

Chapitre 6

ÉQUILIBRES ACIDOBASIQUES

Le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse fait partie de notre quotidien. On peut citer comme exemple de liquides acides courants: les sodas, les détergents ménagés (pour dissoudre le calcaire notamment), les sucs gastriques... Pour les solutions basiques, on peut citer l'eau de Javel, la chaux... L'étude des équilibre acido-basique est nécessaire à la compréhension de nombreuses techniques développées par l'industrie chimique aussi bien en chimie organique, qu'en hydrométallurgie, les conditions de pH dans lesquelles s'effectuent les transformations influençant quasiment toujours leur bon déroulement.

I. Couples acidobasiques

1) Définitions

a) Acide et base

Selon la **théorie de Brönsted** (1923) :

Un acide est une espèce chimique pouvant céder un proton H^+ , ou provoquer la libération d'un proton du solvant ; une base est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ .

La réaction d'échange de proton(s) entre un acide et une base est appelée équilibre acidobasique est :

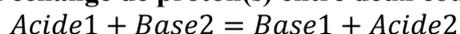


L'acide et sa base associée (on parle de base conjuguée) forme un couple acidobasique.

Exemple : - CH_3COOH / CH_3COO^- : acide éthanoïque / ion éthanoate
On a la réaction : $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$

b) Réaction acidobasique

Une réaction acidobasique est un échange de proton(s) entre deux couples acidobasiques.



Exemple : $CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$, réaction qui met en jeu le couple acide éthanoïque / ion éthanoate et le couple ion ammonium NH_4^+ / ammoniac NH_3 .

c) Cas des polyacides et des polybases

On appelle **polyacide** une espèce chimique capable de céder plusieurs protons.

On appelle **polybase** une espèce chimique capable de capter plusieurs protons.

On appelle **amphotère** une espèce capable à la fois de capter et de céder des protons.

Exemples : $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$ acide sulfurique / ion hydrogénosulfate
 $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ ion hydrogénosulfate / ion sulfate

L'acide sulfurique H_2SO_4 est capable de perdre deux protons; c'est un diacide. La base SO_4^{2-} est capable de capter deux protons; c'est une dibase.

L'espèce HSO_4^- est la base du couple H_2SO_4 / HSO_4^- et l'acide du couple HSO_4^- / SO_4^{2-} ; HSO_4^- est à la fois un acide et une base, c'est un amphotère (on dit aussi qu'il est ampholyte).

Exemple : L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide (et PO_4^{3-} est une tribase).

2) Rôle de l'eau

L'eau réagit spontanément selon la réaction appelée équilibre ou réaction d'autoprotolyse de l'eau :



La réaction d'autoprotolyse de l'eau est une réaction d'échange de proton entre les couples $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$. Ainsi $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ est un couple acidobasique dont l'acide est H_2O et la base, OH^- . $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ est un couple acidobasique dont l'acide est H_3O^+ et H_2O la base.

Les deux couples de l'eau sont : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$.

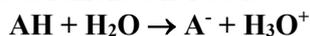
Le proton H^+ n'existe pas en solution aqueuse, il est hydraté sous la forme H_3O^+ , appelé ion hydronium, ou encore ion oxonium.

OH^- est l'ion hydroxyde.

Remarquons que H_2O est à la fois acide et base ; c'est un amphotère.

3) Mise en solution d'un acide ou d'une base dans l'eau

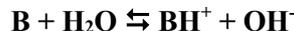
Un acide fort est une espèce qui réagit totalement sur l'eau.



Une base forte est une espèce qui réagit totalement sur l'eau.



Un acide faible, tout comme une base faible, sont des espèces qui réagissent partiellement sur l'eau, et qui donnent par conséquent des réactions équilibrées avec l'eau.



L'acide fort n'existe pas dans l'eau, on ne trouve que la base conjuguée. Idem pour la base forte, on ne voit que l'acide associé.

5) pH d'une solution

Le pH signifie potentiel hydrogène ; c'est le cologarithme décimal de la concentration en ions oxonium :

$$pH = -\log([H_3O^+])$$

Le pH se mesure avec un pHmètre.

Exemple de l'eau pure :

On a $[H_3O^+] = [OH^-]$. Comme $K_e = [H_3O^+][OH^-]$, on en déduit : $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e}$, soit encore

$$pH = \frac{1}{2} pK_e = 7 \text{ pour l'eau pure à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

A 25 °C, une solution est dite acide si son pH est inférieur à 7. Elle est dite neutre si pH = 7. Elle est basique si pH > 7.

