

## Chapitre 5 Equilibre acido-basique

### I. Acido-basicité selon Brönsted

1. Théorie de Brönsted Lowry (1923)
2. Réaction acido-basique
3. L'eau

### II. Forces des acides et des bases

1. Réaction d'une espèce acido-basique avec l'eau
2. Constante d'acidité d'un couple acido-basique
3. Classement des couples acido-basiques
4. Acides forts, bases fortes, acides faibles bases faibles
5. Echelle des  $pK_a$  dans l'eau

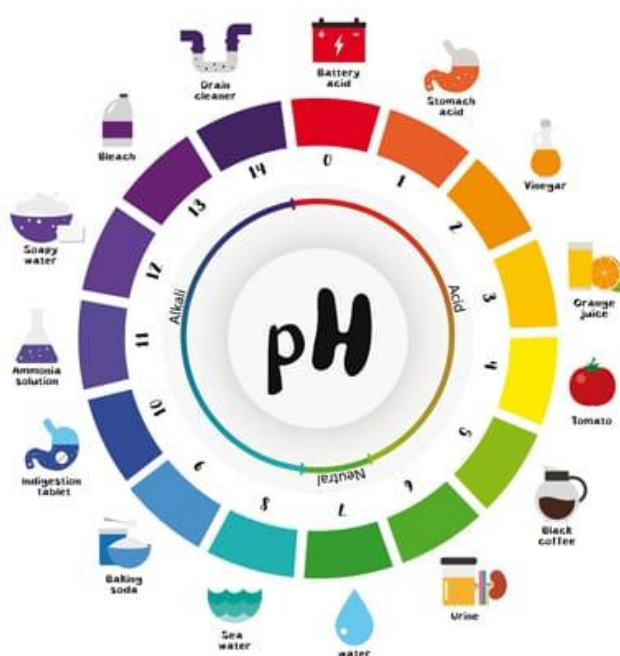
### III. pH d'une solution

1. Définitions

2. Relation entre le pH et les concentrations des espèces acido-basiques des couples présents
3. Distribution des espèces d'un couple acido-basique en fonction du pH
  - 3.1 Diagramme de prédominance d'un couple acido-basique
  - 3.2 Diagramme de distributions des espèces en fonction du pH
  - 3.3 Indicateur coloré
  - 3.4 Solution tampon

### IV. Etude thermodynamique d'une réaction acido-basique

1. Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique
2. Prévion d'une réaction par superposition de diagrammes de prédominance



## Le cours

### I. Acido-basicité selon Brönsted

#### 1. Théorie de Brönsted Lowry (1923)

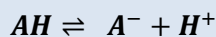
**Un acide est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons ( $H^+$ ).**

Exemple :  $NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+$

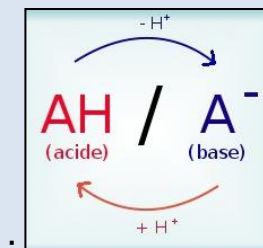
**Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons ( $H^+$ ).**

Exemple :  $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

**Tout acide AH est lié à une base A<sup>-</sup> par la relation :**



**L'acide et la base forment un couple, ils sont dits conjugués.**



Application 1 : Compléter

Forme acide

$CH_3COOH$

Forme basique

$CN^-$

Couple acido-basique

**Un polyacide est une espèce susceptible de céder à une base. Une polybase est une espèce susceptible de capter plusieurs protons.**

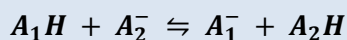
**Une espèce pouvant se comporter comme un acide ou une base est dite amphotère.**

Application 2 : Ecrire les couples de l'acide phosphorique, triacide, de formule  $H_3PO_4$  et identifier les espèces amphotères.

## 2. Réaction acido-basique

$H^+$  est une particule d'échange, il n'existe pas dans l'eau : un acide ne se manifeste en tant que donneur de proton que s'il est en présence d'une base susceptible de fixer ce dernier. Le proton susceptible d'être libéré est dit **labile**, il est lié à un atome électronégatif ( $O, N, F, Cl, S \dots$ ).

