

Equilibres acido basiques

I- Définitions

A- Acide et base (théorie de Brönsted)

- Un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un proton ou de provoquer la libération d'un proton par le solvant.
- Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton

B- Couple acido-basique

Les définitions précédentes traduisent la possibilité de passage réciproque de la forme A à B et de B à A par transfert d'un proton selon le schéma formel. $A \text{ (acide)} = B \text{ (base)} + H^+$

L'acide A et la base B sont dits **conjugués** ; ils constituent un **couple acide /base** noté **A/B**.

exemples : couples $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ $CH_3CO_2H = CH_3CO_2^- + H^+$
 NH_4^+ / NH_3 ,
 $CO_2, H_2O / HCO_3^-$,
 $Fe_2^+, H_2O / FeOH^+$

C- Polyacides - polybases

polyacide : acide pouvant libérer plusieurs protons

polybase : base pouvant capter plusieurs protons .

On définit autant de couples acido-basiques que de protons échangés . Exemples :

Diacide CO_2, H_2O , dibase CO_3^{2-} $\left\{ \begin{array}{l} CO_2, H_2O = HCO_3^- + H^+ \\ HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+ \end{array} \right.$ couples $\left\{ \begin{array}{l} CO_2, H_2O / HCO_3^- \\ HCO_3^- / CO_3^{2-} \end{array} \right.$

Triacide H_3PO_4 , tribase PO_4^{3-} $\left\{ \begin{array}{l} H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+ \\ H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+ \\ HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+ \end{array} \right.$ couples $\left\{ \begin{array}{l} H_3PO_4 / H_2PO_4^- \\ H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} \\ HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} \end{array} \right.$

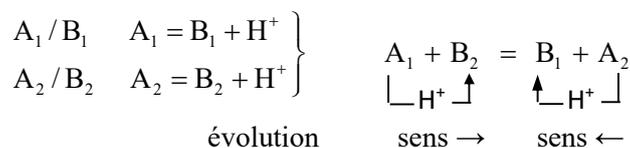
D- Ampholyte

Un ampholyte est une espèce chimique qui, suivant la nature du milieu, peut capter ou libérer un proton, c'est à dire se **comporter en acide ou en base**. Ces espèces appartiennent donc à deux couples acido-basique, dans l'un en tant qu'acide, dans l'autre en tant que base. Exemples : HCO_3^- ; $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}

II- Réaction acide-base

Les protons n'existent pas à l'état libre en solution, un acide 1 ne peut libérer de proton que s'il se trouve en présence d'une base 2 susceptible de le capter.

La réaction de transfert de proton entre l'espèce acide d'un couple 1 et l'espèce basique d'un couple 2 est une réaction acido-basique. Son équation bilan s'écrit :



L'équilibre entre les 4 espèces se traduit par l'expression de la constante d'équilibre associée au bilan réactionnel :

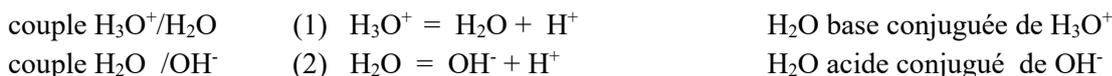
$$Q_{eq} = K^o(T) = \frac{a(\text{base 1}) \cdot a(\text{acide 2})}{a(\text{acide 1}) \cdot a(\text{base 2})} \quad a(X) = \frac{[X]}{c^0} \quad \text{si toutes les espèces chimiques sont des solutés}$$

(Nous travaillerons toujours avec des solutions aqueuses suffisamment diluées)

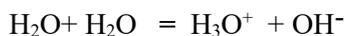
III- Couples acide-base de l'eau. Forces des acides et des bases

A- L'eau : solvant amphotère

L'eau est un ampholyte



Dans une solution aqueuse, on se trouve toujours en présence de l'équilibre (dit d'autoprotolyse de l'eau): (2) - (1)



caractérisé par la constante d'équilibre $K_e(T) = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{1 \cdot (c^0)^2}$ (activité de H₂O = 1 et c⁰ = 1 mol.L⁻¹)