Le pH au quotidien :	
Substance	pH approximatif
Acide chlorhydrique molaire	0
Drainage minier acide (DMA)	<1,0
Batterie acide	<1,0
Acide gastrique	2,0
Jus de citron	2,4
Cola	2,5
Vinaigre	2,9
Jus d'orange ou de pomme	3,5
Bière	4,5
Café	5,0
Thé	5,5
Pluie acide	< 5,6
Lait	6,5
Eau pure	7,0
Salive humaine	6,5 – 7,4
Sang	7,34 – 7,45
Eau de mer	8,0
Savon	9,0 à 10,0
Ammoniaque	11,5
Hydroxyde de calcium	12,5
Hydroxyde de sodium molaire	14,0

II. Force relative des acides

1) Constante d'acidité

a) Définition

Soit un couple acidobasique A / B et sa réaction supposée équilibrée en solution aqueuse :

$$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

La constante d'acidité est la constante de cet équilibre : $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$

On utilise très souvent le cologarithme décimal : $pK_a = -\log(K_a) \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$.

Pour un acide fort, il n'y a pas d'équilibre et donc pas de constante d'acidité.

b) Cas de l'eau

Considérons l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Sa constante d'équilibre est le **produit ionique** $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

Ke dépend de la température. A 25 °C, on a $Ke = 10^{-14}$ soit encore $pKe = 14$.

c) Relation entre pH et pKa

On a vu que : $Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$

Soit encore : $\log Ka = \log([H_3O^+]) + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$

$\Leftrightarrow -pKa = -pH + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$

C'est-à-dire : $pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$

Ainsi, connaissant le pH, accessible par une mesure au pHmètre, on a la répartition entre la forme acide et la forme basique et donc la concentration en ces deux formes : Il suffira de rajouter l'équation de conservation de la matière A, qui existe sous la forme acide AH comme sous la forme basique A⁻, c'est-à-dire pour une solution de concentration C₀ :

$$[AH] + [A^-] = C_0$$

On a alors le système à résoudre :

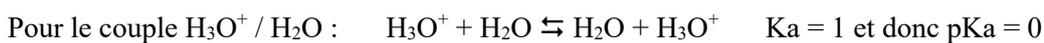
$$[AH] + [A^-] = C_0$$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH-pKa}$$

Ce qui donne : $[AH] = \frac{10^{-pH} \cdot C}{10^{-pKa} + 10^{-pH}}$ et $[A^-] = \frac{10^{-pKa} \cdot C}{10^{-pKa} + 10^{-pH}}$

d) Couples de l'eau

On a les réactions suivantes :



Pour le couple H₃O⁺ / H₂O , pKa = 0

Pour le couple H₂O / OH⁻ , pKa = pKe

2) Classification acidobasique

Considérons un acide faible AH et sa base conjuguée A⁻ : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ et $Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$

Plus Ka est grand (donc plus pKa est petit) et plus l'acide a réagi et s'est dissocié. On va pouvoir classer les acides selon leur tendance à réagir avec l'eau.

