

# EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

## I. DEFINITIONS

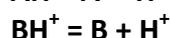
### 1. Acide et base

D'après la définition de Brönsted :

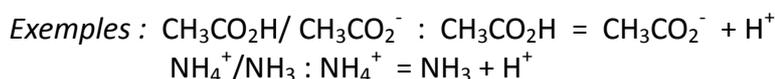
- Un **acide**, A, est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de **donner un proton ou de provoquer la libération d'un proton par le solvant**.
- Une **base**, B, est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de **capter un proton**.

### 2. 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 les schémas formels :  $A(\text{acide}) = B(\text{base}) + H^+$



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



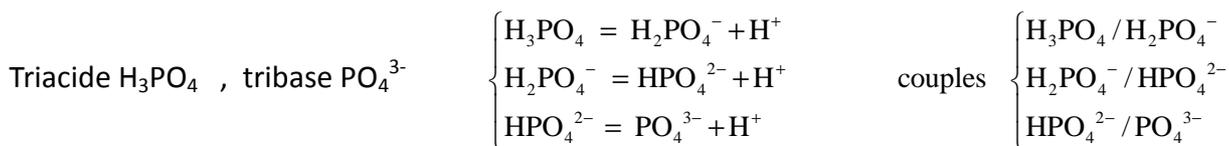
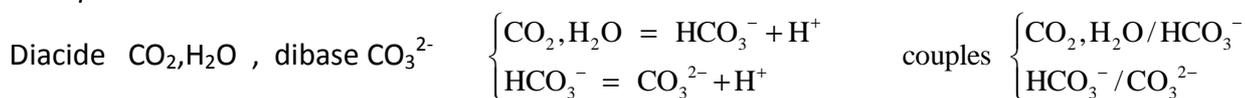
### 3. Polyacides - polybases

**Polyacide** : acide pouvant libérer plusieurs protons.

**Polybase** : base pouvant capter plusieurs protons.

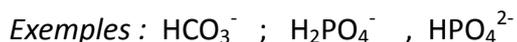
On définit autant de couples acido-basiques que de protons échangés.

Exemples :



### 4. Ampholyte (espèce amphotère)

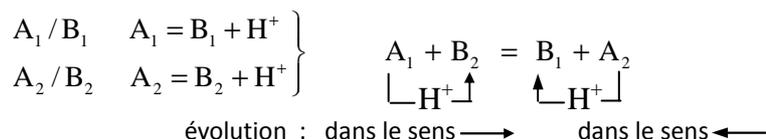
Un ampholyte est une espèce chimique qui, suivant la nature du milieu, peut capter ou libérer un proton, c'est à dire se **comporter en acide ou en base**. Ces espèces appartiennent donc à deux couples acido-basique, dans l'un en tant qu'acide, dans l'autre en tant que base.



## II. REACTIONS 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 :

$Q_{eq} = K^0(T) = \frac{a_{eq}(A_2).a_{eq}(B_1)}{a_{eq}(A_1).a_{eq}(B_2)}$  avec  $a_{eq}(X) = \frac{[X]_{eq}}{c^0}$  activité à l'équilibre du constituant X en considérant que 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

#### 1. L'eau : solvant amphotère

L'eau est un ampholyte :

- couple  $H_3O^+/H_2O$       (1)  $H_3O^+ = H_2O + H^+$        $H_2O$  base conjuguée de  $H_3O^+$
- couple  $H_2O/OH^-$       (2)  $H_2O = OH^- + H^+$        $H_2O$  acide conjugué de  $OH^-$

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



La constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau, appelé **produit ionique de l'eau** s'écrit :

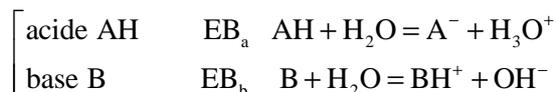
$$Q_{eq} = K_e(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[OH^-]_{eq}}{1.(c^0)^2} \text{ avec } a_{eq}(H_2O) = 1 \text{ et } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

En exprimant les concentrations en  $\text{mol.L}^{-1}$ , il vient :  $K_e(T) = [H_3O^+]_{eq}[OH^-]_{eq}$  avec  $K_e(25^\circ\text{C}) = 10^{-14}$ .