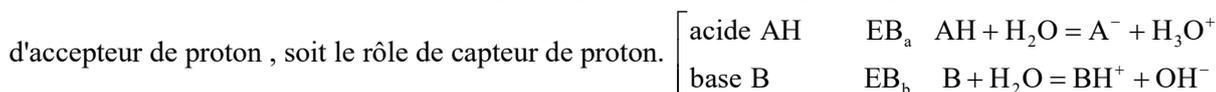
$$K_e(T) = [H_3O^+] \times [OH^-] \quad \text{concentrations en mol.L}^{-1}$$

La constante d'équilibre, produit ionique de l'eau, est égale à 25°C à 10⁻¹⁴.

On définit le pK_e par $pK_e = -\log(K_e) = 14$ à 25°C

B- Mise en solution d'un acide ou d'une base dans l'eau

Un acide (ou une base) mis en solution aqueuse pourra donc échanger des protons avec l'eau qui jouera soit le rôle



Plusieurs cas peuvent se produire :

1. La réaction d'hydrolyse de l'acide AH - EB_a - est quasi totale : avancement $\xi_a \approx \xi_{max}$

L'acide AH est dit fort (dans l'eau) et sa base conjuguée **indifférente** à l'eau (ne possède aucune propriété basique dans l'eau).

L'introduction d'acide fort en solution aqueuse équivaut à l'introduction directe d'ions H₃O⁺.

Exemple d'acides forts : HCl ; HBr, HNO₃ , H₂SO₄ (1^{ère} fonction acide)

2. La réaction d'hydrolyse de la base B - EB_b - est quasi totale : avancement $\xi_b \approx \xi_{max}$

La base B est dite forte (dans l'eau) et son acide conjugué indifférent à l'eau (ne possède aucune propriété acide en solution aqueuse). L'introduction d'une base forte dans l'eau équivaut à l'introduction

directe d'ions OH⁻

Exemple de bases fortes : NaOH, NH₂⁻, C₂H₅O⁻.

3. L'acide AH ou la base A⁻ ont des réactions limitées avec l'eau ($\xi_{a\text{ eq}}$ ou $\xi_{b\text{ eq}}$ sont inférieurs à ξ_{max} . **L'acide AH est un acide faible** dans l'eau et sa base conjuguée une **base faible** dans l'eau.

Retenir	Acide fort	↔	Base indifférente
	Acide indifférent	↔	Base forte
	Acide faible	↔	Base faible

Exercices d'application directe.

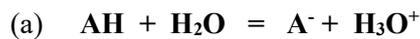
a- On introduit $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'HCl dans 1,0L d'eau. Déterminer à l'équilibre les concentrations en H₃O⁺ et Cl⁻. En déduire la concentration à l'équilibre en HO⁻

b- On introduit $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol de NaNH₂ (solide ionique) dans 1,0L d'eau. Ecrire la réaction de ce solide ionique avec l'eau. Déterminer à l'équilibre les concentrations en Na⁺ et HO⁻. En déduire la concentration à l'équilibre en H₃O⁺

C- Constantes d'acidité, pK_A

1- couple AH/A⁻

La mise en **solution aqueuse** de l'acide faible AH conduit à la réaction caractérisée par l'équation bilan :



La constante d'équilibre K_A de cette réaction est appelée constante d'acidité de l'acide AH

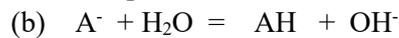
Les concentrations des différentes espèces, à l'équilibre, vérifient la relation : (solution diluée et espèces en solution)

$$K_A(T) = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{1 \cdot [AH]_{\text{eq}} \cdot c^0} \quad \text{activité du solvant eau} = 1 \text{ et } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_A(T) = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

Par définition **pK_A = - log(K_A)**

Remarque : de même la base faible A⁻ en présence d'eau conduit à la réaction d'équation bilan :