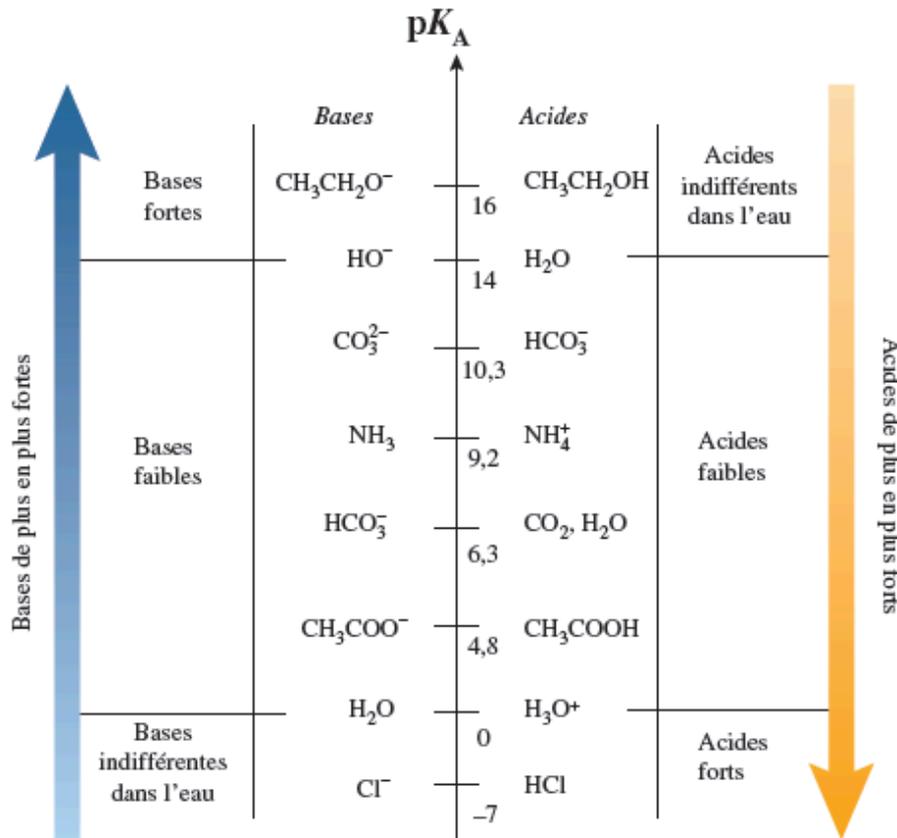
L'acide le plus fort qui existe dans l'eau est H₃O⁺. La base la plus forte qui existe dans l'eau est OH⁻.

Plus Ka est grande (donc plus pKa est petit) et plus l'acide réagit et se dissocie, plus il est fort.

Le pKa d'un acide faible dans l'eau est compris entre 0 et pKe (soit 14 à 25 °C).

Il n'est pas possible de comparer dans l'eau deux acides forts, puisqu'ils réagissent tous les deux totalement : on dit que **l'eau nivelle les acides forts**. De même il n'est pas possible de comparer dans l'eau deux bases fortes: on dit que **l'eau nivelle les bases fortes**.

Pour les acides forts en solution aqueuse, le pKa n'est pas défini en solution aqueuse.



III. Diagramme de distribution des espèces

1) Couple AH / A⁻

a) Diagramme de prédominance

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right), \text{ soit encore } \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = pH - pKa$$

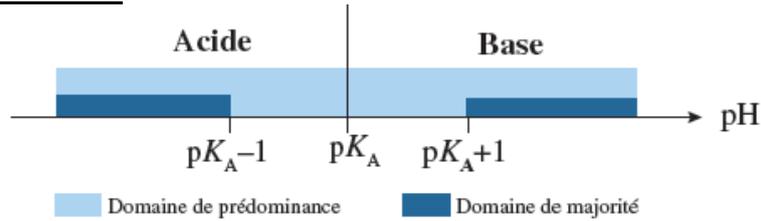
Si $pH < pKa$, $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < 0$, soit encore $[A^-] < [AH]$

AH est l'**espèce prédominante** pour $pH < pKa$.

Si $pH \leq pKa - 1$, $\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < -1$, soit encore $10[A^-] < [AH]$

AH est l'**espèce majoritaire** pour $pH < pKa - 1$.

De même, A⁻ est l'espèce prédominante pour $pH > pKa$ et A⁻ est l'espèce majoritaire pour $pH > pKa + 1$.

Diagramme de prédominance :

Exemples $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ($pK_a = 4,8$)
 Et $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ ($pK_{a1} = 2,2$, $7,2$ et $12,3$)

b) Diagramme de distribution

Il est commode de donner le diagramme de distribution des espèces, représentant l'évolution du pourcentage de l'espèce acide et de l'espèce basique en fonction du pH.

Considérons par exemple une solution d'un acide faible AH de concentration C et de constante d'acidité K_a .

