### a) Influence du taux d'avancement final sur la force de l'acide:

Un acide  $A_1H$  est plus fort qu'un acide  $A_2H$ , si, à concentrations égales, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de l'acide  $A_2H$  avec l'eau. ( $\tau_1 > \tau_2$ ).

Pour des solutions de mêmes concentrations, **l'acide le plus fort est celui dont le taux d'avancement final est le plus élevé.** donc c'est celui pour lequel  $[H_3O^+]$  est la plus élevée.

$[H_3O^+]$  et pH varient en sens inverses ( $pH = -\log[H_3O^+]$ ). donc: **l'acide le plus fort est celui pour lequel le pH est le plus faible**

#### b) Influence de la constante d'acidité:

Tableau d'avancement de la réaction d'un acide A de concentration c, avec l'eau (volume de la solution V):

Equation de la réaction		$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$			
		$A$ (aq)	$+ H_2O$ (l)	$B$ (aq)	$+ H_3O^+$ (aq)
Les états	avancement	quantités de matières en moles			
E.I.	0	cV	excès	0	0
E.T.	x	cV - x	excès	x	x
E. Éq.	$x_{\text{éq}}$	$cV - x_{\text{éq}}$	excès	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

$x_{\text{max}} = C.V$  d'où:  $C.V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow$  L'eau est utilisée en excès, donc l'acide A est le réactif limitant.

$$x_{\text{éq}} = \tau.C.V \quad \Rightarrow \quad \tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{x_{\text{éq}}}{C.V} \quad \text{Taux d'avancement à l'équilibre:}$$

$$\text{donc: } [H_3O^+]_{\text{éq}} = [B]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V} = \frac{\tau.c.V}{V} = c.\tau \quad \text{et: } [A]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = \frac{cV - c.\tau.V}{V} = c(1 - \tau)$$

$$\text{La constante d'acidité: } K_A = \frac{[B]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{(c.\tau)^2}{c(1 - \tau)} = \frac{c\tau^2}{1 - \tau}$$

.  $\tau K_A$  est une fonction croissante de

**Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité  $K_A$  est plus grande ou que son  $pK_A$  est plus petit.**

### 2) Comparaison des forces des bases:

#### a) Influence du taux d'avancement final sur la force de la base:

Une base  $B_1$  est plus forte qu'une base  $B_2$ , si, à concentrations égales, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de la base  $B_2$  avec l'eau. ( $\tau_1 > \tau_2$ .)

#### b) Influence de la constante d'acidité:

Tableau d'avancement de la réaction de la base B de concentration c avec l'eau (volume de la solution V) :

Equation de la réaction		$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$			
Les états	avancement	quantités de matières en moles			
E.I.	0	cV	excès	0	0
E.T.	x	cV - x	excès	x	x
E.Éq.	x <sub>éq</sub>	cV - x <sub>éq</sub>	excès	x <sub>éq</sub>	x <sub>éq</sub>

$x_{\max} = C.V$  d'où:  $C.V - x_{\max} = 0 \Rightarrow$  L'eau est utilisée en excès, donc La base B est le réactif limitant.

$$x_{\text{éq}} = \tau.C.V \Rightarrow \tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\max}} = \frac{x_{\text{éq}}}{C.V} \text{ Taux d'avancement à l'équilibre :}$$

$$[B]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = \frac{cV - c\tau.V}{V} = c(1 - \tau) \text{ et: } [HO^-]_{\text{éq}} = [A]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V} = c\tau$$

La constante d'équilibre associée à cette réaction est:  $K = \frac{[A]_{\text{éq}}[HO^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} = \frac{(c\tau)^2}{c(1-\tau)} = \frac{c\tau^2}{1-\tau}$

D'autre part on a:

$$K_A = \frac{[B]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} \Rightarrow K = \frac{[A]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{K_A} \Rightarrow K_A = \frac{K_e}{K} = \frac{K_e}{\frac{c\tau^2}{1-\tau}} \Rightarrow K_A = \frac{1-\tau}{c\tau^2} \times K_e$$

avec  $0 \leq \tau < 1$

$K_A$  est une fonction décroissante de  $\tau$ , et cette dernière est une fonction croissante de la force de la base, par conséquent  $K_A$  est une fonction décroissante de la force de la base.

Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité  $K_A$  associée au couple acide/base auquel elle appartient est plus petite ou que le  $pK_A$  correspondant est plus grand.