Les concentrations des différentes espèces en solution vérifient à l'équilibre (solution diluée) **la constante de**

basicité K_B :
$$K_B(T) = \frac{[AH] \times [OH^-]}{[A^-]} \quad \text{concentrations en mol.L}^{-1} \quad \text{avec } \mathbf{pK_B = - \log(K_B)}$$

Les deux constantes K_A et K_B pour un couple AH/A⁻ donné, sont liées par $K_A \cdot K_B = K_e$ soit **pK_A + pK_B = pK_e**

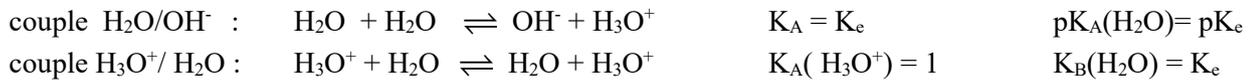
Pour un couple acide-base AH/A⁻, on donne le pK_A.

Exercices d'application directe.

c- On introduit $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol d'acide éthanóique CH₃COOH dans 1,0L d'eau. CH₃COOH est l'acide faible du couple CH₃COOH/ CH₃COO⁻ caractérisé par son pK_a = 4,7. Déterminer à l'équilibre les concentrations en H₃O⁺ et CH₃COO⁻. En déduire la concentration à l'équilibre en HO⁻

d- On introduit $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol de NH_3 dans 1,0L d'eau. NH_3 est la base faible du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ de $pK_a = 9,2$. Ecrire la réaction de NH_3 avec l'eau et écrire sa constante d'équilibre en fonction de K_a et K_e et montrer qu'elle vaut $1,6 \cdot 10^{-5}$. Déterminer à l'équilibre les concentrations en NH_3 , NH_4^+ et HO^- . En déduire la concentration à l'équilibre en H_3O^+

2- couples du solvant eau

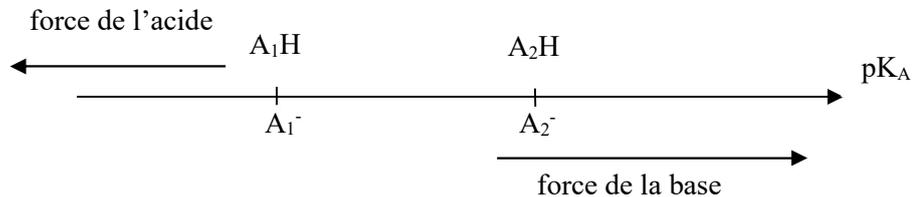


$$pK_A(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0 \quad (\text{à toute température}) \qquad pK_A(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = pK_e = 14 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

D- Classement des couples acide/base

- Un acide est d'autant plus "fort" qu'il cède facilement un proton, l'avancement à l'équilibre de la réaction (a) est donc d'autant plus important. **Plus l'acide est "fort", plus K_A est grand donc plus pK_A est faible.**
Remarque : un acide fort dans l'eau correspond à un pK_A négatif
- Une base est d'autant plus "forte" qu'elle capte plus facilement un proton, l'avancement à l'équilibre de la réaction (b) est donc d'autant plus important. **Plus la base est "forte", plus K_B est grand, et plus pK_B est petit et donc pK_A du couple est élevé**
Remarque : pour une base forte dans l'eau le pK_A de l'acide conjugué est supérieur à pK_e

Il est donc possible de classer les couples acides faibles / bases faibles à partir des valeurs de K_A (ou de pK_A)



IV- Diagramme de prédominance

A- pH d'une solution

Le pH est défini par le cologarithme **décimal** de l'activité en ions H_3O^+

En solution **diluée** : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^0)$ avec $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

En exprimant les concentrations en mol.L^{-1} $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

- eau pure, d'après le bilan d'autoprotolyse de l'eau $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} \cdot c^0 = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C $\text{pH} = 7$
- solution acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_e} \cdot c^0$ $\text{pH} < 7$ à 25°C
- solution basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] < \sqrt{K_e} \cdot c^0$ $\text{pH} > 7$ à 25°C

Remarque : cette expression du pH n'est valable que pour des pH compris entre 1 et 13 ; au-delà, l'approximation $a(\text{H}_3\text{O}^+) \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}$ n'est plus valable.

