

Constante d'acidité d'un couple acido-basique

1. Constante d'acidité

Un couple acide faible / base faible est caractérisé par une constante sans dimension, appelée constante d'acidité et notée K_a , dont la valeur ne dépend que de la température.

Lorsque le système chimique n'évolue plus, les concentrations des espèces acide AH et basique A^- vérifient la relation :

$$K_A = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

Echelle de pK_a :

On définit le pK_a de manière suivante : $pK_A = -\text{Log}K_A$

Utilisation du pK_a : Plus le pK_a d'un couple est bas, plus l'acide du couple est fort.

Exercice 1 :

On considère trois solutions aqueuses (1), (2) et (3), de même concentration apportée $C=1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H_{(aq)}$, d'acide nitreux $HNO_{2(aq)}$ et de chlorure d'ammonium $NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$. On a mesuré le pH de chacune de ces solutions (tableau ci-dessous)

Acide	Acide nitreux	Acide benzoïque	Ion ammonium
Couple	HNO_2/NO_2^-	$C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$	NH_4^+/NH_3
pH	2,7	3,1	5,6

Déterminer les pK_a des couples correspondants.

Classer les acides des couples par force croissante

Correction :

	$AH_{aq} + H_2O_l A^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$			
$x = 0$	$C \cdot V$		0	0
x	$C \cdot V - x$		x	x
x_f	$C \cdot V - x_f$		x_f	x_f
x_{max}	$C \cdot V - x_{max} = 0$		x_{max}	x_{max}

$$K_A = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[AH] = \frac{C \cdot V - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \quad \text{or} \quad x_f = 10^{-pH} \cdot V \quad \text{d'où} \quad [AH] = C - 10^{-pH}$$

$$K_A = \frac{(10^{-pH})^2}{C - 10^{-pH}}$$

Puis $pK_A = -\log K_A$

Acide	Acide nitreux	Acide benzoïque	Ion ammonium
Couple	HNO_2/NO_2^-	$C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$	NH_4^+/NH_3
pH	2,7	3,1	5,6
K_A	$4,97 \times 10^{-4}$	$6,85 \times 10^{-5}$	$6,31 \times 10^{-10}$
pK_A	3,3	4,2	9,2

HNO_2 plus fort que C_6H_5COOH , plus fort que NH_4^+

Exercice 2 :

Une solution d'ammoniac de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH = 10,6.

Déterminer le pK_a du couple associé à l'ammoniac NH_3 .

Correction :

L'ammoniac est une base qui réagit avec l'eau suivant la réaction :

	$NH_{3(aq)} + H_2O_l \rightleftharpoons NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$			
$x = 0$	$C.V$		0	0
x	$C.V - x$		x	x
x_f	$C.V - x_f$		x_f	x_f
x_{max}	$C.V - x_{max} = 0$		x_{max}	x_{max}

$$K_A = \frac{[NH_3]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

A.N. $[H_3O^+] = 10^{-10,6} = 2,51 \times 10^{-11} \text{ mol. L}^{-1}$

$$[NH_4^+] = [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

A.N. $[NH_4^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-10,6}} = 10^{-14+10,6} = 10^{-3,4} = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

$$[NH_3] = \frac{C.V - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} = C - [NH_4^+]$$

A.N. $[NH_3] = 1,0 \times 10^{-2} - 3,98 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$

$$K_A = \frac{2,51 \times 10^{-11} \times 9,6 \times 10^{-3}}{3,98 \times 10^{-4}} = 6,05 \times 10^{-10} \quad \text{et donc} \quad pK_A = -\log K_A = 9,2$$

Remarque : il s'agit du couple NH_4^+/NH_3 donc on a déjà déterminé le pK_A dans l'exercice précédent ; on retrouve évidemment la même valeur.