Loi de conservation :

$$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C$$

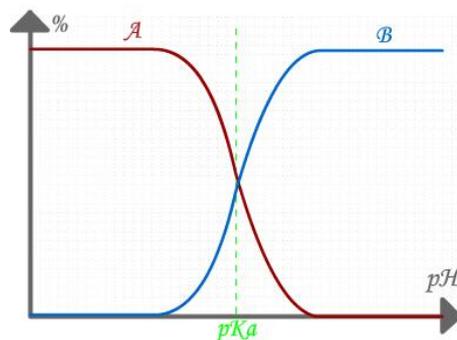
A l'équilibre on a la constante d'acidité $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

$$\text{On en déduit : } [\text{AH}] = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot C}{10^{-\text{p}K_a} + 10^{-\text{pH}}} \text{ et } [\text{A}^-] = \frac{10^{-\text{p}K_a} \cdot C}{10^{-\text{p}K_a} + 10^{-\text{pH}}}$$

On introduit le pourcentage en forme acide $\alpha_a = \frac{[\text{AH}]}{C}$ et celui en forme basique $\alpha_b = \frac{[\text{A}^-]}{C}$. On a alors :

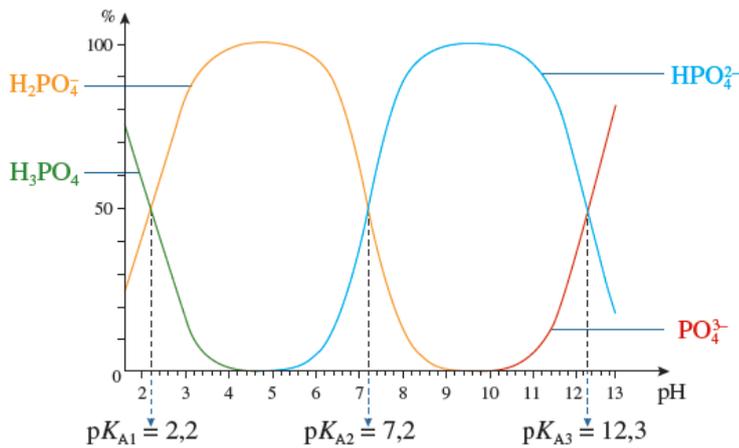
$$\alpha_a = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_a} + 10^{-\text{pH}}} \text{ et } \alpha_b = \frac{10^{-\text{p}K_a}}{10^{-\text{p}K_a} + 10^{-\text{pH}}}$$

On trace ces deux fonctions en fonction du pH, ce qui donne le graphe ci-dessous, appelé **diagramme de distribution des espèces**.



Notons que quand $\text{pH} = pK_a$, $\alpha_a = \alpha_b$ et donc $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$.

Exemple de $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ ($pK_{a1} = 2,2$, $7,2$ et $12,3$)



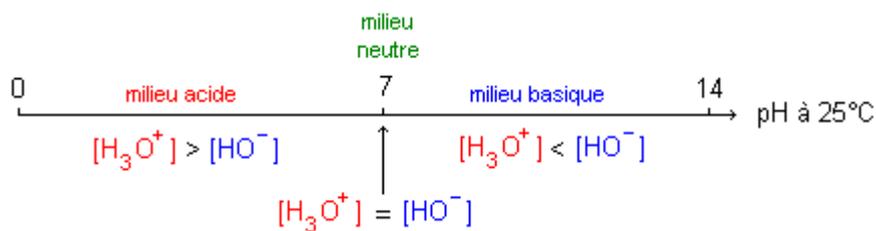
Remarque : À l'intersection des courbes de distribution pour un acide et sa base conjuguée ($[A^-] = [AH]$), on retrouve graphiquement la valeur des pK_A des différents couples ($pH = pK_A$).

2) Cas de l'eau

Quand $[H_3O^+] = [OH^-]$, $pH = pK_e/2 = 7$

Quand $pH < pK_e/2$, H_3O^+ est la forme prédominante.

Quand $pH > pK_e/2$, OH^- est la forme prédominante.



On veut maintenant H_3O^+ forme majoritaire, c'est-à-dire $[H_3O^+] \geq 10[OH^-]$

$$\begin{aligned} \text{Comme } K_e &= [H_3O^+][OH^-], \text{ on a } [H_3O^+]^2 \geq 10K_e \\ &\Leftrightarrow pH \leq \frac{1}{2}(pK_e - 1) \\ &\Leftrightarrow pH \leq 6,5 \text{ à } 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

On veut maintenant OH^- forme majoritaire, c'est-à-dire $[OH^-] \geq 10[H_3O^+]$

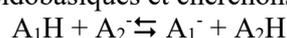
De la même manière que précédemment on montre que $[OH^-] \gg [H_3O^+] \Leftrightarrow pH \geq 7,5 \text{ à } 25^\circ\text{C}$