**Toute réaction acido-basique correspond donc à un échange de proton entre un acide et une base.**



Exemple :  $NH_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$

## 3. L'eau

**L'eau est une espèce amphotère, elle appartient à deux couples acidobasiques :**

- L'eau appartient au couple  $H_3O^+/H_2O$  en tant que base :  $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$
- L'eau appartient au couple  $H_2O/HO^-$  en tant qu'acide :  $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

L'eau peut donc réagir « sur elle-même » et est donc le siège d'une réaction d'ionisation, formant les espèces conjuguées de l'eau.

**Toute solution aqueuse est le siège de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :**



**Sa constante d'équilibre, notée  $K_e$ , est appelée produit ionique de l'eau :**

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq} [HO^-]_{eq}}{C^2} = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

## II. Forces des acides et des bases

### 1. Réaction d'une espèce acido-basique avec l'eau

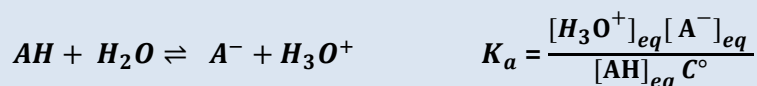
Un acide  $AH$  peut réagir avec l'eau selon la réaction :  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Une base  $A^-$  peut réagir avec l'eau selon la réaction :  $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^-$

La force d'un acide ou d'une base dépend de l'avancement de ces réactions.

### 2. Constante d'acidité d'un couple acido-basique

**La constante d'équilibre de la réaction d'un acide avec l'eau est appelée constante d'acidité du couple, notée  $K_a$ . Pour un couple  $AH/A^-$  :**



On définit  $pK_a = -\log K_a$  donc  $K_a = 10^{-pK_a}$

$K_a$  est une constante d'équilibre, elle ne dépend donc que de la température. Les tables donnent généralement le  $pK_a$  à la température de  $25^\circ C$ .

Exemples :

$$pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,76 \text{ à } 25^\circ C$$

$$pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$$

$$pK_a(H_2O/HO^-) = 14 \text{ à } 25^\circ C$$

### 3. Classement des couples acido-basiques

**Un acide est d'autant plus fort qu'il est capable de céder facilement un proton.** En solution aqueuse, plus la constante d'acidité est élevée et plus l'avancement de la réaction entre l'acide et l'eau,  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ , est important.