2. Relation de Henderson : relation entre pH de la solution et pK_A du couple présent dans la solution

A partir de $K_A = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$, on exprime le rapport : $[H_3O^+]_f = K_A \cdot \frac{[AH]_f}{[A^-]_f}$

En appliquant la fonction $-\text{Log}$ de chaque côté de l'expression :

$$-\text{Log}([H_3O^+]_f) = -\text{Log}\left(K_A \cdot \frac{[AH]_f}{[A^-]_f}\right) = -\text{Log}(K_A) - \text{Log}\left(\frac{[AH]_f}{[A^-]_f}\right)$$

d'où
$$pH = pK_A + \text{Log}\left(\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}\right)$$

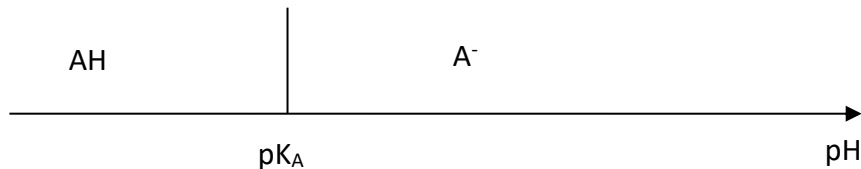
3. Diagramme de prédominance :

On considère un couple acido basique AH/A^- et le pK_A qui lui est associé. On cherche à savoir quelle espèce est majoritaire dans une solution pour laquelle $pH < pK_A$, dans une solution pour laquelle $pH > pK_A$. Il s'agit donc d'exprimer le rapport $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

- A partir de la relation de Henderson : $\text{Log}\left(\frac{[A^-]_f}{[AH]_f}\right) = pH - pK_A$

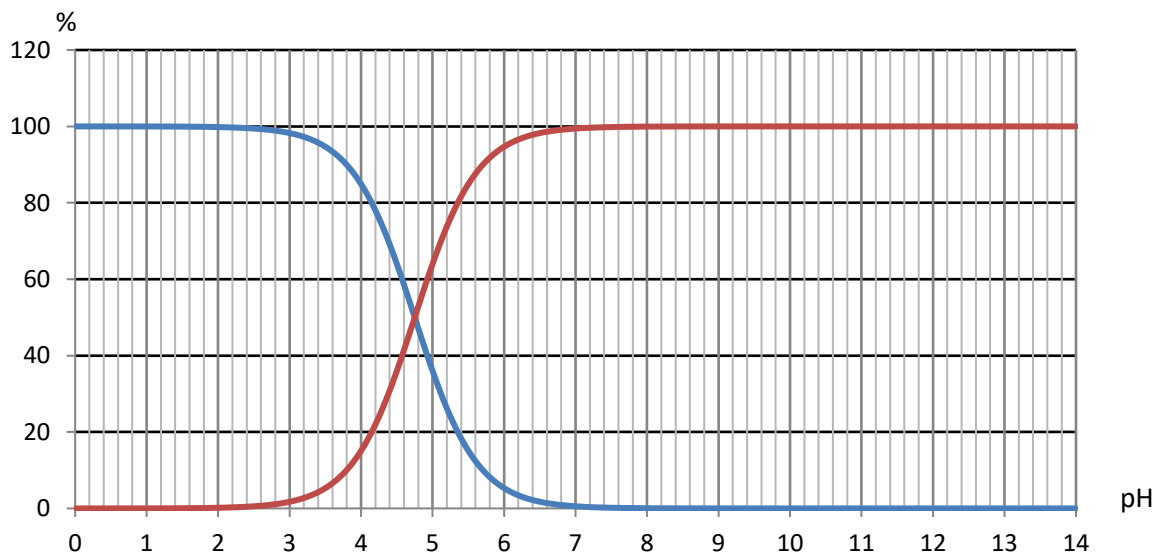
$$\text{D'où } \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = \frac{K_A}{[H_3O^+]_f} = \frac{10^{-pK_A}}{10^{-pH}} = 10^{-pK_A+pH}$$

- Si $pH < pK_A$, alors $10^{-pK_A+pH} < 1$ et $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} < 1$ A^- est l'espèce minoritaire.
- Si $pH > pK_A$, alors $10^{-pK_A+pH} > 1$ et $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} > 1$ A^- est l'espèce majoritaire.
- Si $pH = pK_A$, alors $10^{-pK_A+pH} = 1$ et $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} = 1$ il y a autant de AH que de A^- dans la solution
- Diagramme de prédominance :



Exercice 3 :

On donne le graphe suivant représentant le pourcentage de molécules CH_3COOH et d'ions CH_3COO^- présents dans une solution, en fonction du pH de cette solution.