Exercice d'application directe.

e- Calculer le pH de la solution à l'équilibre dans les exercices a à d précédents.

B- Diagrammes de prédominance

Un couple acide base est caractérisé par sa constante d'acidité : $AH/A^- : K_a = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$ ou sous forme

logarithmique : $pK_a = pH - \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$

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

Ainsi si $pH = pK_a$ alors $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$

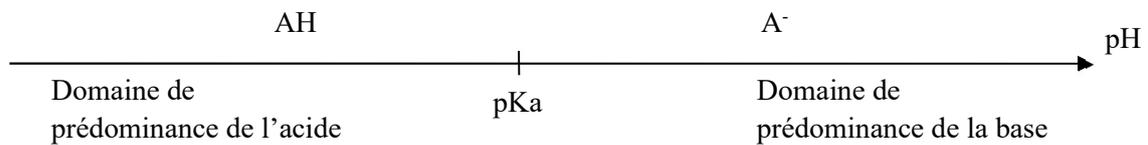
si $pH > pK_a$ alors $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$

La forme basique est l'espèce prédominante (du couple)

si $pH < pK_a$ alors $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$

La forme acide est l'espèce prédominante (du couple)

On résume ces résultats sur un diagramme de prédominance

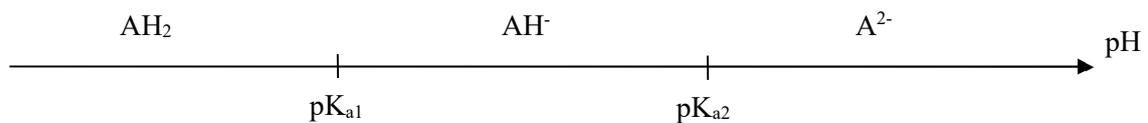


Cas des polyacides et des polybases : exemple AH_2

Couple AH_2 / AH^- : $K_{a1} = \frac{[AH^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH_2]_{eq}}$ $pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{[AH^-]_{eq}}{[AH_2]_{eq}} \right)$

Couple AH^- / A^{2-} : $K_{a2} = \frac{[A^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH^-]_{eq}}$ $pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{[A^{2-}]_{eq}}{[AH^-]_{eq}} \right)$

Avec toujours $K_{a_i} > K_{a_{i+1}}$ soit ici $K_{a1} > K_{a2}$ et $pK_{a1} < pK_{a2}$



Remarque : Prédominance – Majorité

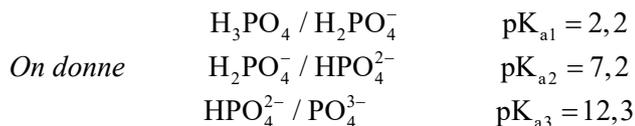
- Une espèce X prédomine sur une espèce Y si $[X] > [Y]$
- Une espèce X est majoritaire devant une espèce Y si $[X] \gg [Y]$; on fixe usuellement $[Y] \leq \frac{1}{10} [X]$
- Une espèce Z est ultraminoritaire si elle est négligeable devant une espèce minoritaire :

$$[Z] \leq \frac{1}{10} [Y] \leq \frac{1}{100} [X]$$

Ces notions sont importantes pour effectuer de bonnes approximations en solution aqueuse : on choisira de faire des approximations à 10%.

Exercices d'application directe

f- Une solution d'acide phosphorique à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ est additionnée de soude concentrée, sans variation de volume, jusqu'à ce que le pH de la solution soit de 9,5.



Tracer le diagramme de prépondérance associé

En déduire qu'elle est l'espèce prépondérante à $\text{pH} = 9,5$. Pourquoi peut-on dire que les concentrations des autres espèces seront négligeables. Quelle sera donc la concentration en l'espèce prépondérante ?

