



Équilibre acido-basique

I. Acido-basité selon Brönsted

1. Théorie de Brönsted Lowry (1923)

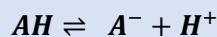
Un acide est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons (H^+).

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

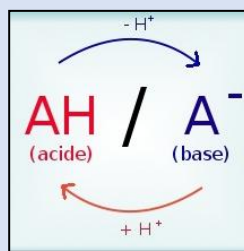
Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons (H^+).

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

Tout acide AH est lié à une base A^- par la relation :



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



Compléter les couples suivants :

Forme acide

Forme basique

Couple acido-basique

CH₃COOH

CN⁻

Un polyacide est une espèce susceptible de céder plusieurs protons 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.

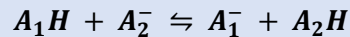


Ecrire les couples de l'acide phosphorique, triacide, de formule H₃PO₄ et identifier les espèces amphotères.

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.

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



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



Ecrire la réaction entre l'ion ammonium NH_4^+ et l'ion cyanure CN^- .

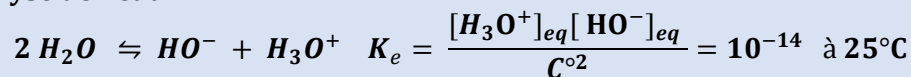
3. L'eau

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 : $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

Elle est de plus le siège d'une réaction d'ionisation, appelée **réaction d'autoprotolyse de l'eau**, caractérisée par sa constante d'équilibre notée K_e et appelée **produit ionique de l'eau**.

Autoprotolyse de l'eau :



II. Forces des acides et des bases

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

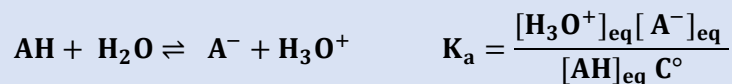
Un acide AH peut réagir avec l'eau selon la réaction : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Une base 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 pK_a à la température de $25^\circ C$.

Exemples :

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

$pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$ **valeur de référence à connaître**

$pK_a(H_2O/HO^-) = 14 \text{ à } 25^\circ C$ **valeur de référence à connaître**

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 le pK_a est grand et plus la base est forte.

3.1 Acide fort et base forte

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 : $NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-$

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

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).**

3.2 Acide faible et base faible

Les acides faibles et bases faibles ne réagissent que partiellement avec l'eau.

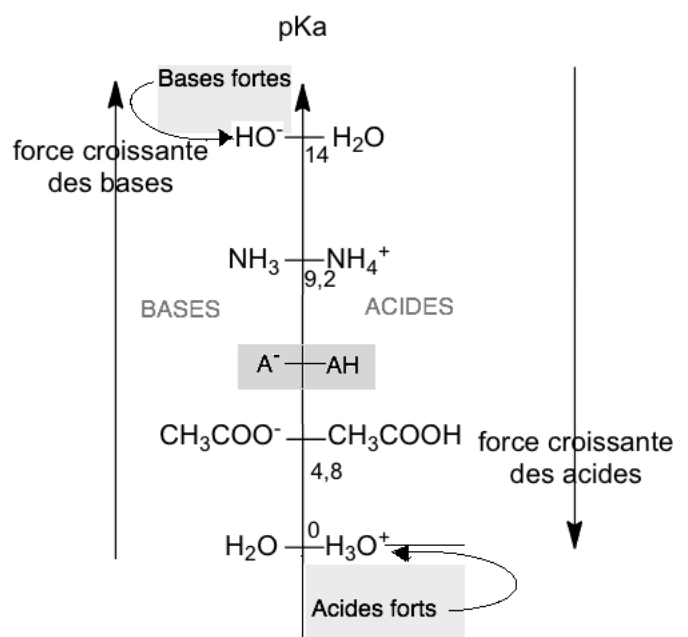
Exemples :

L'acide acétique CH_3COOH est un acide faible.

L'ammoniac NH_3 est une base faible.

3.3 Classement des couples acido-basiques sur une échelle des pK_a

On peut faire un classement sur une échelle de pK_a allant de 0 à 14 (délimitée par les couples de l'eau). On place généralement les bases à gauche et les acides à droite.



III. pH d'une solution

1. Définitions

Le potentiel hydrogène, pH, est défini par :

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ où } a(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ est l'activité des ions oxonium.}$$