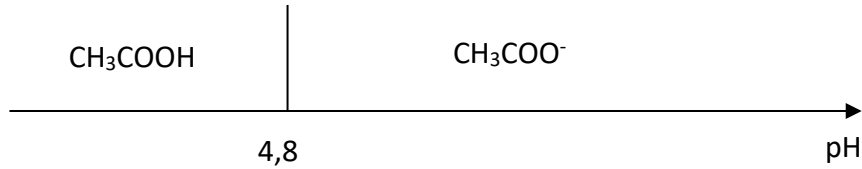


1. Identifier la courbe relative à CH_3COOH ; celle relative à CH_3COO^-
2. Déterminer la composition d'une solution dont le pH vaut 5,4.
3. Déterminer le pK_A du couple. Expliquer
4. Donner le diagramme de prédominance du couple CH_3COOH/CH_3COO^-

Correction :

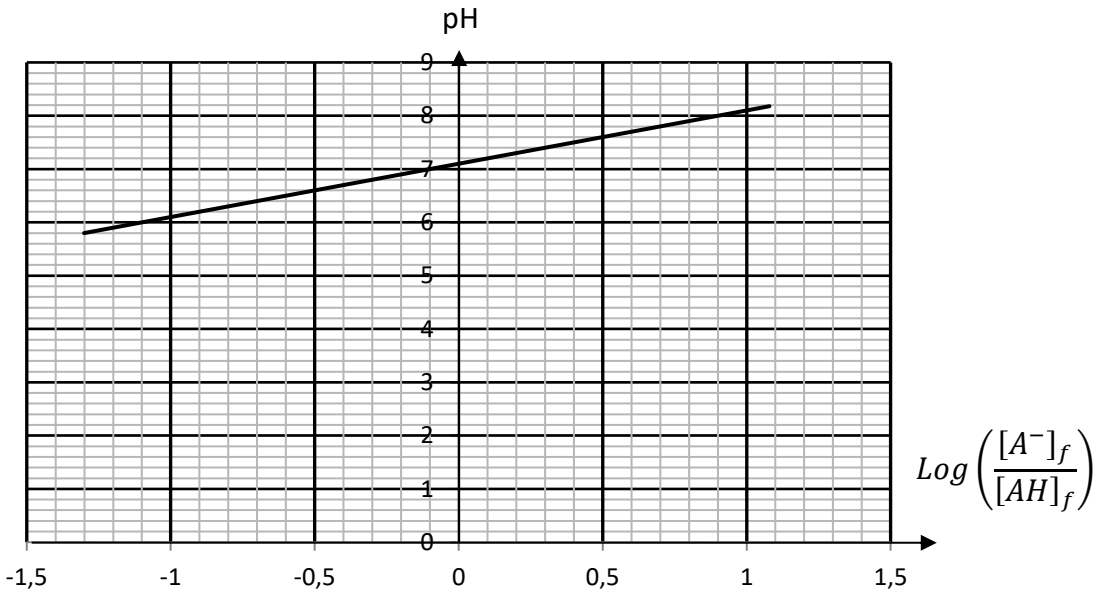
1. Courbe bleue : CH_3COOH
Courbe rouge : CH_3COO^-
2. A $pH=5,6$, la solution est constituée de 80% de CH_3COOH et 20% de CH_3COO^-
3. D'après la relation de Henderson, lorsque $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ alors $pH = pK_A$
Le pH de la solution pour laquelle on a 50% de CH_3COOH et 50% de CH_3COO^- est de 4,8.
On en déduit donc que $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

4.



Exercice 4 :

On a mesuré le pH de plusieurs solutions réalisées en mélangeant des proportions différentes d'espèce acide et d'espèce basique d'un même couple AH/A⁻. On a exploité les résultats en traçant le graphe suivant représentant le pH des solutions en fonction de $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$:



A partir du graphique obtenu, déterminer le pK_A du couple.

Correction :

On a $pK_A = pH$ lorsque $[A^-] = [AH]$ soit lorsque $\frac{[A^-]}{[AH]} = 1$ soit lorsque $\text{Log}\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = 0$

Sur le graphique, on lit $pH = 7,1$

On en déduit donc que le pK_A du couple est de 7,1.