On définit le  $pK_e$  par :  $pK_e = -\log(K_e)$  qui vaut **14** à **25°C**.

#### 2. 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 d'accepteur de proton, soit le rôle de donneur de proton.



Plusieurs cas peuvent se produire :

- la réaction d'hydrolyse de l'acide AH ( $EB_a$ ) est **quasi totale** : avancement final  $\xi_{af} \approx \xi_{max}$

**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  $H_3O^+$** .

*Exemple d'acides forts* : HCl, HBr, **HNO<sub>3</sub>**, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1<sup>ère</sup> acidité)

- la réaction d'hydrolyse de la base B ( $EB_b$ ) est **quasi totale** : avancement final  $\xi_{bf} \approx \xi_{max}$

**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* :  $NH_2^-$ ,  $C_2H_5O^-$ .

- l'acide AH ou la base B ont des **réactions limitées** avec l'eau ( $\xi_{af}$  ou  $\xi_{bf}$  sont inférieurs à  $\xi_{max}$ ).

**L'acide AH est un acide faible** dans l'eau et sa base conjuguée une **base faible** dans l'eau.

### 3. Constantes d'acidité, $pK_A$

- La mise en **solution aqueuse** de l'**acide faible** AH conduit à la réaction caractérisée par l'équation bilan : 
$$\boxed{AH + H_2O = A^- + H_3O^+} \quad (a)$$

Par définition, la **constante d'acidité**  $K_A$  associée au couple  $AH/A^-$  est la constante d'équilibre associée à cette équation bilan : 
$$\boxed{\text{acide} + \text{eau} = \text{base conjuguée} + H_3O^+}$$

Les concentrations des différentes espèces, à l'équilibre, vérifient la relation :

$$Q_{eq} = K_A(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^-]_{eq}}{1.[AH]_{eq}.c^0} \quad (a_{eq}(H_2O) = 1 \text{ et } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}).$$

En exprimant les concentrations en  $\text{mol.L}^{-1}$  il vient : 
$$\boxed{K_A(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}}$$
 **constante d'acidité associée au couple  $AH/A^-$ .**

Par définition : 
$$\boxed{pK_A = -\log(K_A)}.$$

- 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 la **constante de basicité**  $K_B$ , constante d'équilibre associée à l'équation bilan : 
$$\boxed{\text{base} + \text{eau} = \text{acide conjugué} + OH^-}$$

$$\boxed{K_B(T) = \frac{[OH^-]_{eq}[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}}$$
 avec 
$$\boxed{pK_B = -\log(K_B)}.$$

- Les deux constantes  $K_A$  et  $K_B$  pour un couple  $AH/A^-$  donné sont liées par :

$$\boxed{K_A \cdot K_B = K_e}$$
 soit 
$$\boxed{pK_A + pK_B = pK_e}.$$

Pour un couple acide-base  $AH/A^-$ , on donne la plupart du temps le  $pK_A$ .

Cas particulier des couples du solvant eau :

couple $H_2O/OH^-$ :	$H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+$	$K_A = K_e$	$K_B = 1$ et $pK_A = pK_e$
couple $H_3O^+/H_2O$ :	$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$	$K_A = 1$	$K_B = K_e$ et $pK_A = 0$
$pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$	(à toute température)	$pK_A(H_2O/OH^-) = pK_e = 14$	à 25°C

### 4. Classement des couples acide/base

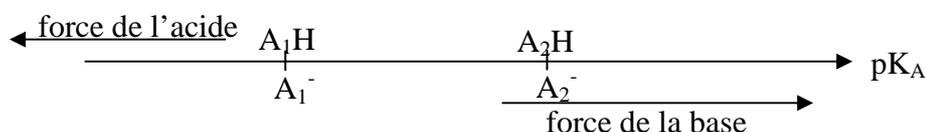
- Un acide est d'autant plus "fort" qu'il cède facilement un proton, l'avancement à l'équilibre de la réaction (a) est donc d'autant plus important. **Plus l'acide faible est "fort", plus  $K_A$  est grand donc plus  $pK_A$  est faible.**

*Remarque :* Un **acide fort** dans l'eau correspond à un  $pK_A$  négatif ( $pK_A < 0$ ).