**Une base est d'autant plus forte qu'elle est capable de capter facilement un proton.**

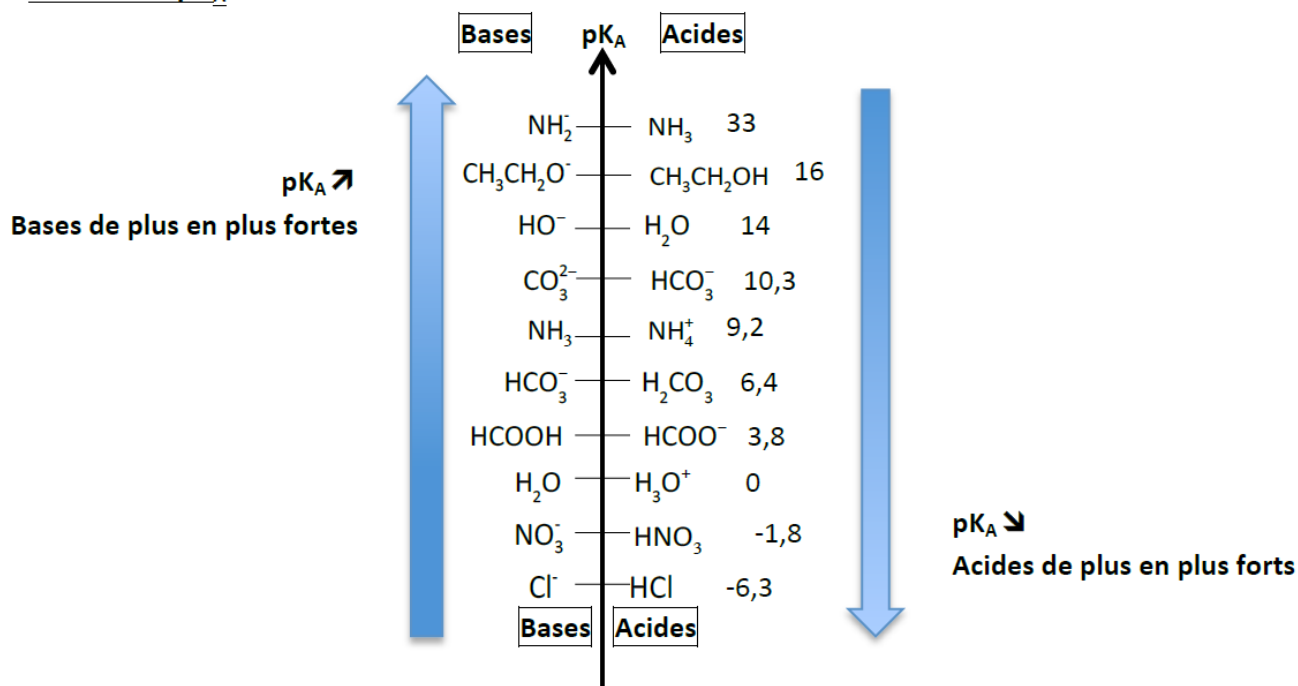
Plus  $K_a$  est grand, plus le  $pK_a$  est petit et plus l'acide est fort.

Plus  $K_a$  est petit, plus  $pK_a$  est grand et plus la base est forte.

Dans un couple, plus l'acide est fort plus la base est faible et inversement.

On peut faire un classement sur une échelle de  $pK_a$ . On place généralement les bases à gauche et les acides à droite (justification plus loin...).

#### Echelle de $pK_A$



### 4. Acides forts, bases fortes, acides faibles bases faibles

Un acide est dit fort si sa réaction avec l'eau peut être considérée totale.

Une base est dite forte si sa réaction avec l'eau peut être considérée totale.

Exemples :

L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort :  $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

L'acide nitrique est un acide fort :  $HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$

L'ion amidure est une base forte :  $NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + HO^-$

La soude NaOH est une base forte qui se dissocie totalement dans l'eau :  $NaOH \rightarrow Na^+ + HO^-$

**Dans le cas d'un acide fort, l'acide présent en solution est  $H_3O^+$ . Dans le cas d'une base forte, la base présente en solution est  $OH^-$ . Tous les acides forts ont un comportement identique dans l'eau et il en est de même pour les bases fortes (effet de nivellement de l'eau).**

**Application 3 :** Calculer le taux de dissociation d'un acide de  $pK_a = 2$  et de concentration  $c = 0.1 \text{ mol/L}$ . Compléter et commenter le tableau fourni.

$pK_A$	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
$\tau$	0,9999	0,9990	0,9900	0,9161	0,6180		0,0951	0,0311

Généralement un acide de  $pK_a < 0$  sera considéré fort et une base de  $pK_a > 14$  sera considérée forte. Dans les énoncés on ne donnera pas les  $pK_a$  des espèces acido-basiques fortes, il faudra les remplacer par  $H_3O^+$  ou  $OH^-$ .

**Les acides faibles et bases faibles ne réagissent que partiellement avec l'eau. Leur  $pK_a$  est compris entre 0 et 14.**

