

## Réactions acido-basiques en solution aqueuse

### I. Constante d'acidité pour un acide faible

#### 1. Définition

Soit un acide faible AH qui réagit avec l'eau selon la réaction :  $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est appelée constante d'acidité

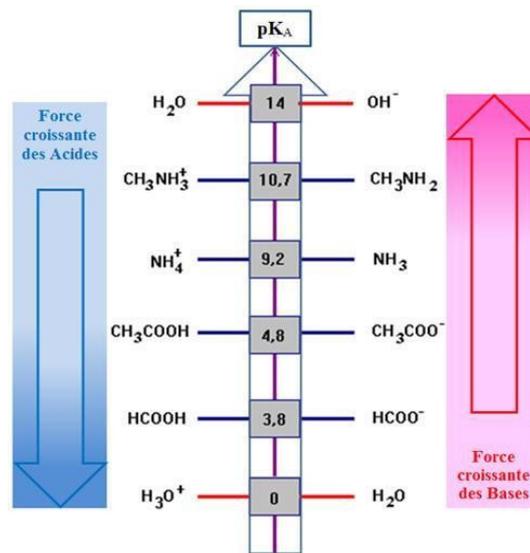
du couple AH/A<sup>-</sup> est notée Ka. 
$$Ka = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

On définit aussi le pKa du couple AH/A<sup>-</sup> par la relation :  $pKa = -\log(Ka) \Leftrightarrow Ka = 10^{-pKa}$

Le Ka et le pKa d'un couple acide/base sont des constantes qui ne dépendent que de la température.

#### 2. Lien entre pKa et force de l'acide

Plus la constante d'acidité Ka d'un couple AH/A<sup>-</sup> est grande, plus le pKa est petit et plus l'acide est dissocié dans l'eau.



Échelle de pKa de quelques couples acide/base

*Exemple :* Couple CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>: pKa = 4,8

Couple HCOOH / HCOO<sup>-</sup>: pKa = 3,8

L'acide méthanoïque HCOOH est un acide plus dissocié dans l'eau que l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH.

#### 3. Lien entre le pH et le pKa d'un couple

Le pH d'une solution contenant un acide faible AH et sa base conjuguée A<sup>-</sup> est lié au pKa du

couple AH/A<sup>-</sup> par la relation: 
$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}\right)$$

Cette relation découle de la définition la constante d'acidité Ka et des propriétés du log :

$$Ka = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f} \quad \text{or} \quad pKa = -\log(Ka)$$

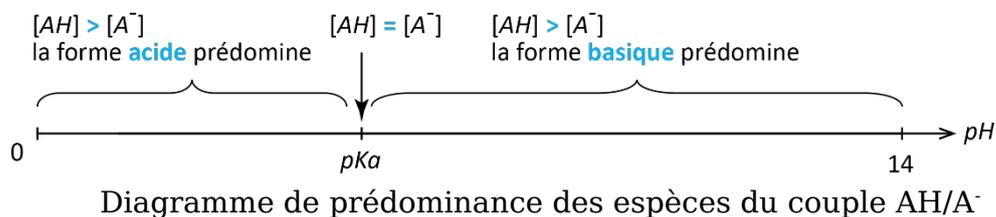
$$\text{donc } pKa = -\log\left(\frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}\right) = \underbrace{-\log([H_3O^+]_f)}_{pH} - \log\left(\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}\right)$$

$$\text{donc } pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}\right)$$

Pour comprendre cette démonstration, on s'aidera de la fiche d'aide mathématiques sur le log

- Si  $pH = pK_a$ ,  $[A^-]_f = [AH]_f$  : les espèces acide et basique ont la même concentration en solution.
  - Si  $pH < pK_a$ ,  $[A^-]_f < [AH]_f$  : l'espèce acide prédomine.
  - Si  $pH > pK_a$ ,  $[A^-]_f > [AH]_f$  : l'espèce basique prédomine.

