PHYSIQUE-CHIMIE · TERMINALE / COURS

Force des acides et des bases

Astrolab Cours · astrolabcours.fr

01 Le problème

Une solution d'acide chlorhydrique à $1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH de 2. Une solution de vinaigre dilué (acide éthanoïque) à la même concentration a un pH d'environ 3,4. Même quantité d'acide apportée, et pourtant 25 fois moins d'ions oxonium. Pourquoi ?

01 L'idée : le joueur qui hésite

Reprends l'image du chapitre précédent : l'acide lance le ballon H^+, la base l'attrape.

- Un acide **fort** lance son ballon à chaque fois : la réaction avec l'eau est **totale**.
- Un acide **faible** hésite : la plupart du temps, il garde le ballon. Sa réaction avec l'eau est **non totale**, elle s'arrête à un équilibre où l'acide et sa base coexistent.

Plus un acide hésite, plus il est faible. On mesure cette hésitation par un nombre : la constante d'acidité.

01 La constante d'acidité

Pour un couple AH/A^-, la réaction de l'acide avec l'eau s'écrit

$$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

Constante d'acidité (à l'équilibre, en solution diluée) :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}} \times c^\circ} \qquad \text{p}K_A = -\log K_A$$

K_A ne dépend que du couple et de la température. Elle n'a pas d'unité.

Plus K_A est grand (plus le $\text{p}K_A$ est petit), plus l'acide est fort : il lâche plus volontiers son ballon. Et sa base conjuguée est d'autant plus faible.

Couple	$\text{p}K_A$ à 25 °C
$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ (acide méthanoïque)	3,8
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (acide éthanoïque)	4,8
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$	6,4
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,2
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,3

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/force-des-acides-et-des-bases/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

L'eau et son produit ionique

L'eau joue contre elle-même : une molécule lance le ballon à une autre. C'est l'**autoprotolyse** de l'eau.

$$2\,\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{HO^-}$$

Produit ionique de l'eau. Dans toute solution aqueuse diluée :

$$K_e = \frac{[\mathrm{H_3O^+}] \times [\mathrm{HO^-}]}{c^{\circ 2}} = 1{,}0 \times 10^{-14} \text{ à } 25\ ^\circ\mathrm{C} \qquad \mathrm{p}K_e = 14$$

Conséquence : pour une **base forte** de concentration c, $[\mathrm{HO^-}] = c$, donc $[\mathrm{H_3O^+}] = K_e \times c^{\circ 2}/c$ et

$$\mathrm{pH} = 14 + \log\left(\frac{c}{c^\circ}\right) \quad \text{à } 25\ ^\circ\mathrm{C}$$

Une solution de soude à $1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ a donc un pH de 12.

Le taux d'avancement final

Pour un acide faible de concentration apportée c, on compare ce qu'il a vraiment lâché à ce qu'il aurait pu lâcher :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_f}{c}$$

Pour l'acide éthanoïque à $1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-3{,}4} \approx 4{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, donc $\tau \approx 0{,}04$. Seules 4 molécules sur 100 ont lancé leur ballon. Pour un acide fort, $\tau = 1$.

Qui domine ? Le diagramme de prédominance

En prenant le logarithme de K_A, on obtient une relation très utile :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{AH}]}\right)$$

- si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$: $[\mathrm{AH}] > [\mathrm{A^-}]$, **l'acide prédomine** ;
- si $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$: $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A^-}]$;
- si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$: **la base prédomine**.

Le $\mathrm{p}K_A$ est la **ligne de mi-terrain** : à gauche (pH bas), l'acide a le ballon ; à droite (pH haut), c'est la base.

Exemple : dans le sang, à pH 7,4, le couple $\mathrm{CO_2, H_2O / HCO_3^-}$ ($\mathrm{p}K_A = 6{,}4$) est surtout sous forme $\mathrm{HCO_3^-}$, puisque $7{,}4 > 6{,}4$. Et même $[\mathrm{HCO_3^-}]/[\mathrm{CO_2}] = 10^{7{,}4-6{,}4} = 10$.

Un **diagramme de distribution** trace les pourcentages de AH et de $\mathrm{A^-}$ en fonction du pH. Les deux courbes se croisent à 50 % pour $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$: c'est ainsi qu'on lit un $\mathrm{p}K_A$ sur un graphique.

Un **indicateur coloré** est un couple dont l'acide et la base n'ont pas la même couleur. Sa zone de virage se situe autour de son $\mathrm{p}K_A$.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/force-des-acides-et-des-bases/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits

Les solutions tampons

Un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantités proches a un pH voisin de son $\mathrm{p}K_A$. Ce pH **varie peu** quand on ajoute un peu d'acide, un peu de base, ou quand on dilue modérément : c'est une solution tampon. Le sang est tamponné autour de 7,4, ce qui est vital.

Exemple guidé

Une solution d'acide éthanoïque à $c = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol/L}$ a un pH de 3,4. Calcule le taux d'avancement final et le $\mathrm{p}K_a$ du couple.

1. **La concentration en ions oxonium** : $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-3{,}4} \approx 4{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol/L}$.
2. **Le taux d'avancement final** : $\tau = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c} = \dfrac{4{,}0 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 0{,}04$. Seulement 4 % de l'acide a réagi.
3. **Les concentrations à l'équilibre** : $[\mathrm{CH_3COO^-}] = 4{,}0 \times 10^{-4}$ et $[\mathrm{CH_3COOH}] = 1{,}0 \times 10^{-2} - 4{,}0 \times 10^{-4} = 9{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol/L}$.
4. **La constante d'acidité** : $K_a = \dfrac{(4{,}0 \times 10^{-4})^2}{9{,}6 \times 10^{-3}} \approx 1{,}7 \times 10^{-5}$, donc $\mathrm{p}K_a \approx 4{,}8$.

La valeur tabulée est 4,76 : la mesure du pH à 0,1 près suffit pour la retrouver.

Retour au problème

L'acide chlorhydrique est un acide fort : il réagit totalement avec l'eau. L'acide éthanoïque est faible : 4 % seulement de ses molécules cèdent leur proton, d'où 25 fois moins d'ions oxonium à concentration égale.

Les pièges

- Petit $\mathrm{p}K_A$ = acide **fort**. Grand $\mathrm{p}K_A$ = base conjuguée forte.
- $\mathrm{pH} = -\log(c/c^\circ)$ ne s'applique **pas** à un acide faible : il ne libère qu'une partie de ses protons.
- $\mathrm{p}K_e = 14$ seulement à 25 °C.
- Dans $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log([\mathrm{A^-}]/[\mathrm{AH}])$, la **base** est au numérateur.

© Astrolab Cours · astrolabcours.fr/physique/terminale/force-des-acides-et-des-bases/ · Tous droits réservés : usage personnel uniquement, republication et usage commercial interdits