

Acides, bases et pKa

Cours de sciences physiques - niveau Terminale

Le jus de citron pique la langue, le savon glisse entre les doigts, et pourtant une même grandeur, le pH, les range sur une seule échelle. En terminale spécialité, on passe de la simple lecture du pH à une description quantitative : les **acides, les bases et la constante pKa** permettent de prévoir quelle espèce domine dans une solution et si une réaction acide-base est totale ou limitée.

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

Couples acide-base de Brønsted

DÉFINITION

Un **acide** est une espèce chimique capable de **céder un proton H^+** ; une **base** est une espèce capable de **capter un proton H^+** . Un couple acide-base s'écrit AH/A^- et la demi-équation protonique est : $AH = A^- + H^+$.

Exemples de couples : CH_3COOH/CH_3COO^- (acide éthanóïque/ion éthanóate), NH_4^+/NH_3 (ion ammonium/ammoniac), H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- . L'eau appartient à deux couples : elle est **amphotère** (ou ampholyte), tantôt base, tantôt acide.

Une **réaction acide-base** est un transfert de proton entre l'acide AH_1 d'un couple et la base A_2^- d'un autre couple : $AH_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$.

Le pH et l'autoprotolyse de l'eau

FORMULE À RETENIR

$$pH = -\log ([H_3O^+] \div c^\circ) \text{ soit } [H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-pH}$$

$[H_3O^+]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est la concentration standard ; le pH n'a pas d'unité.

Une variation d'une unité de pH correspond à une concentration en ions oxonium **multipliée ou divisée par 10**. Pour un pH de 3,45, on trouve $[H_3O^+] = 10^{-3,45} \approx 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans l'eau pure se produit l'**autoprotolyse** : $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$. Son produit ionique, noté K_e , vaut à 25 °C : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] \div c^{\circ 2} = 1,0 \times 10^{-14}$, soit $\text{p}K_e = 14$. Une solution est **neutre** à $\text{pH} = 7$, **acide** si $\text{pH} < 7$ et **basique** si $\text{pH} > 7$ (à 25 °C).

Acides, bases et constante d'acidité $\text{p}K_a$

Lorsqu'un acide AH est mis dans l'eau, il réagit selon : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. La constante d'équilibre de cette réaction est la **constante d'acidité** du couple.

FORMULE À RETENIR

$$K_a = [\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \div ([\text{AH}]_{\text{éq}} \cdot c^{\circ}) \text{ et } \text{p}K_a = -\log K_a$$

K_a et $\text{p}K_a$ n'ont pas d'unité ; ils ne dépendent que du couple et de la température.

Plus K_a est grand (donc plus le $\text{p}K_a$ est petit), plus l'acide cède facilement son proton : c'est un acide plus fort. Quelques valeurs à 25 °C :

Couple AH/A ⁻	$\text{p}K_a$	K_a
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0	1
HF/F^-	3,2	$6,3 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,8	$1,6 \times 10^{-5}$
HClO/ClO^-	7,5	$3,2 \times 10^{-8}$
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,2	$6,3 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	14	$1,0 \times 10^{-14}$

APPLICATION NUMÉRIQUE

Une solution d'acide éthanóïque de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH de 3,39. Alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,39} = 4,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (l'eau est négligeable) et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. D'où $K_a = (4,1 \times 10^{-4})^2 \div (9,6 \times 10^{-3}) = 1,8 \times 10^{-5}$, soit un **$\text{p}K_a$ voisin de 4,8**.

Domaines de prédominance et diagramme de distribution

En prenant le logarithme de l'expression de K_a , on obtient une relation très utile.

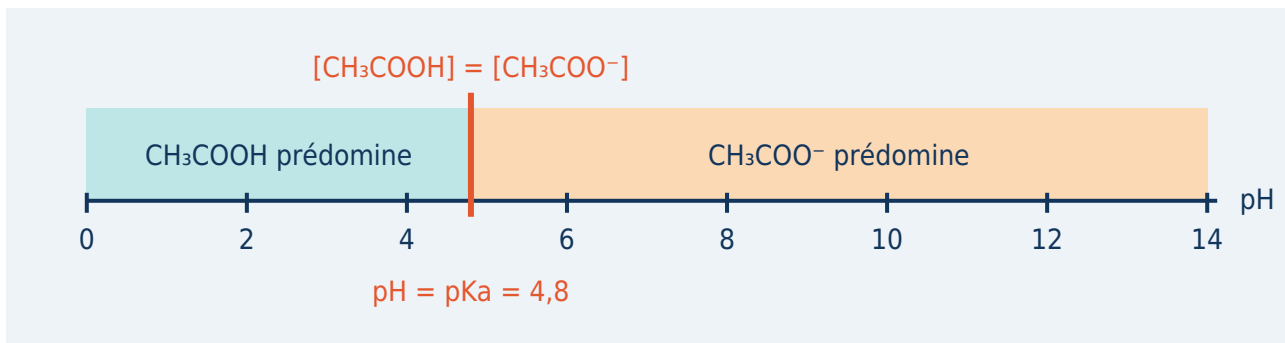
FORMULE À RETENIR

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log ([\text{A}^-] \div [\text{AH}])$$