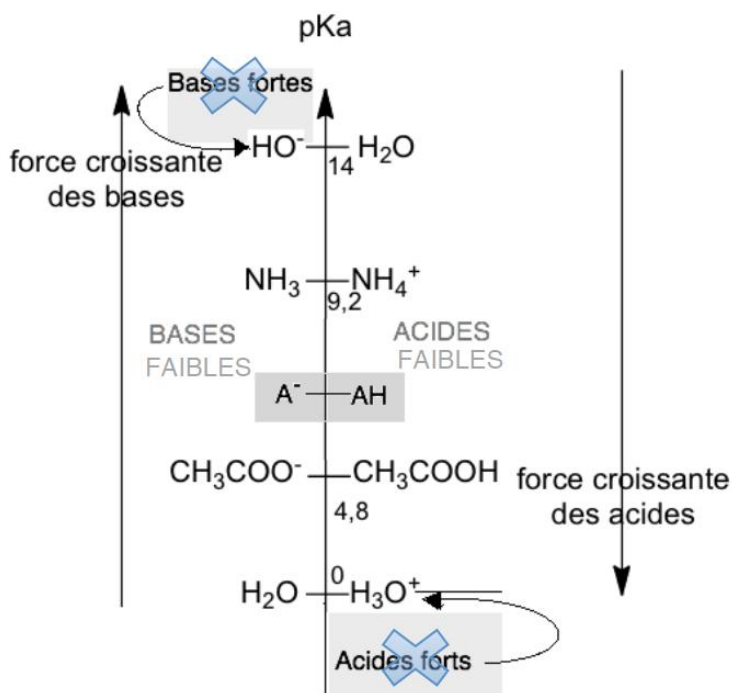
Exemples :

L'acide acétique  $CH_3COOH$  est un acide faible.

L'ammoniac  $NH_3$  est une base faible.

## 5. Echelle des $pK_a$ dans l'eau

L'échelle va de 0 à 14 à cause de l'effet de nivellement de l'eau.



### III. pH d'une solution

#### 1. Définitions

Le potentiel hydrogène, pH, est défini par :

$$pH = -\log a(H_3O^+) \text{ où } a(H_3O^+) \text{ est l'activité des ions oxonium.}$$

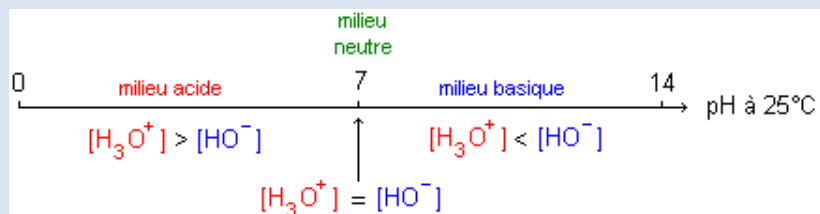
Dans le cas de solutions diluées,  $pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$

Une solution est dite **neutre** si les concentrations en  $[H_3O^+]$  et  $[HO^-]$  sont égales, exemple : l'eau pure.

Application 4 : Calculer le pH de l'eau pure à 25 °C.

Une **solution est dite acide** si  $[H_3O^+] > [HO^-]$ : à 25°C, la solution est acide lorsque  $pH < 7$

Une **solution est dite basique** si  $[H_3O^+] < [HO^-]$ : à 25°C, la solution est basique lorsque  $pH > 7$



#### Application 5 :

- Calculer le pH d'une solution acide forte de concentration  $C = 0.1 \text{ mol/L}$ .
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- Même question pour une base forte

#### Application 6 :

- Calculer le pH d'une solution d'acide acétique de concentration  $C = 0.1 \text{ mol/L}$  ( $pK_a = 4.8$ ).

- Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration  $C = 0.1 \text{ mol/L}$  ( $pK_a = 9.2$ ).

## 2. Relation entre le pH et les concentrations des espèces acido-basiques des couples présents

A l'équilibre :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq} C^o} \implies \underbrace{\log K_a}_{-pK_a} = \log \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \underbrace{\log [H_3O^+]_{eq}}_{-pH} + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

Pour un couple acido-basique AH/A<sup>-</sup> présent dans une solution, le pH à l'équilibre, est :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \text{ (Relation d'Henderson)}$$