*Rappel* : Ceci peut être résumé au moyen d'un diagramme de prédominance :



*Remarque* :

Dans le cas d'un acide fort, celui-ci étant totalement dissocié dans l'eau, le pH d'une solution d'acide fort de concentration en soluté apporté  $C_0$  se calcule simplement à l'aide de la formule :

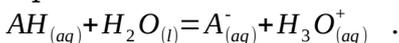
$$pH_{\text{acide fort}} = -\log(C_0)$$

En effet  $[AH]_f = 0$  et  $[H_3O^+] = C_0$

## II. Coefficient de dissociation d'un acide faible

### 1. Définition

L'équilibre de dissociation d'un acide faible est représenté par l'équation :



Dans cet équilibre, l'acide n'est qu'en partie dissocié pour former les ions  $H_3O^+$  et  $A^-$ .

Afin de quantifier la dissociation de cet acide (de concentration initiale  $C_0$ ), on utilise une

grandeur appelée coefficient de dissociation, sans unité, noté  $\alpha$ , qui s'écrit :  $\alpha = \frac{[A^-]_f}{C_0}$

avec  $C_0$  : la concentration initiale de l'acide telle que  $C_0 = [A^-]_{\text{eq}} + [AH]_{\text{eq}}$ .

Il est équivalent de définir  $\alpha$  comme le rapport de la quantité de matière d'acide dissocié sur la quantité de matière d'acide initiale.

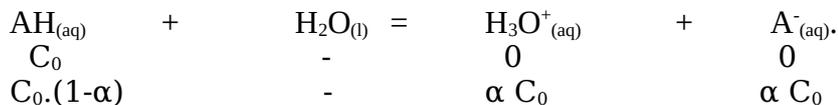
$\alpha$  est une grandeur comprise entre 0 et 1.  $\alpha = 1$  correspond à un acide totalement dissocié, donc fort.

*Exemple* : Pour un acide faible de  $pK_a = 5$  et  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on a  $\alpha = 0,095 = 9,5\%$ .

Cela signifie que pour 100 moles d'acide, moins de 10 d'entre elles seront dissociées.

### 2. Influence du pKa sur $\alpha$

Pour l'équation de réaction :



Et à l'équilibre :

Par ailleurs, on a :

$$\begin{aligned}
 K_a &= \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f} \\
 &= \frac{\alpha \cdot C_0 \times \alpha \cdot C_0}{C_0(1-\alpha)} \\
 &= \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{(1-\alpha)}
 \end{aligned}$$

$K_a$  est une constante donc pour deux acides faibles de même concentration, le coefficient de dissociation sera plus élevé pour l'acide qui a le plus petit  $pK_a$  donc pour l'acide le plus fort.

### 3. Influence de la dilution sur $\alpha$

Contrairement au  $K_a$  et au  $pK_a$ , la valeur du coefficient de dissociation dépend de la concentration initiale en acide présente dans la solution. Ainsi, plus un acide faible est dilué, plus il est dissocié. Son comportement se rapproche alors de celui d'un acide fort.

*Exemples* : Pour un acide faible de  $pK_a = 5$  à différentes concentrations initiales :

Pour  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on a  $\alpha = 0,01$

Pour  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on a  $\alpha = 0,095$

Pour  $C_0 = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on a  $\alpha = 0,62$

### **III. Solutions tampons**

Une solution tampon est une solution qui maintient approximativement le même pH :

- malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base
- malgré une dilution

Une solution tampon peut être préparée en réalisant un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dont les concentrations sont telles que le  $pH \in [pK_a - 1; pK_a + 1]$

Le pouvoir tampon sera maximal pour un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée pour lequel on a alors  $pH = pK_a$

Une solution tampon peut être préparée en réalisant un mélange équimolaire ou quasi équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

Le pH de la solution tampon obtenue est alors proche du  $pK_a$  du couple.