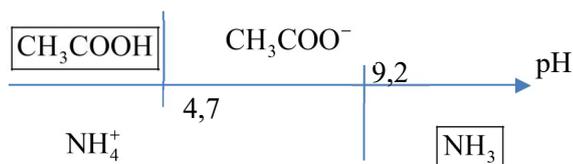
Déterminer les concentrations des autres espèces phosphorées (utiliser les K_a)

C- Utilisation des iagrammes de prédominance

On considère les deux couples $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{pK}_{a1} = 4,7$ et $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $\text{pK}_{a2} = 9,2$. Dans les deux configurations ci-dessous, on se demande si l'état initial est proche d'un état d'équilibre ou si une réaction va modifier de façon conséquente la composition de la solution.

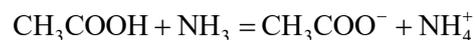
Configuration 1 :

On met initialement en présence CH_3COOH et NH_3



Les espèces mise en présence ne peuvent être simultanément les espèces prédominantes dans leur couple respectif (pour aucun pH on n'a simultanément CH_3COOH et NH_3 prédominants).

On s'attend donc à une réaction quasitotale :



Si NH_3 est le réactif limitant, alors il sera totalement consommé et à l'équilibre on attend une composition :

CH_3COOH	présent
CH_3COO^-	présent
NH_4^+	présent
NH_3	négligeable

Le pH sera donc voisin de 4,7

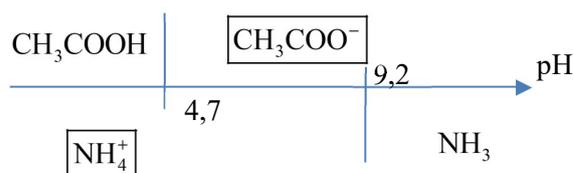
Si inversement, CH_3COOH est le réactif limitant alors la composition à l'équilibre sera

CH_3COOH	négligeable
CH_3COO^-	présent
NH_4^+	présent
NH_3	présent

Le pH sera voisin de 9,2

Configuration 2 :

On met initialement en présence CH_3COO^- et NH_4^+



Les espèces mises initialement en présence peuvent être rester les espèces prédominantes dans leur couple respectif.

La réaction $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$ sera très limitée (voire quasi nulle).

On attend donc une composition à l'équilibre

CH_3COOH	négligeable
CH_3COO^-	présent
NH_4^+	présent
NH_3	négligeable

Le pH à l'équilibre sera compris entre 4,7 et 9,2

Remarque la réaction aura bien lieu en sens direct car

$$Q_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i [\text{NH}_3]_i}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i [\text{NH}_4^+]_i} = 0 < K^\circ \text{ mais sera très}$$

limitée

C- Diagramme de distribution

On peut pour toute valeur du pH de la solution, obtenir le pourcentage des espèces acide et basique, d'un couple donné, présentes dans la solution. Le pH, qui dépend de toutes les espèces présentes en solution est considéré comme variable. Il suffit d'écrire les relations traduisant :

- la conservation de la matière pour le (ou les, dans le cas d'un polyacide) couple(s) étudié(s).
- les expressions des constantes K_{Ai}

Les résultats sont en général présentés sous forme de graphes (Voir exercice 5)

V- Réactions acide-base : aspect quantitatif

A- Constante d'équilibre

Supposons que l'on mette dans la solution l'espèce acide AH et l'espèce basique B ; ces deux espèces appartiennent respectivement aux couples (l'un de ces deux couples peut éventuellement être un couple de l'eau) :



On se trouve en présence de l'équilibre d'équation bilan : $\text{AH} + \text{B} = \text{A}^- + \text{BH}^+$

$$\text{A l'équilibre : } K^\circ(\text{T}) = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{BH}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} [\text{B}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \cdot \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{B}]_{\text{eq}}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}$$

Commentaires

N'ayant mis en présence initialement que l'acide du 1^{er} couple et la base du second, $Q_{\text{initial}} = 0$, le système évolue dans le sens direct.

