



## Fiche de synthèse n°2

# Réactions acido-basiques en solution aqueuse

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

### 1.1. Définition

Soit un acide faible AH qui réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



La constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction est appelée **constante d'acidité** du couple  $AH/A^-$  est notée  $K_a$ .

$$K_a = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

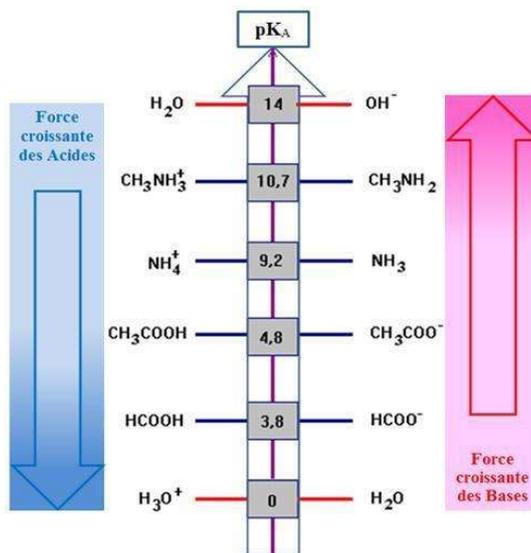
On définit aussi le  $pK_a$  du couple  $AH/A^-$  par la relation :

$$pK_a = -\log(K_a) \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

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

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

Plus la **constante d'acidité**  $K_a$  d'un couple  $AH/A^-$  est grande, plus le  $pK_a$  est petit et plus l'acide est dissocié dans l'eau.



Échelle de  $pK_a$  de quelques couples acide/base

**Exemple 1 :** Couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$ :  $pK_a = 4,8$

Couple  $HCOOH / HCOO^-$ :  $pK_a = 3,8$

L'acide méthanoïque  $HCOOH$  est un acide plus dissocié dans l'eau que l'acide éthanoïque  $CH_3COOH$ .



### 1.3. 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:

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$$

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

Voir Fiche Lien Mathématiques-Physique Chimie : La fonction Log

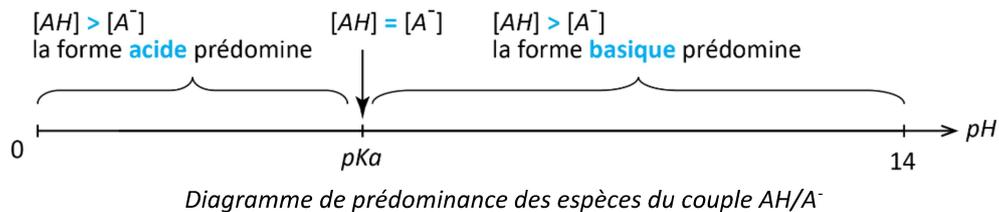
$$K_a = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

donc :

$$\begin{aligned} pK_a &= -\log(K_a) \\ &= -\log \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = \underbrace{-\log[H_3O^+]_f}_{pH} - \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \\ pH &= pKa + \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} \end{aligned}$$

- Si pH = pKa, [A<sup>-</sup>]<sub>f</sub> = [AH]<sub>f</sub> : les espèces acide et basique ont la même concentration en solution.
- Si pH < pKa, [A<sup>-</sup>]<sub>f</sub> < [AH]<sub>f</sub> : l'espèce acide prédomine.
- Si pH > pKa, [A<sup>-</sup>]<sub>f</sub> > [AH]<sub>f</sub> : 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<sub>0</sub> se calcule simplement à l'aide de la formule :

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

En effet [AH]<sub>f</sub> = 0 et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>f</sub> = C<sub>0</sub>

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

### 2.1. Définition

L'équilibre de dissociation d'un acide faible est représenté par l'équation : AH<sub>(aq)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> ⇌ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> + A<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>.

Dans cet équilibre, l'acide n'est qu'en partie dissocié pour former les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et A<sup>-</sup>.

Afin de quantifier la dissociation de cet acide (de concentration initiale C<sub>0</sub>), on utilise une grandeur appelée **coefficient de dissociation**, sans unité, noté α, qui s'écrit :

$$\alpha = \frac{[A^-]_f}{C_0}$$

avec C<sub>0</sub> : la concentration initiale de l'acide telle que C<sub>0</sub> = [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> + [AH]<sub>eq</sub>.



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.

## 2.2. Influence du $pK_a$ sur $\alpha$

Pour l'équation de réaction :	$AH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$H_3O^+_{(aq)}$	+	$A^-_{(aq)}$
On a à l'état initial :	$C_0$		-		0		0
Et à l'équilibre :	$C_0 \cdot (1 - \alpha)$		-		$\alpha C_0$		$\alpha C_0$

Par ailleurs, on a :

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

$K_a$  est une constante donc :

Pour deux acides faibles de même concentration, le coefficient de dissociation  $\alpha$  sera plus élevé pour l'acide qui a le  $pK_a$  le plus petit donc pour l'acide le plus fort.

## 2.3. 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  $\alpha = 0,62$

## 3. 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  $AH$  et de sa base conjuguée  $A^-$  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  $AH$  et de base conjuguée  $A^-$  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.