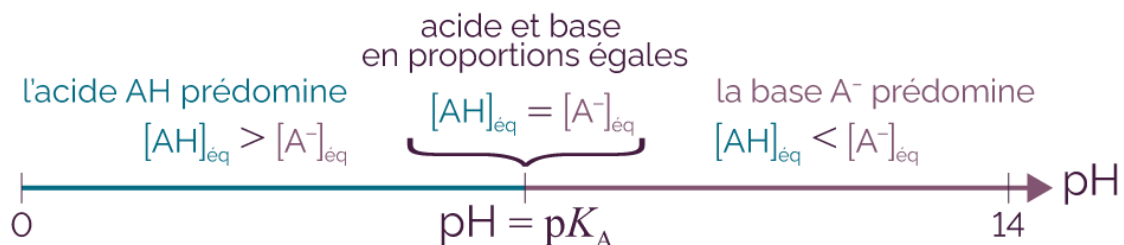
## 3. Distribution des espèces d'un couple acido-basique en fonction du pH

### 3.1 Diagramme de prédominance d'un couple acido-basique

Si  $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$  : le pH à l'équilibre est  $pH = pK_a$

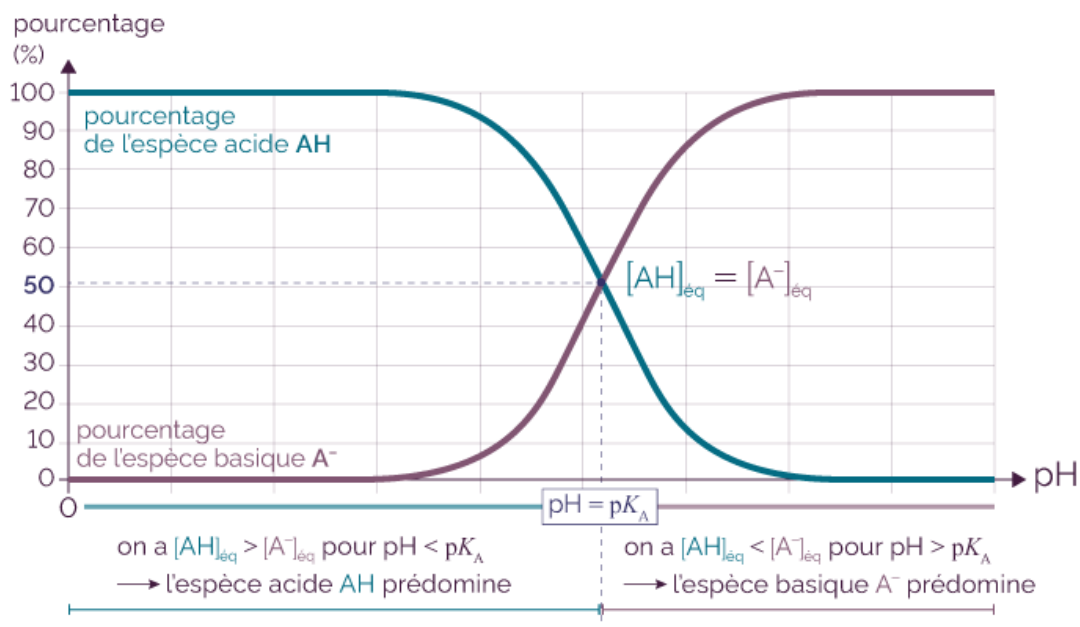
Si  $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$  :  $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1$  et  $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 0$ , le pH à l'équilibre est tel que  $pH > pK_a$

Si  $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$  :  $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 1$  et  $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} < 0$ , le pH à l'équilibre est tel que  $pH < pK_a$