#### IV-Diagramme de prédominance et celui de distribution:

##### 1) Diagramme de prédominance:

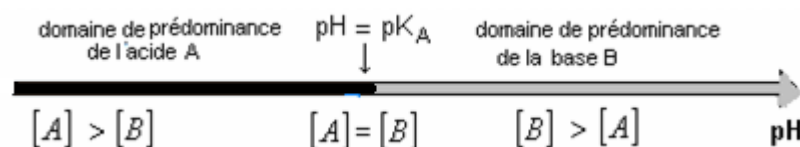
Relation liant le pH et le  $pK_A$  est:  $pH = pK_A + \log \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}}$

- Si  $pH = pK_A$ ,  $\log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} = 1 \Rightarrow [B] = [A]$  aucune des espèces A et B ne prédomine.

- Si  $pH > pK_A$ ,  $\log \frac{[B]}{[A]} > 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} > 1 \Rightarrow [B] > [A]$  la base B prédomine.

- Si  $pH < pK_A$ ,  $\log \frac{[B]}{[A]} < 0 \Rightarrow \frac{[B]}{[A]} < 1 \Rightarrow [B] < [A]$  l'acide A prédomine.

Diagramme de prédominance:



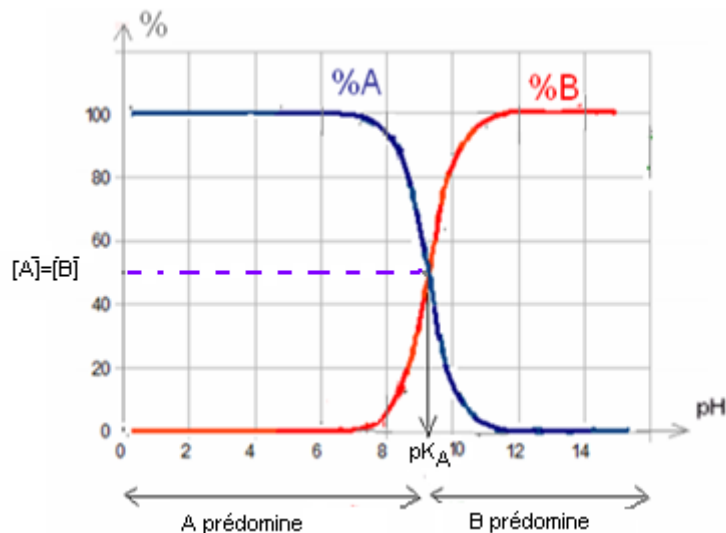
##### 2) Diagramme de répartition:

On considère une solution contenant l'acide A et sa base conjuguée B.

On appelle pourcentage de l'acide A dans la solution, la gradeur:  $\alpha(A) = \frac{[A]}{[A] + [B]}$

On appelle pourcentage de la base B dans la solution, la gradeur:  $\alpha(B) = \frac{[B]}{[A] + [B]}$

Des logiciels de simulation permettent de donner les courbes représentant les pourcentages des espèces acide A et basique B d'un même couple dans une solution en fonction du pH de cette solution. On donne l'allure générale de cette distribution :

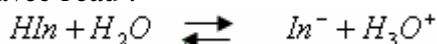


### 3) Les indicateurs colorés :

Un indicateur coloré est un couple acide base  $HIn/In^-$ , dont les la forme acide  $HIn$  et la forme basique  $In^-$  ont des teintes différentes en solution aqueuse.

Pour le bleu de bromothymol par exemple: la couleur de  $HIn$  est jaune et celle de  $In^-$  est bleue.

La forme acide  $HIn$  de l'indicateur réagit avec l'eau :



Donc le pH de la solution est lié au  $pK_A$  de l'indicateur coloré par la relation suivante :  $pH = pK_A + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$

- Lorsque la valeur du pH est voisine de celle du  $pK_A$ , les deux formes  $HIn$  et  $In^-$  sont présentes avec des concentrations voisines, il y'a superposition des deux teintes et la couleur observée est dite **teinte sensible**.
- Généralement l'une des teintes prédomine et impose sa couleur si sa quantité est k fois supérieure à celle de l'autre. ( la valeur de k dépend de l'indicateur, pour le BBT  $k=9$ , c'est-à-dire si la concentration de  $HIn$  qui est jaune est 9 fois supérieure à celle de  $In^-$  qui est bleu il prédomine et sa teinte apparait ) ceci qui entraine l'existence d'un intervalle de pH qui correspond à la teinte sensible qu'on appelle : **la zone de virage**.

On donne dans le tableau suivant la zone de virage de quelques indicateurs colorés

Indicateur	$pK_A$	Zone de virage
hélianthine	3,6	3,1-----4,4
Rouge de méthyle	5,0	4,2.....6,2
Jaune de nitrazine	6,4	6,0.....7,0
Bleu de bromothymol	7,2	6,0.....7,6
Rouge de crésol	8,0	7,2.....8,8
Phénol phtaléine	9,5	8,1 .....10