PROPRIÉTÉ

Fiche en ligne : sciences-physiques-pdf.fr/acides-bases-et-pka-cours-sciences-terminale/ · Cours, exercices, TP et contrôles corrigés de sciences physiques sur sciences-physiques-pdf.fr · page 2/5

Si $\text{pH} < \text{pK}_a$, l'acide AH **prédomine** ($[\text{AH}] > [\text{A}^-]$). Si $\text{pH} > \text{pK}_a$, la base A^- prédomine. Si $\text{pH} = \text{pK}_a$, les deux formes ont la même concentration. On parle de **prédominance** franche dès que l'écart avec le pK_a dépasse environ 1 unité (rapport de 10).



Domaines de prédominance du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a = 4,8$) : la frontière se place à $\text{pH} = \text{pK}_a$.

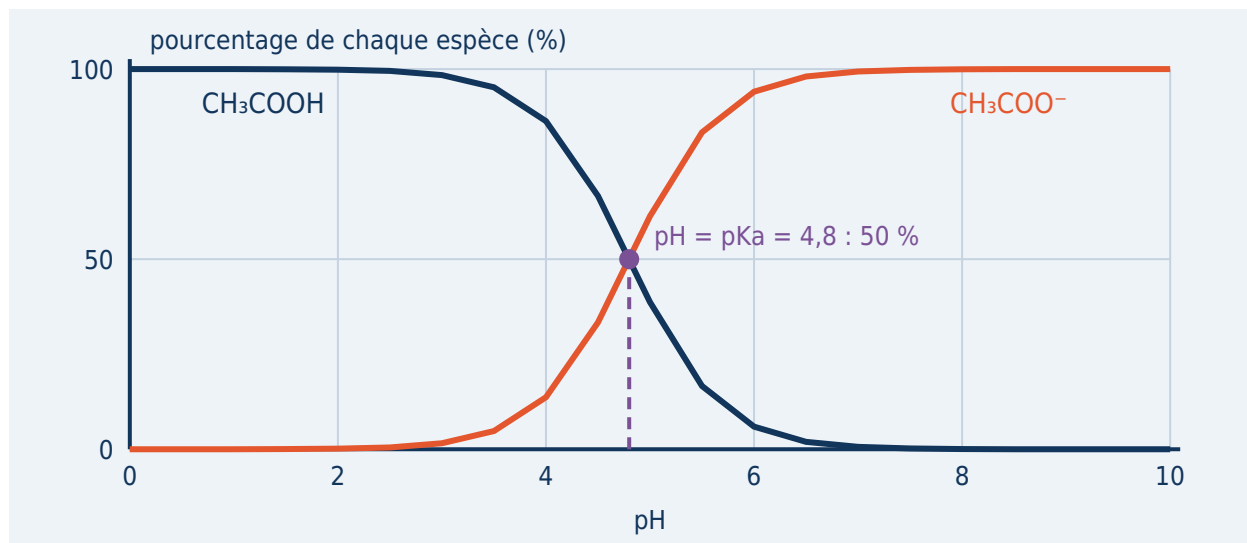


Diagramme de distribution : les deux courbes se coupent à $\text{pH} = \text{pK}_a$, là où chaque forme représente 50 %.

EXEMPLE

Pour une solution d'acide éthanóïque à $\text{pH} = 6,0$: $\log([\text{A}^-] \div [\text{AH}]) = 6,0 - 4,8 = 1,2$, donc $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \div [\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{1,2} \approx \mathbf{16}$. La forme basique prédomine nettement : le diagramme donne environ 6 % d'acide et 94 % de base.

Acides forts, acides faibles et avancement final

Pour comparer la force de deux acides, on regarde jusqu'où va leur réaction avec l'eau. Avec une quantité $n_0 = c \cdot V$ d'acide, l'avancement maximal est $x_{\text{max}} = c \cdot V$; on mesure l'avancement final x_f grâce au pH : $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V$.

DÉFINITION

Le **taux d'avancement final** est $\tau = x_f \div x_{\text{max}}$. Un acide est **fort** dans l'eau si sa réaction avec l'eau est totale ($\tau = 1$; $\text{pH} = -\log c$, par exemple pour l'acide chlorhydrique). Il est **faible** si la réaction est limitée ($\tau < 1$) : on a alors un équilibre caractérisé par K_a .

Fiche en ligne : sciences-physiques-pdf.fr/acides-bases-et-pka-cours-sciences-terminale/ · Cours, exercices, TP et contrôles corrigés de sciences physiques sur sciences-physiques-pdf.fr · page 3/5

Le taux d'avancement d'un acide faible **augmente quand on dilue** la solution : pour l'acide éthanóïque, τ vaut 1,3 % à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mais 12 % à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Lorsque τ est faible et que l'on néglige l'eau, on obtient l'approximation $\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c)$.