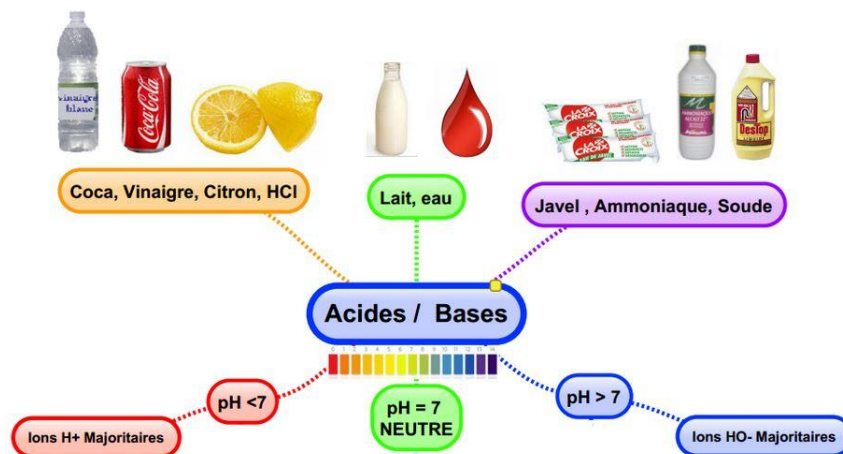
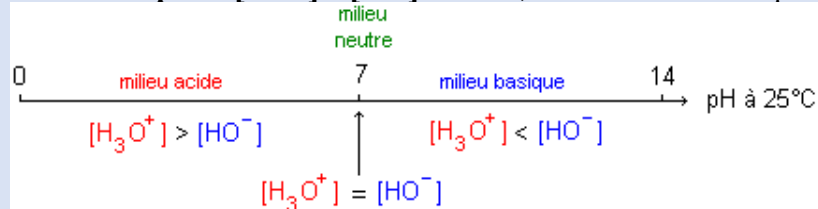
Dans le cas de solutions diluées, l'activité s'identifie à la concentration divisée par $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Une solution est dite **neutre** si les concentrations en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont égales, *exemple : l'eau pure.*

 Calculer le pH de l'eau pure à 25 °C

Une **solution est dite acide** si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$: à 25°C, la solution est acide lorsque $\text{pH} < 7$

Une **solution est dite basique** si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$: à 25°C, la solution est basique lorsque $\text{pH} > 7$



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

A l'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} [\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq} C^\circ} \Rightarrow \underbrace{\log K_a}_{-pK_a} = \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} [\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} = \underbrace{\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}_{-pH} + \log \frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}$$

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

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

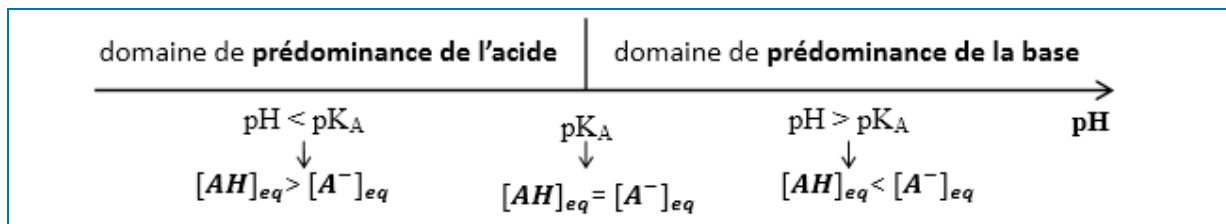
3. Distribution des espèces d'un couple acido-basique en fonction du pH

3.1 Diagramme de prédominance d'un couple acido-basique

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

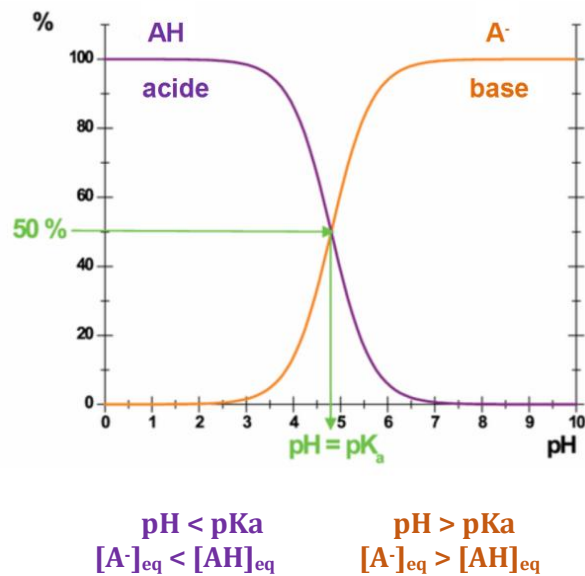
Si $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$: $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 1$ et $\log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} > 0$, le pH à l'équilibre est tel que $pH > pK_a$

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 $pH < pK_a$

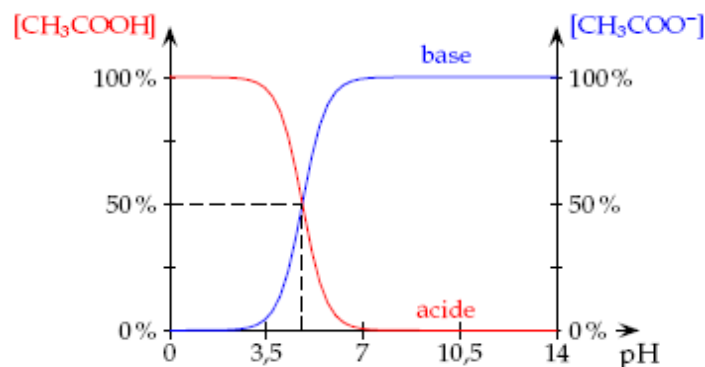


3.2 Diagramme de distributions des espèces en fonction du pH

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



Exemple pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{p}K_a = 4,8$)



Extrait de l'emballage de la boîte de comprimés de vitamine C :

La vitamine C est commercialisée sous forme de comprimés à croquer.