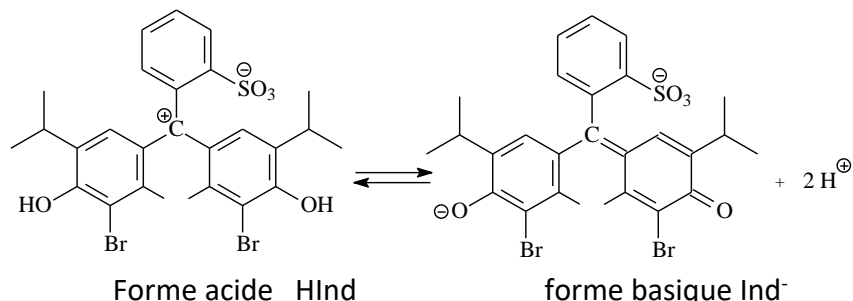
Indicateur colorés

1. Etude du bleu de bromothymol (BBT) :

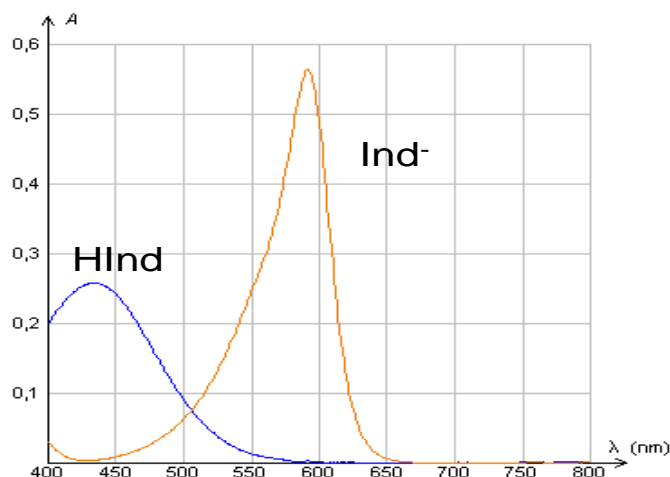
Document 1 :

Le BBT est un indicateur coloré : il appartient à un couple acide/base dont la forme acide et basique ont des couleurs différentes.

Comme les formules de cet indicateur coloré sont complexes, on les notera : $HInd$ / Ind^-



Document 2 : Spectre d'absorption des espèces acido-basiques constituant le BBT



Document 3 : Zone de virage d'un indicateur coloré

Pour que l'indicateur prenne la couleur de sa forme acide, il faut que $[IndH] > 12[Ind^-]$

Pour que l'indicateur prenne la couleur de sa forme basique, il faut que $[Ind^-] > 3[IndH]$

Document 4 : Le pK_A du couple $IndH/Ind^-$ constituant le bleu de bromothymol est 7,1.

Question :

On met quelques gouttes de bleu de bromothymol dans différentes solutions de pH connu.

Quelle est la couleur de la solution dont le pH prend les valeurs suivantes ?

pH	5	9	7,2	6,4	7,7
----	---	---	-----	-----	-----

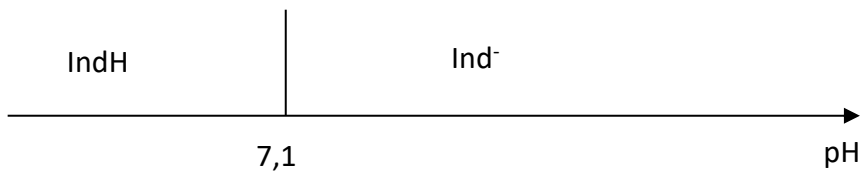
A partir du document 2 :

$IndH$ absorbe les longueurs d'onde correspondant à la couleur bleu : il apparaît jaune

Ind^- absorbe les longueurs d'onde correspondant aux couleurs verte et rouge : il apparaît bleu

A partir du document 4 :

On peut tracer le diagramme de prédominance :



Ce diagramme traduit les relations suivantes :

$[IndH] > [Ind^-]$ pour les solutions pour lesquelles $pH < pK_A$

$[Ind^-] > [IndH]$ pour les solutions pour lesquelles $pH > pK_A$

A partir du document 3 :