- 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 faible est "forte", plus  $K_B$  est grand, et plus  $pK_B$  est petit et donc plus  $pK_A$  est élevé.**

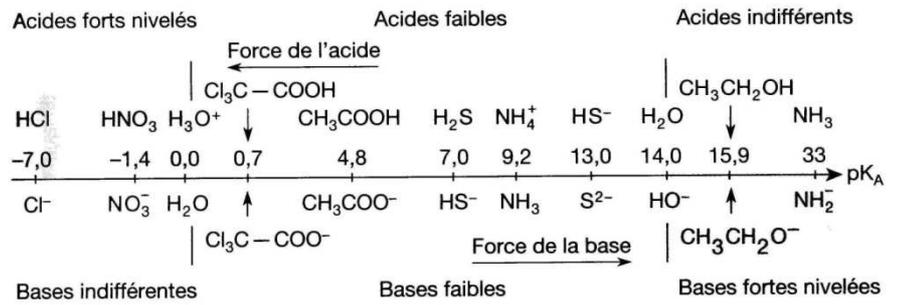
*Remarque :* Pour une **base forte** dans l'eau le  $pK_A$  de l'acide conjugué est supérieur à  $pK_e$  ( $pK_A > pK_e$ ).

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





Quelques valeurs de pK<sub>A</sub> à 25°C :



**IV. DIAGRAMME DE PREDOMINANCE**

**1. pH d'une solution**

Le pH est défini par le cologarithme décimal de l'activité des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> : **pH = - log(a(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>))**

En solution diluée : pH = - log([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]/c<sup>0</sup>) avec c<sup>0</sup> = 1 mol.L<sup>-1</sup> et en exprimant les concentrations en mol.L<sup>-1</sup> il vient : **pH = - log[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]**.

- Solution neutre (eau pure) : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> = [OH<sup>-</sup>]<sub>eq</sub>

En utilisant l'expression du produit ionique de l'eau il vient : ([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub>)<sup>2</sup> = K<sub>e</sub> · (c<sup>0</sup>)<sup>2</sup> soit

[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> = √K<sub>e</sub> · c<sup>0</sup> = 10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 25°C d'où **pH = 7**.

- Solution acide : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> > [OH<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> soit [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> > √K<sub>e</sub> · c<sup>0</sup> d'où **pH < 7** à 25°C.
- Solution basique : [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> < [OH<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> soit [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> < √K<sub>e</sub> · c<sup>0</sup> d'où **pH > 7** à 25°C.

**2. Diagrammes de prédominance**

Une espèce X prédomine sur une espèce Y si [X] > [Y].

Une espèce X est majoritaire devant une espèce Y si [X] >> [Y] ; on fixe usuellement [X] ≥ 10[Y].

- Un couple acide-base (AH/A<sup>-</sup>) est caractérisé par sa constante d'acidité :

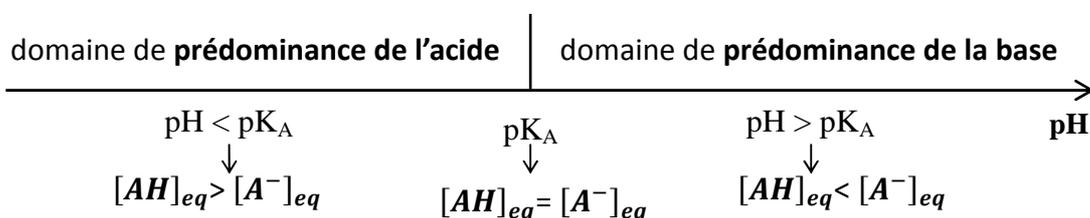
$$K_A(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$
 ou sous forme logarithmique **pH = pK<sub>A</sub> + log( $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$ )**

