pH et pKa : Équilibres acido-basiques en solution aqueuse

Prérequis

Ce cours nécessite une bonne compréhension des notions d'acides et de bases (théories de Brønsted et de Lewis), des réactions acido-basiques, de la constante d'équilibre K et des concentrations molaires. Il s'inscrit dans la continuité des chapitres sur les réactions chimiques en solution et précède l'étude des titrages acido-basiques.

Chapitre 1 : Définition du pH et son importance

1.1 L'autoprotolyse de l'eau

L'eau pure, même si elle est considérée comme neutre, n'est pas totalement dépourvue de propriétés acido-basiques. Elle subit une **autoprotolyse**, une réaction d'échange de proton entre deux molécules d'eau :

$$2H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

Cette réaction est une équilibre chimique. La constante d'équilibre associée, appelée **produit ionique de l'eau**, est notée K_e :

$$K_e = \frac{\left(\left[H_3O^+\right]\left[HO^-\right]\right)}{\left(\left[H_2O\right]^2\right)}$$

Comme la concentration en eau est très importante et quasiment constante ($\left[H_2O\right] \approx 55.5 mol.L^{-1}$), on peut simplifier l'expression de K_e :

$$K_e = \left[H_3O^+\right]\left[HO^-\right] \approx 1.0 \times 10^{-14} \text{à} 25°C$$

1.2 Définition du pH

Le **pH** est une grandeur qui permet de mesurer l'acidité ou la basicité d'une solution. Il est défini par :

$$pH = -\log_{10}\left[H_3O^+\right]$$

où $\left[H_3O^+\right]$ est la concentration molaire en ions oxonium (en mol.L⁻¹). À 25°C, dans une solution aqueuse neutre, $\left[H_3O^+\right]=\left[HO^-\right]=1.0\times10^{-7}mol.L^{-1}$, ce qui donne un pH de 7.

- Un pH inférieur à 7 indique une solution **acide**.
- Un pH supérieur à 7 indique une solution **basique** (ou alcaline).

1.3 Exemple concret : le jus de citron

Le jus de citron est acide, car il contient de l'acide citrique. Sa concentration en ions H_3O^+ est supérieure à 10^{-7} mol.L⁻¹, donc son pH est inférieur à 7.

Chapitre 2 : Introduction au pKa

2.1 Constante d'acidité Ka

Considérons un acide faible HA qui réagit avec l'eau :

$$HA(aq)+H_2O(l)harpoonsH_3O^+(aq)+A^{-(}aq\left((aq)+H_2O(l)harpoonsH_3O^+(aq)+A^{-(}aq\right)$$

La **constante d'acidité**, notée K_a, caractérise la force de l'acide. Elle s'exprime par :

$$K_a=\frac{\left(\left[H_3O^+\right]\left[A^-\right]\right)}{\left(\left[HA\right]\right)}$$

Plus K_a est grand, plus l'acide est fort.

2.2 Définition du pKa

Le **pKa** est défini de manière analogue au pH :

$$pKa=-\log_{10}K_a$$

Plus le pKa est petit, plus l'acide est fort.

2.3 Exemple : l'acide acétique

L'acide acétique (CH_3COOH) est un acide faible. Son K_a est de l'ordre de 1.8×10^{-5}, ce qui

correspond à un pKa d'environ 4,75.

Chapitre 3 : Relation entre pH, pKa et le diagramme de prédominance

3.1 Equation de Henderson-Hasselbalch

Pour un couple acide/base faible, l'équation de Henderson-Hasselbalch permet de calculer le pH d'une solution tampon :

$$pH = pKa + \log_{10} \frac{\left(\left[A^-\right]\right)}{\left(\left[HA\right]\right)}$$

où $\left[A^-\right]$ est la concentration de la base conjuguée et $\left[HA\right]$ la concentration de l'acide.

3.2 Diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance permet de visualiser les espèces prédominantes (HA ou A⁻) en fonction du pH. La forme acide prédomine lorsque $pH < pKa$, et la forme basique lorsque $pH > pKa$. À $pH = pKa$, les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée sont égales.

3.3 Exemple : tampon acétate

Un tampon acétate est préparé en mélangeant de l'acide acétique (CH_3COOH) et de l'acétate de sodium (CH_3COONa). Son pH est proche du pKa de l'acide acétique (environ 4,75).

Résumé

- **Autoprotolyse de l'eau :** $2H_2O(l) \leftrightarrow H_3O^+(aq) + HO^-_{(aq)}$; $K_e = \left[H_3O^+\right]\left[HO^-\right] \approx 1.0 \times 10^{-14}$ à 25°C.
- **pH :** $pH = -\log_{10}\left[H_3O^+\right]$; mesure de l'acidité/basicité d'une solution.
- **Constante d'acidité (K_a) :** $K_a = \frac{\left(\left[H_3O^+\right]\left[A^-\right]\right)}{\left(\left[HA\right]\right)}$; caractérise la force d'un acide.
- **pKa :** $pKa = -\log_{10} K_a$; plus petit pKa, plus l'acide est fort.

- **Equation de Henderson-Hasselbalch :** $pH = pKa + \log_{10} \frac{\left(\left[A^-\right]\right)}{\left(\left[HA\right]\right)}$; permet de calculer le pH d'une solution tampon.
- **Diagramme de prédominance :** Visualise les espèces prédominantes (HA ou A^-) en fonction du pH. HA prédomine si $pH < pKa$, A^- prédomine si $pH > pKa$.

From:
https://wikiprof.fr/ - **wikiprof.fr**

Permanent link:
https://wikiprof.fr/doku.php?id=cours:lycee:generale:terminale_generale:physique_chimie:ph_et_pka&rev=1751652488

Last update: **2025/07/04 20:08**