

Chapitre 4

Force des acides et des bases

4.1	Constante d'acidité	26
4.1.1	Constante d'acidité d'un couple acide-base	26
4.1.2	Produit ionique de l'eau	26
4.1.3	Relation entre le pH et le pKa	27
4.2	Diagrammes de prédominance et de distribution	27
4.2.1	Diagramme de prédominance	27
4.2.2	Diagramme de distribution	27
4.3	Force d'un acide ou d'une base	28
4.3.1	Acide fort ou faible - Base forte ou faible	28
4.3.2	Composition finale d'une solution d'acide fort	29
4.3.3	Composition finale d'une solution d'acide faible	30

Le chapitre 3 a permis d'introduire les notions relatives aux réactions acido-basiques. Dans le chapitre qui suit, on s'attache à définir plusieurs grandeurs caractéristiques de ces réactions, en lien avec le chapitre 2 sur le sens d'évolution spontanée d'une réaction chimique.

Le chapitre se découpe selon le plan suivant :

- Constante d'acidité
- Diagrammes de prédominance et de distribution
- Force d'un acide ou d'une base

4.1 Constante d'acidité

4.1.1 Constante d'acidité d'un couple acide-base

Constante d'acidité

Pour un couple acide-base AH/A^- , on définit la constante d'acidité K_A qui correspond à la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide AH et l'eau H_2O :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$K_A = \frac{\frac{[A^-]_{eq}}{C_0} \frac{[H_3O^+]_{eq}}{C_0}}{\frac{[AH]_{eq}}{C_0} \times 1} = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}C_0}$$

On définit également le pK_A d'un couple acide-base :

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

4.1.2 Produit ionique de l'eau

Produit ionique de l'eau

Dans le cas de l'autoprotolyse de l'eau, la constante d'équilibre se nomme **produit ionique de l'eau**, K_e :

$$2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

$$K_e = \frac{\frac{[H_3O^+]_{eq}}{C_0} \frac{[HO^-]_{eq}}{C_0}}{1^2} = \frac{[H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq}}{(C_0)^2}$$

à 25°C, $K_e = 10^{-14}$ et $pK_e = -\log(K_e) = 14$

4.1.3 Relation entre le pH et le pKa

Relation pH - pKa

Pour un couple AH/A^- , la relation entre le pH et le pK_A est la suivante :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \right)$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{[\text{A}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}C_0} \\ -\log(K_A) &= -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}C_0} \right) \\ pK_A &= -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \right) - \log([\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}) \\ pH &= pK_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \right) \end{aligned}$$

4.2 Diagrammes de prédominance et de distribution

4.2.1 Diagramme de prédominance

Diagramme de prédominance

Le diagramme de prédominance d'un couple acide-base AH/A^- est un axe gradué en fonction du pH de la solution sur lequel on fait apparaître les domaines de pH dans lesquels l'espèce basique et l'espèce acide prédominent. La valeur frontière de prédominance est le pK_A du couple :

- Si $\text{pH} < pK_A$: $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$
- Si $\text{pH} > pK_A$: $[\text{AH}] < [\text{A}^-]$
- Si $\text{pH} = pK_A$: $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

4.2.2 Diagramme de distribution

Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution d'un couple acide-base AH/A^- représente les proportions (en pourcentage) des espèces acide et basique d'un couple en fonction du pH.

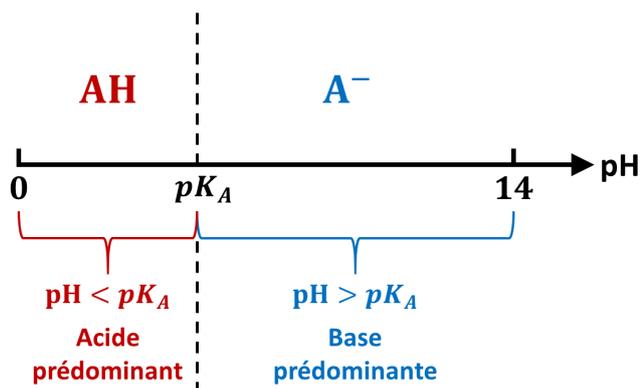


Figure 4.1 – Diagramme de prédominance d'un couple acide-base.