Ainsi $[H_3O^+] \gg [OH^-] \Leftrightarrow pH \leq 6,5 \text{ à } 25^\circ\text{C}$ et $[OH^-] \gg [H_3O^+] \Leftrightarrow pH \geq 7,5 \text{ à } 25^\circ\text{C}$

IV. Réactions acidobasiques

1) Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

Ecrivons la réaction entre deux couples acidobasiques et cherchons sa constante :



$$K = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_2^-][A_1H]}$$

$$K = \frac{[H_3O^+][A_1^-][A_2H]}{[A_1H][H_3O^+][A_2^-]}$$

$$\text{D'où : } K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

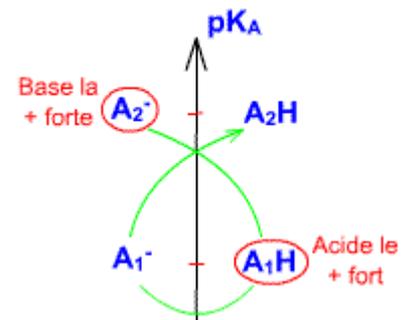
Plus la différence entre les deux pKa est grande, plus la réaction va être favorisée.

Cela signifie que si on introduit, A_1H et A_2^- , la réaction se fera dans des proportions significatives, d'autant plus que la différence entre les deux pKa est grande. Au contraire, si on introduit A_2H et A_1^- , la réaction sera peu avancée (petit avancement), elle le sera d'autant moins que la différence entre les deux pKa est grande.

N'oublions pas que le sens réel de la réaction dépend de K et des quantités initiales : il faut toujours comparer le quotient de réaction à la constante d'équilibre.

Il est intéressant de pointer les deux couples sur une échelle d'acidité. Par exemple en prenant $pK_{a1} < pK_{a2}$

Règle du gamma : Dans le sens favorisé, la base la plus forte réagit avec l'acide le plus fort.



On peut aussi se servir des diagrammes de distribution ou de prédominance :

Deux espèces, A et B, (avec A acide et B base) ayant leurs domaines de prédominance disjoints, sont dites **incompatibles**. Quand on les met en solution, une réaction chimique favorisée ($K > 1$) se produit entre A et B.

Exemple : CH_3COOH ($pK_{a1} = 4,8$ pour CH_3COOH / CH_3COO^-) et NH_3 ($pK_{a2} = 9,2$ pour NH_4^+ / NH_3) mis ensemble.

Deux espèces A et B (avec A acide et B base), ayant au moins une partie de leurs domaines de prédominance en commun, sont dites **compatibles** : la réaction entre A et B est défavorisée ($K < 1$), et A et B prédominent à l'état d'équilibre.

Exemple : $HCOO^-$ ($pK_{a1} = 3,8$ pour $HCOOH / HCOO^-$) et NH_3 ($pK_{a2} = 9,2$ pour NH_4^+ / NH_3) mis ensemble.

2) Détermination de l'état final : cf chapitre

Point méthode :

- Ecrire la réaction chimique.

- Faire un tableau d'avancement – préciser sur la 1^{ère} ligne l'état initial, préciser sur la 2nde ligne les quantités de matière (en mol ou avec les concentrations) à un instant donné en fonction de l'avancement molaire ou de l'avancement volumique selon les cas, garder une 3^{ème} ligne de libre.

- Calculer la constante d'équilibre. Constater la nature quantitative, limitée ou très peu déplacée de la transformation.

- Pour la troisième ligne, trois cas se présentent :

Cas 1 : Réaction très peu avancée	x reste très petit. On peut utiliser la constante d'équilibre pour déterminer x en considérant pour simplifier que les quantités des réactifs sont inchangées.
Cas 2 : Réaction quantitative	x est le plus grand possible, il y a consommation quasi-totale du réactif limitant. Le tableau suffit pour déterminer l'état final.
Cas 3 : Réaction équilibrée	On utilise la constante d'équilibre pour déterminer l'avancement de la réaction.

Remarque : Je ne tiens pas compte ici de la cinétique de la réaction. Il est possible d'avoir des réactions devant se produire du point de vue de leur constante de réaction (aspect thermodynamique), mais tellement lentes qu'elles ne se font pas en réalité (on parle de blocage cinétique. Voir le cours de Cinétique Chimique).