- Si $\text{pKa}_1 < \text{pKa}_2$ $K^\circ > 1$
On pourra considérer la réaction totale si $K^\circ > 10^3$ ($\xi_{\text{final}} \approx \xi_{\text{max}}$)
- Si $\text{pKa}_1 > \text{pKa}_2$ $K^\circ < 1$
On pourra négliger l'avancement de la réaction si $K^\circ < 10^{-3}$ ($\xi_{\text{final}} \ll \xi_{\text{max}}$)

Exercices d'application directe

h- On reprend les deux couples de l'exercice g- $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{pKa}_1 = 4,7$ et $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $\text{pKa}_2 = 9,2$

On met en présence CH_3COO^- et NH_4^+ . Calculer la constante d'équilibre de la réaction susceptible de se produire ? Conclusion ? Faire le lien avec les diagrammes de prédominance.

Mêmes questions lorsque l'on met en présence CH_3COOH et NH_3 .

i- Dans les deux cas ci-dessus, on suppose que les concentrations initiales des acides et bases mis en présence sont de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer les concentrations des espèces présentes à l'équilibre dans chacun des deux mélanges en faisant l'hypothèse qui convient (réaction quasi nulle ou réaction quasi-totale). Déterminer les concentrations en espèces supposées ultraminoritaires et confirmer ou infirmer l'hypothèse faite sur la réaction. Si l'hypothèse n'est pas valide, reprendre le calcul des concentrations à l'équilibre sans faire aucune approximation.

Remarque : si dans l'état initial coexistent les formes acides et basiques des 2 couples, pour prévoir le sens d'évolution de la réaction, il faut comme on l'a vu dans le chapitre précédent comparer Q_{initial} à K° .

B-Remarque : estimation de la composition de la solution à l'équilibre lorsque plusieurs réactions sont possibles - Réaction prédominante

Cette notion est valable quelle que soit la nature des réactions.

Une réaction est dite prépondérante (R.P.) lorsque son avancement impose les concentrations en espèces majoritaires.

Exemple dans le cas des réactions acido-basiques

Soit un système chimique obtenu en mettant en solution aqueuse un mélange d'espèces à caractère acide ou (et) basique. La composition du mélange à l'équilibre final résulte en général de la superposition de plusieurs réactions

Une réaction chimique pourra être considérée comme prépondérante (devant les autres) si

- elle **fait intervenir les espèces initialement introduites** dans le mélange ou l'eau
- si sa **constante d'équilibre est au moins 10^3 fois plus grande** que celles de toutes les autres réactions (dites secondaires) entre les espèces mises en présence.

Remarque : les ions H_3O^+ ou OH^- ne participent à la réaction prépondérante que s'ils ont été introduits dans la solution, ceux dus à l'autoprotolyse de l'eau étant en quantité négligeable

Détermination de la composition finale d'une solution aqueuse :

1. Faire l'inventaire des **espèces introduites** : ici acides A_iH , bases B_k , H_2O (cf remarque concernant H_3O^+ et HO^-)
2. Les placer sur un axe gradué en pK_A / Tracer les diagrammes de prédominance.
3. Ecrire la réaction prépondérante (acide le plus fort introduit sur la base la plus forte introduite, ne pas oublier l'eau) et calculer sa constante d'équilibre.
3-a : la R.P. est quantitative : $\xi_{RP} = \xi_{max}$ Faire le bilan des espèces formées
Reprendre 1 : inventaire des espèces en présence puis 2 et 3
3-b : la R.P. est limitée : faire le bilan réactionnel sur R.P. (son avancement pourra être négligé si sa constante est inférieure à 10^{-3}).
4. Pour vérifier que les réactions secondaires ne concurrencent pas le R.P., tracer le diagramme de prédominance des espèces à l'équilibre.