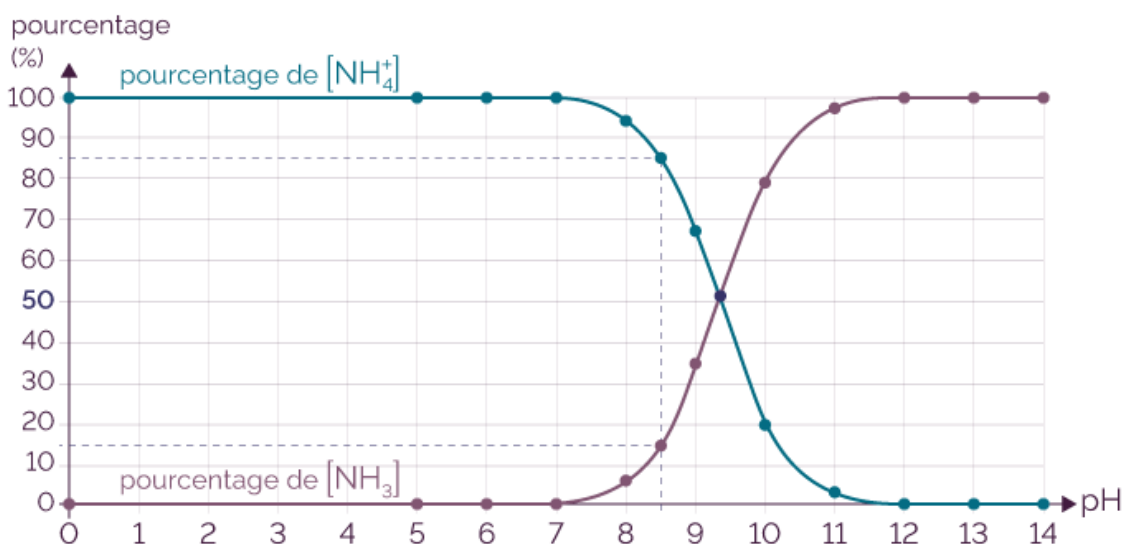


### 3.2 Diagramme de distributions des espèces en fonction du pH

Le diagramme de distribution représente le pourcentage de chacune des espèces en fonction du pH.



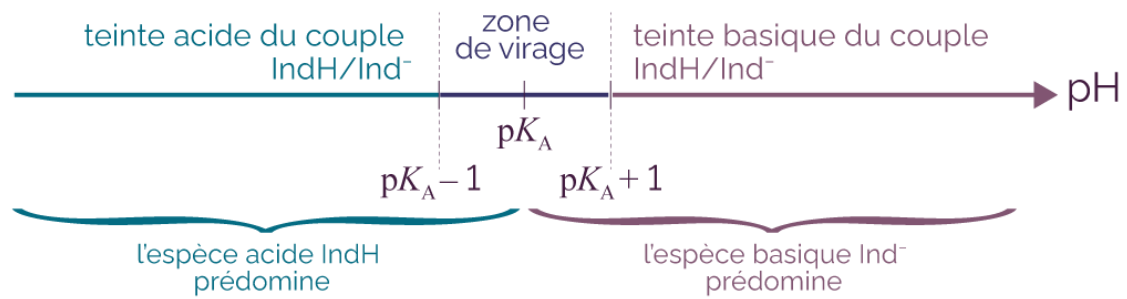
Exemple pour le couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> :



### 3.3 Indicateur coloré

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide base dont la forme acide, notée est de couleur différente de la forme basique.

On considère généralement qu'une teinte est prédominante dès que la concentration de l'espèce correspondante est égale au moins à 10 fois celle de l'autre espèce. La zone de virage des indicateurs colorés couvre en théorie 2 unités de pH mais cet intervalle peut varier.



Les anthocyanes que l'on retrouve chez plusieurs plantes comme le chou rouge sont rouges dans une solution acide, bleu en pH intermédiaire et puis jaune en solution basique.



Echelle de teinte du chou rouge

La curcumine présente dans le curcuma (et donc dans le curry) est brune en milieu basique et jaune en milieu acide.