V. Dosages acidobasiques : Voir TP

1) Principe du dosage

Doser ou titrer une solution, c'est déterminer sa concentration.

On utilise pour cela une réaction rapide et quantitative ($K > 10^4$).

La quantité inconnue est déterminée à l'équivalence du titrage, qui se produit lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

Soit la réaction de titrage de l'espèce A par l'espèce B : $a A + b B \rightarrow \text{Produits}$

$$\frac{n(A)_{\text{initial}}}{a} = \frac{n(B)_{\text{ajouté pour atteindre l'équivalence}}}{b}$$

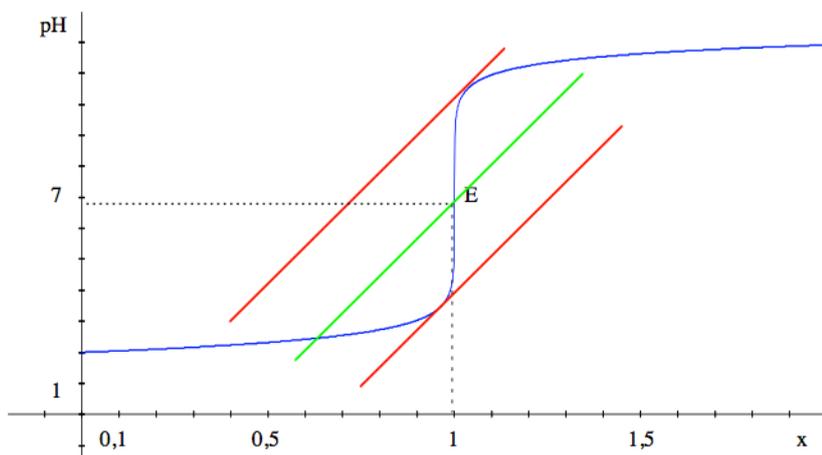
2) Suivi par pHmétrie

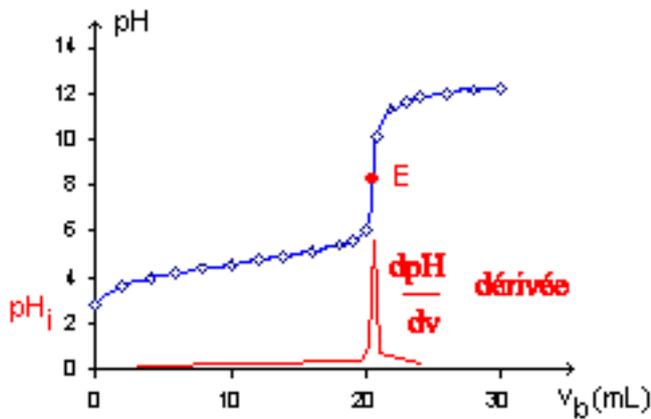
On suit l'évolution du pH au cours du dosage. Comme on dose un acide par une base, ou inversement, des ions hydronium sont échangés, ce qui fait varier le pH au cours du dosage. L'équivalence se traduit par une brutale variation du pH.

On détermine l'équivalence par la **méthode des tangentes**.

On peut aussi tracer la **courbe dérivée**, qui présente un maximum pour le volume équivalent.

La **méthode de Gran** est aussi utilisable (voir TP).





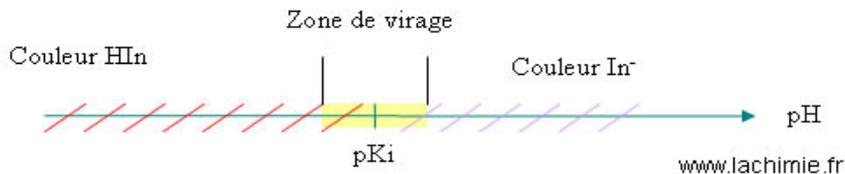
L'analyse de la courbe d'un titrage pH-métrique peut aussi permettre de déterminer des constantes thermodynamiques. Cf TP.

3) Méthode colorimétrique

Il suffit d'ajouter dans le bécher de la solution étudiée un indicateur coloré.

Les **indicateurs colorés** sont des couples acide-base dans lesquels l'acide et la base conjuguées ont des couleurs différentes, comme $\text{HIn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^-$.
 Si $[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$, la couleur sera celle de la forme acide. Si $[\text{HIn}] \ll [\text{In}^-]$, la couleur sera celle de la forme basique. Si $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$, ce sera la zone de virage.