Composition d'un comprimé de « Vitamine C UPSA® » :

- Acide ascorbique : 250 mg
- Ascorbate de sodium : 285 mg
- Excipients : sucres, arômes artificiels

Données :

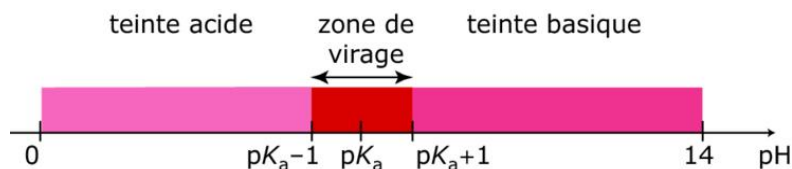
- L'acide ascorbique, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ sera noté HA et sa base conjuguée A^- , $\text{p}K_a(\text{HA}/\text{A}^-) = 4,1$ à 37°C .
- pH de l'estomac environ égal à 1,5.
- pH de la salive compris entre 5,5 et 6,1.

Sous quelle forme la substance active ingérée lors de la prise du comprimé de vitamine C se trouve-t-elle sur la langue ? Dans l'estomac ?

3.1 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.

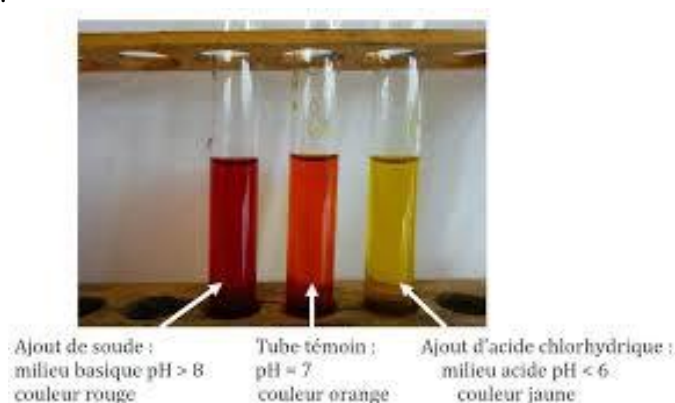


Les anthocyanes que l'on retrouve chez plusieurs plantes comme le chou rouge sont rouges dans une solution acide, bleu en pH intermédiaire et puis jaune en solution basique.



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.

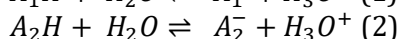
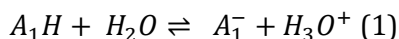
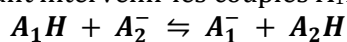


Applications : papier pH, dosage colorimétrique

IV. Étude 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 :

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

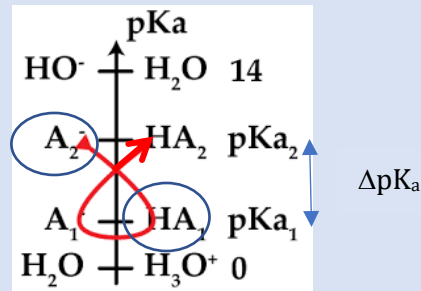
- La réaction est thermodynamiquement favorisée ($K^\circ > 1$) si $pK_{a(\text{base})} > pK_{a(\text{acide})}$
Elle est considérée totale si $pK_{a(\text{base})} - pK_{a(\text{acide})} > 4$

- La réaction est thermodynamiquement défavorisée ($K^\circ < 1$) si $pK_{a(\text{base})} < pK_{a(\text{acide})}$

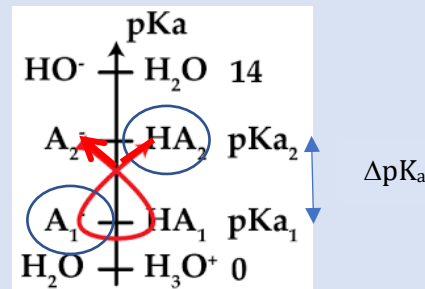
Règle du « gamma » (moyen mnémotechnique) :

- Placer les couples sur une échelle de pK_a (bases à gauche !) et entourer les réactifs
- Calculer l'écart en valeur absolue des pK_a des 2 couples mis en jeu : ΔpK_a
- Partir du réactif le plus haut sur l'échelle et tracer un « gamma » en rejoignant le 2^{ème} 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 $K^\circ = 10^{-\Delta pK_a}$



On donne $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$, $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$, $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$

Déterminer la constante d'équilibre de la réaction entre :

- L'ammoniac NH_3 et l'acide acétique CH_3COOH
- L'ammonium NH_4^+ et l'ion fluorure F^-

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 »)



Etudier qualitativement la caractèrè favorisé ou défavorisé des réactions précédentes.