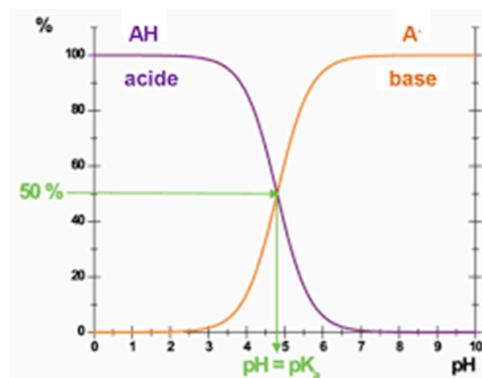


Figure 4.2 – Diagramme de distribution d'un couple acide-base.

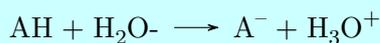
Figure 4.3 – Diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide-base.

4.3 Force d'un acide ou d'une base

4.3.1 Acide fort ou faible - Base forte ou faible

Force d'un acide ou d'une base

- Un acide fort ou une base forte est caractérisé par le fait que sa réaction avec l'eau est totale :



- Un acide faible ou une base faible est caractérisé par le fait que sa réaction avec l'eau n'est pas totale (équilibrée) :



Remarque : Plus le pK_A d'un couple est élevé (ou sa constante K_A petite), plus l'acide est faible et la base forte. Inversement, plus le pK_A d'un couple est faible (ou sa constante K_A forte), plus l'acide est fort et la base faible.

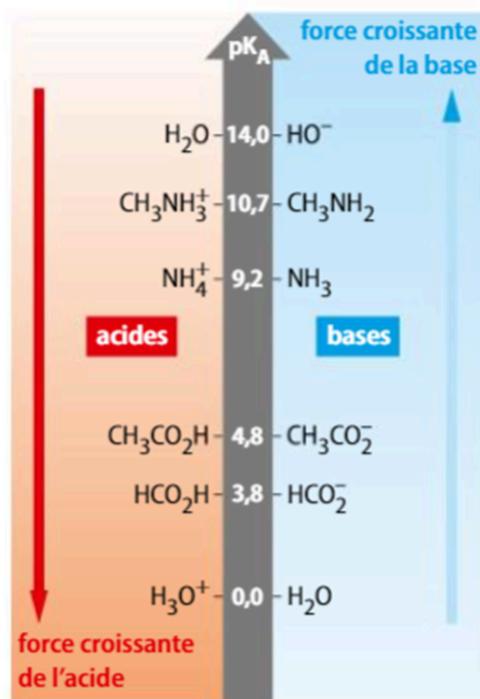


Figure 4.4 – Échelle de constante d'acidité et de pK_A de certains couples acide-base classiques (Source).

4.3.2 Composition finale d'une solution d'acide fort

État du système	Avancement	AH (aq)	+	H ₂ O (ℓ)	→	A ⁻ (aq)	+	H ₃ O ⁺ (aq)
initial	0	$c \cdot V$		excès		0		0
en cours	x	$c \cdot V - x$		excès		x		x
final	x_{\max}	$c \cdot V - x_{\max} = 0$		excès		$x_{\max} = c \cdot V$		$x_{\max} = c \cdot V$

Figure 4.5 – Tableau d'avancement dans le cas d'un acide fort qui réagit totalement avec l'eau (Source).

Composition finale d'une solution d'acide fort

Soit une solution de volume invariant V d'acide fort AH de concentration initiale c . La réaction avec l'eau de cet acide étant totale (cf. tableau 4.5), on obtient à l'état final :

$$[\text{AH}]_{eq} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-]_{eq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = c$$

$$pH = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{C_0} \right) = -\log \left(\frac{c}{C_0} \right)$$

4.3.3 Composition finale d'une solution d'acide faible

État du système	Avancement	AH (aq)	+	H ₂ O (ℓ)	⇌	A ⁻ (aq)	+	H ₃ O ⁺ (aq)
initial	0	$c \cdot V$		excès		0		0
en cours	x	$c \cdot V - x$		excès		x		x
final	x_f	$c \cdot V - x_f$		excès		x_f		x_f

Figure 4.6 – Tableau d'avancement dans le cas d'un acide faible qui réagit partiellement avec l'eau (Source).

Composition finale d'une solution d'acide faible

Soit une solution de volume invariant V d'acide faible AH de concentration initiale c . La réaction avec l'eau de cet acide est équilibrée (cf. tableau 4.6), on obtient à l'état final :

$$[\text{AH}]_{eq} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$$

$$[\text{A}^-]_{eq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = \frac{x_f}{V}$$