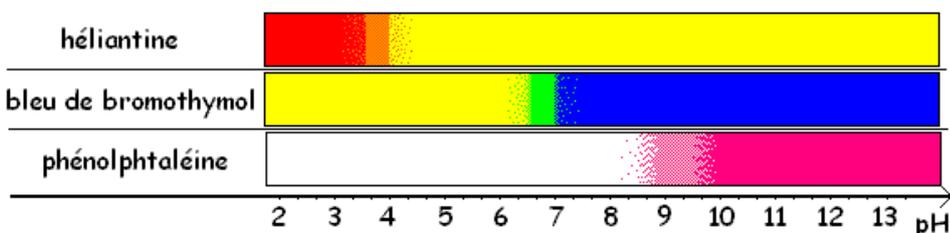
Domaine de prédominance (le pKa d'un indicateur coloré s'appelle le pK_i).



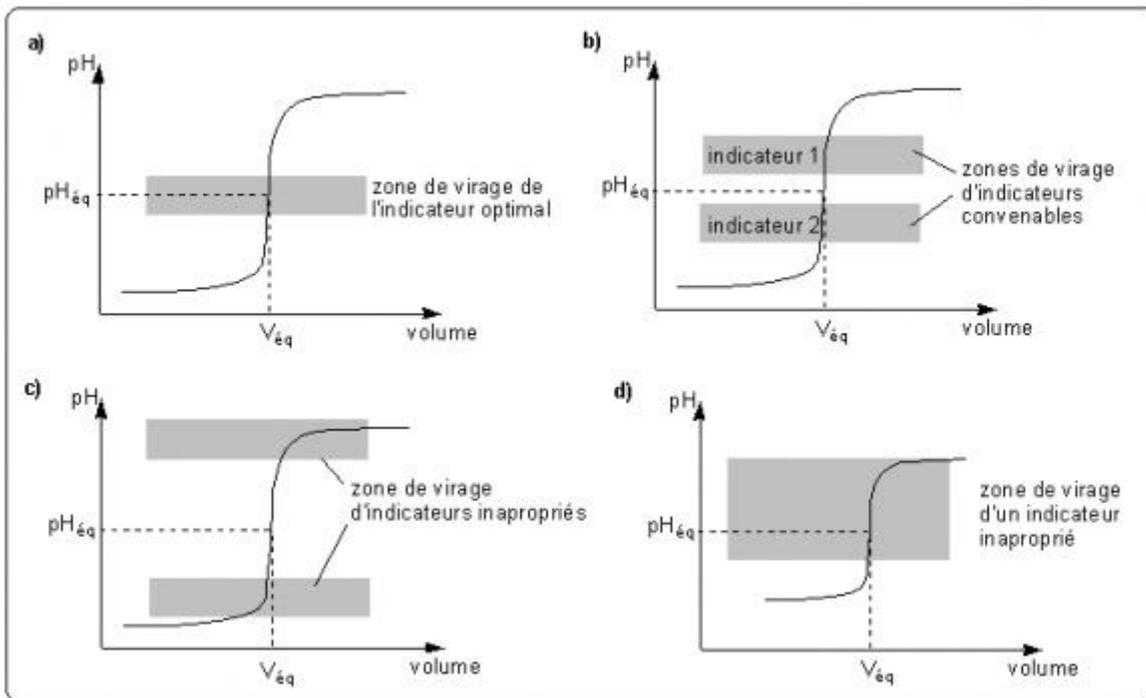
La zone de virage s'étend généralement sur +/- 0,5 unité de pH

Il y a quantité d'indicateurs colorés, les plus courants sont :

- Hélianthine, passe du rouge au jaune, vire entre 3,1 et 4,4.
- Bleu de Bromothymol (BBT), passe du jaune au bleu, vire entre 6,0 et 7,6.
- Phénolphtaléine (dite $\phi\phi$), passe d'incolore à rose, vire entre 8,2 et 10.
- Rouge de Crésol, passe de jaune à rose, vire entre 7,2 et 8,5.