La solution est jaune si $[IndH] > 12[Ind^-]$ soit $\frac{[Ind^-]}{[IndH]} < \frac{1}{12}$

$$\text{Log} \left(\frac{[Ind^-]}{[IndH]} \right) < \text{Log} \left(\frac{1}{12} \right)$$

$$pK_A + \text{Log} \left(\frac{[Ind^-]}{[IndH]} \right) < pK_A + \text{Log} \left(\frac{1}{12} \right)$$

$$pH < pK_A + \text{Log} \left(\frac{1}{12} \right)$$

A.N. $pH < 7,1 + \text{Log} \left(\frac{1}{12} \right)$

$$pH < 6,0$$

La solution est bleue si $[Ind^-] > 3[IndH]$ soit $\frac{[Ind^-]}{[IndH]} > 3$

$$\text{Log} \left(\frac{[Ind^-]}{[IndH]} \right) > \text{Log}(3)$$

$$pK_A + \text{Log} \left(\frac{[Ind^-]}{[IndH]} \right) > pK_A + \text{Log}(3)$$

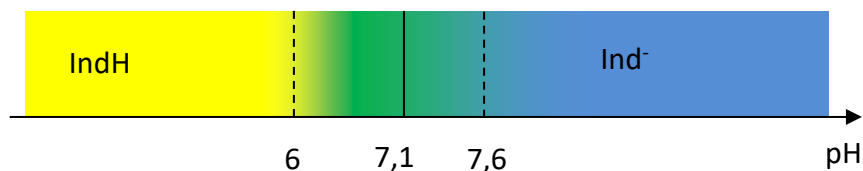
$$pH > pK_A + \text{Log}(3)$$

A.N. $pH > 7,1 + \text{Log}(3)$

$$pH > 7,6$$

Dans les solutions pour lesquelles $6 < pH < 7,6$, la solution est verte (Jaune + bleu). Cette zone est appelée « zone de virage de l'indicateur ».

On peut donc tracer le diagramme suivant :



Réponse :

pH	5	9	7,2	6,4	7,7
Couleur	Jaune	Bleu	Vert	Vert-Jaune	Bleu

2. D'autres indicateurs colorés :

Indicateur	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique	pK_A
Hélianthine	Jaune orangé	3,1 – 4,4	rouge	3,7
Vert de Bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu	4,7
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	fuschia	9,4

3. Exercice :

On dispose d'un flacon d'indicateur coloré avec comme seule indication sa concentration molaire $C_0 = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure son pH : 4,18.

Le couple acide/base présent dans cet indicateur coloré sera noté HInd/Ind^- .

La solution d'indicateur coloré a été préparée à partir de la forme acide de l'indicateur : HInd .

L'équation de la réaction entre HInd et l'eau est : $\text{HInd} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ind}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

- En considérant un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution d'indicateur, déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide HInd avec l'eau.
- Cet acide est-il totalement dissocié dans l'eau ? Justifier votre réponse.
- Donner l'expression littérale de la constante d'acidité K_A de la réaction de l'acide HInd sur l'eau. Montrer que $K_A = 1,95 \times 10^{-5}$.
- Identifier l'indicateur dans le tableau ci-dessus.

Correction

- Taux d'avancement final de la réaction :

		$\text{IndH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Ind}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
Etat initial	0	$C_0 \cdot V$		0	0
Etat intermédiaire	x	$C_0 \cdot V - x$		x	x
Etat final	x_f	$C_0 \cdot V - x_f$		x_f	$x_f = 10^{-\text{pH}} \cdot V$
Avancement maximal	x_{max}	$C_0 \cdot V - x_{\text{max}} = 0$		x_{max}	$x_{\text{max}} = C \cdot V$

- Le taux d'avancement de la réaction est défini comme suit :

$$x_f < x_{\text{max}}$$

$$c. \quad K_A = \frac{[\text{Ind}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{IndH}]_f} = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(\frac{C_0 \cdot V - x_f}{V}\right)} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C_0 - 10^{-\text{pH}}} \text{ A.N.} \quad K_A = 1,95 \times 10^{-5}$$

$$d. \quad \text{p}K_A = -\text{Log}K_A \quad \text{A.N.} \quad \text{p}K_A = 4,7 \quad \text{Il s'agit du vert de bromocrésol.}$$