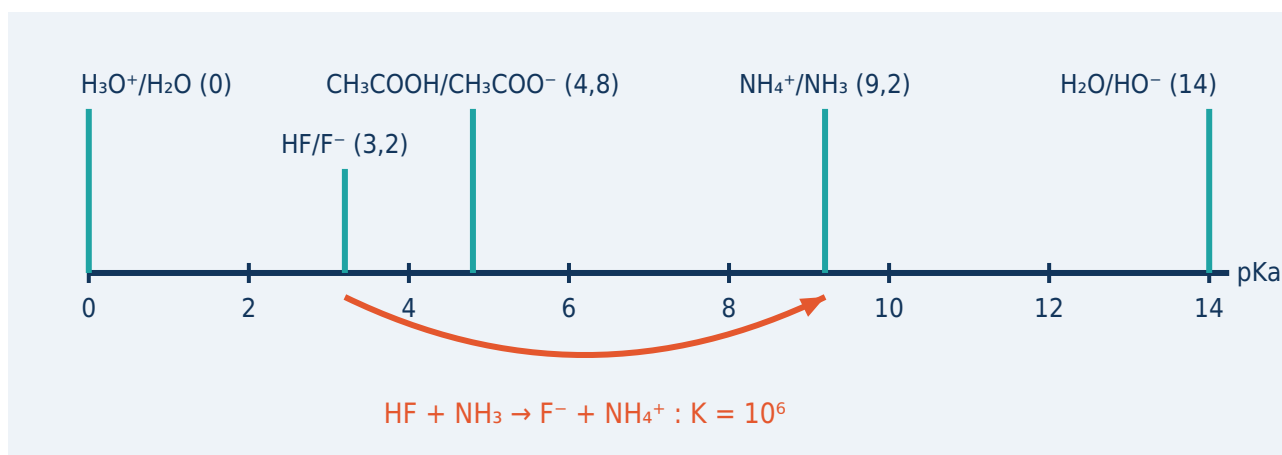
Réaction entre deux couples : constante d'équilibre

Pour la réaction $\text{AH}_1 + \text{A}_2^- \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$, la constante d'équilibre est le rapport des constantes d'acidité.

FORMULE A RETENIR

$$K = K_{a1} \div K_{a2} = 10^{(\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1})}$$

La réaction est **favorisée** ($K > 1$) quand l'acide mis en jeu appartient au couple de pK_a le plus petit et la base à celui de pK_a le plus grand. On la considère quasi totale si $K > 10^4$.



Sur l'échelle de pK_a , l'acide d'un couple situé à gauche réagit avec la base d'un couple situé à droite : la réaction est d'autant plus totale que l'écart est grand.

EXEMPLE

HF ($\text{pK}_a = 3,2$) réagit avec NH_3 (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{pK}_a = 9,2$) : $K = 10^{(9,2 - 3,2)} = 10^6$. La réaction est quasi totale.

Indicateurs colorés et solutions tampons

Un **indicateur coloré acido-basique** est un couple HIn/In^- dont les deux formes n'ont pas la même couleur. La teinte change dans la **zone de virage**, d'environ $\text{pK}_a \pm 1$: la phénolphtaléine vire de l'incolore au rose entre pH 8,2 et 10,0, le bleu de bromothymol du jaune au bleu entre 6,0 et 7,6.

Une **solution tampon** contient un acide faible et sa base conjuguée en quantités comparables. Son pH , voisin du pK_a (efficace pour $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$), varie très peu par ajout modéré d'acide ou de base, ou par dilution. Le sang, tamponné par le couple

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ ($\text{pK}_a = 6,4$), garde un pH de 7,4 : le rapport $[\text{HCO}_3^-] \div [\text{CO}_2]$ vaut $10^{(7,4 - 6,4)} = 10$.

ERREUR FRÉQUENTE

Un acide **faible** n'est pas un acide « dilué » : la force dépend du couple (pK_a), la dilution dépend de la concentration. Autre piège : écrire $\text{pH} = -\log c$ pour un acide faible, ce qui n'est valable que pour un acide fort. Enfin, ne pas oublier que K_a s'écrit avec des concentrations à l'équilibre, pas à l'état initial.

L'essentiel à retenir

- Un acide cède H^+ , une base le capte ; une réaction acide-base est un transfert de proton entre deux couples.
- $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] \div c^\circ)$; à 25 °C, $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ et pH neutre = 7.
- $K_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+] \div ([\text{AH}] c^\circ)$; $\text{pK}_a = -\log K_a$; $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{A}^-] \div [\text{AH}])$.
- $\text{pH} < \text{pK}_a$: AH prédomine ; $\text{pH} > \text{pK}_a$: A^- prédomine.
- Acide fort : $\tau = 1$; acide faible : $\tau < 1$, qui augmente avec la dilution.
- $K = 10^{(\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1})}$ pour $\text{AH}_1 + \text{A}_2^- \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$.
- Indicateur : zone de virage $\approx \text{pK}_a \pm 1$; tampon : $\text{pH} \approx \text{pK}_a$.