L'indicateur coloré est dosé en même temps que l'espèce étudiée. Le changement de couleur doit correspondre à l'équivalence : **un indicateur coloré convient pour repérer l'équivalence d'un titrage si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.**



4) Suivi conductimétrique

a) Principe

On suit l'évolution de la conductivité de la solution. Celle-ci dépend de la nature des ions en présence et de leur quantité.

$$\text{On a } \gamma = \sum_k |Z_k| \lambda_k C_k$$

où C_k est la concentration de l'ion k et λ_k , sa **conductivité molaire** (unité : $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), Z_k est la charge relative de l'ion considéré : un ion Al^{3+} porte trois charges positives élémentaires, un ion H_3O^+ une seule).

Ordres de grandeur :

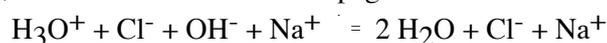
λ varie de 1 à 10 $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, sauf pour deux exceptions notables :

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 36 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(\text{OH}^-) = 20 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

b) Dosage d'un acide fort par une base forte (par exemple HCl par NaOH)

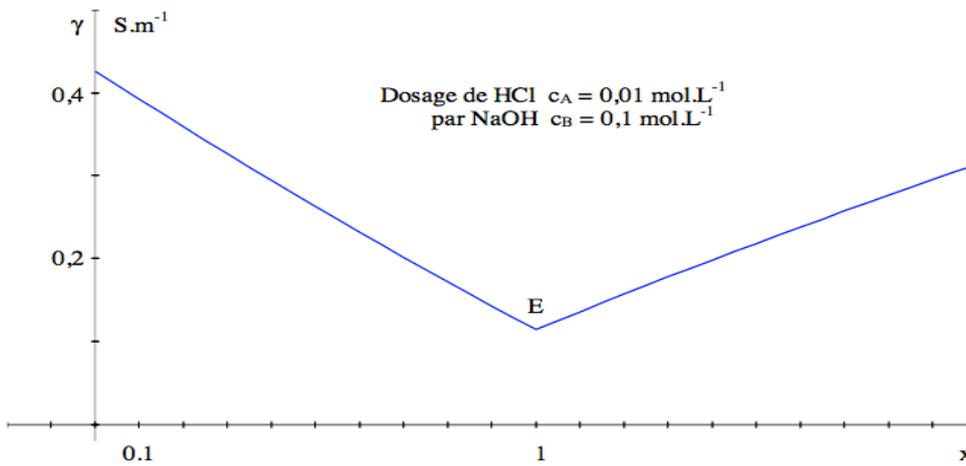
Avant le point d'équivalence, l'addition de soude s'accompagne de la réaction :



Les ions H_3O^+ disparaissent donc et sont progressivement remplacés par des ions Na^+ de conductivité équivalente plus faible : la conductivité diminue.

Après le point d'équivalence, l'addition de soude s'accompagne d'une augmentation en ions OH^- et Na^+ , donc d'une augmentation de conductivité.

Le point équivalent est immédiatement identifiable par la rupture de pente.

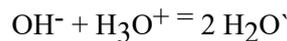


c) Dosage d'un acide faible par une base forte

On ajoute progressivement à une solution d'acide éthanoïque (acide faible), une solution de soude (base forte)

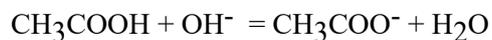
Quand on ajoute une base forte comme la soude, la base forte va réagir avec l'acide le plus fort qu'elle trouve en solution, à savoir les ions hydroniums H_3O^+ issus de la dissociation initiale de l'acide faible, puis sur l'acide faible CH_3COOH restant.

Première étape : Réaction des ions hydroxydes sur les ions hydroniums :



Les premières gouttes de solution de soude ajoutées vont donc entraîner la disparition d'ions H_3O^+ , remplacés par des ions Na^+ , qui conduit moins bien : le résultat sera une baisse de la conductivité de la solution.

Seconde étape : Réaction des ions hydroxydes sur l'acide éthanoïque:



Du point de vue électrique, cela revient à ajouter des ions Na^+ et CH_3COO^- , donc des porteurs de charge : la conductivité augmente.

Troisième étape : Tout l'acide éthanoïque est neutralisé, et l'addition de soude s'accompagne donc d'une augmentation encore plus forte de la conductivité, due à l'apport d'ions OH^- (qui ne réagissent plus et qui conduisent mieux que les ions CH_3COO^-) et d'ions Na^+ .

On constate donc une rupture de pente pour la courbe $\square = f(V)$ au passage par le point équivalent.