Ajout de soude : milieu basique pH > 8 : couleur rouge  
 Tube témoin : pH = 7 : couleur orange  
 Ajout d'acide chlorhydrique : milieu acide pH < 6 : couleur jaune

Applications : papier pH, dosage colorimétrique

### 3.4 Solution tampon

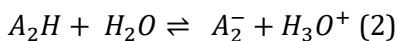
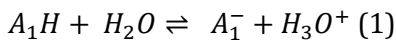
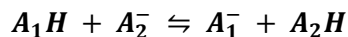
**On appelle solution tampon une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'eau, d'acide ou de base.**

On peut fabriquer une telle solution en mélangeant une solution concentrée d'acide faible à une solution concentrée de sa base conjuguée, les concentrations étant proches, dans ce cas  $pH \approx pK_a$ .

## IV. Etude thermodynamique d'une réaction acido-basique

### 1. Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

Soit la réaction acido-basique faisant intervenir les couples  $A_1H/A_1^-$  et  $A_2H/A_2^-$  :



La réaction étudiée correspond à (1) - (2) donc  $K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$

**La constante d'équilibre d'une réaction entre un acide et une base est :**

$$K^\circ = 10^{pK_a(\text{couple de la base}) - pK_a(\text{couple de l'acide})}$$

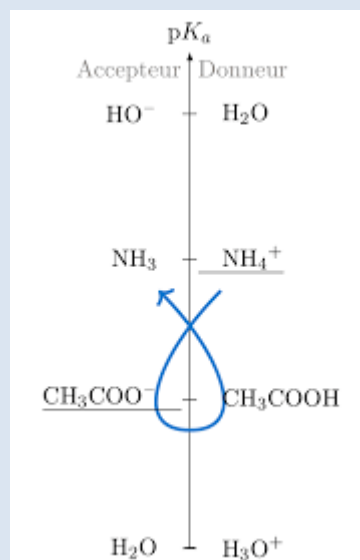
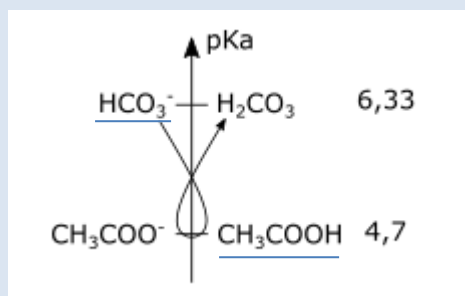
- La réaction est thermodynamiquement favorisée ( $K^\circ > 1$ ) si  $pK_a(\text{base}) > pK_a(\text{acide})$   
 Elle est considérée totale si  $pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{acide}) > 4$
- La réaction est thermodynamiquement défavorisée ( $K^\circ < 1$ ) si  $pK_a(\text{base}) < pK_a(\text{acide})$

#### Règle du « gamma » (moyen mnémotechnique)

- Placer les couples sur une échelle de  $pK_a$  (bases à gauches !) et souligner les réactifs
- Calculer l'écart en valeur absolu des  $pK_a$  des 2 couples mis en jeu :  $\Delta pK_a$
- Partir du réactif le plus haut sur l'échelle et tracer un « gamma » en rejoignant le 2<sup>ème</sup> réactif :

Si le gamma est « direct » :  $K^\circ > 1$  et  $K^\circ = 10^{\Delta pK_a}$

Si le gamma est inversé :  $K^\circ > 1$  et  $K^\circ = 10^{-\Delta pK_a}$



*Remarque : Dans un mélange d'acides et de bases, la réaction de constante d'équilibre la plus grande est celle entre la base la plus forte (base appartenant au couple de plus grand  $pK_a$ ) et l'acide le plus fort (acide appartenant au couple de plus petit  $pK_a$ ).*

## 2. Prévision d'une réaction par superposition de diagrammes de prédominance

**Sur un diagramme de prédominance :**

- **Si un acide et une base appartiennent à des domaines disjoints : la réaction entre ces deux espèces est thermodynamiquement favorisée ( $K^\circ > 1$ , « gamma direct »)**
- **Si, au contraire, les domaines de prédominances d'un acide et d'une base ont une partie commune : la réaction entre ces deux espèces est thermodynamiquement défavorisée ( $K^\circ < 1$ , « gamma inversé »)**

Application 7 : Retrouver à l'aide des diagrammes de prédominance les résultats précédents.