Si pH = pK<sub>A</sub> : [AH]<sub>eq</sub> = [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub>

Si pH > pK<sub>A</sub> : [AH]<sub>eq</sub> < [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> la base est l'espèce **prédominante**

Si pH < pK<sub>A</sub> : [AH]<sub>eq</sub> > [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> l'acide est l'espèce **prédominante**

On peut ainsi tracer un **diagramme de prédominance** :



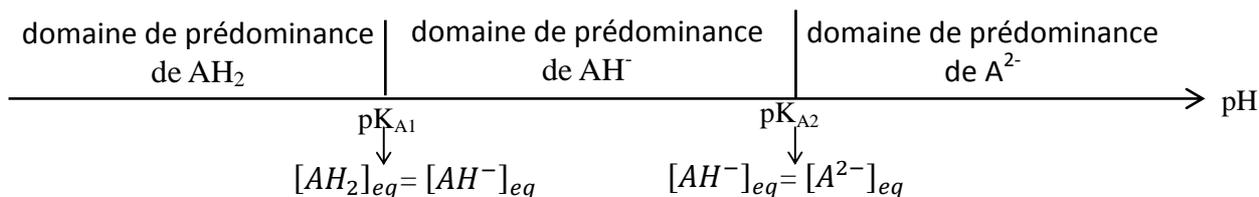
- Cas des polyacides et des polybases : exemple  $AH_2$

couple  $AH_2/AH^-$        $K_{A1}(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[AH^-]_{eq}}{[AH_2]_{eq}}$     ou     $pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{[AH^-]_{eq}}{[AH_2]_{eq}}\right)$

couple  $AH^-/A^{2-}$        $K_{A2}(T) = \frac{[H_3O^+]_{eq}[A^{2-}]_{eq}}{[AH^-]_{eq}}$     ou     $pH = pK_{A2} + \log\left(\frac{[A^{2-}]_{eq}}{[AH^-]_{eq}}\right)$

Avec toujours :  $K_{A_1} > K_{A_{i+1}}$  soit ici  $K_{A1} > K_{A2}$  soit  $pK_{A2} > pK_{A1}$ .

On peut ainsi tracer un **diagramme de prédominance** :



### 3. Diagramme de distribution (Voir exercice 2 du TD)

## V. REACTIONS ACIDO-BASIQUES : ASPECT QUANTITATIF

### 1. Constante d'équilibre : caractère plus ou moins favorable d'une réaction

Supposons que l'on mette en présence dans la solution l'espèce acide AH et l'espèce basique B, ces deux espèces appartenant respectivement aux couples  $AH/A^-$  ( $pK_{A1}$ ) et  $BH^+/B$  ( $pK_{A2}$ ) (un des couples peut être celui de l'eau).

On se trouve en présence de la réaction d'équation bilan :  $AH + B = A^- + BH^+$  de constante d'équilibre :

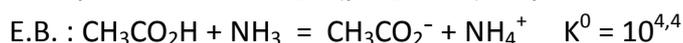
$$K^0(T) = \frac{[A^-]_{eq}[BH^+]_{eq}}{[AH]_{eq}[B]_{eq}} = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} \times \frac{[BH^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}[B]_{eq}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(-pK_{A1} + pK_{A2})}$$

*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  $K^0$ . Dans le cas où initialement il n'y a que l'acide du 1<sup>er</sup> couple et la base du second,  $Q_{initial} = 0$ , le système évolue dans le sens direct.

- **Si  $pK_{A1} < pK_{A2}$  alors  $K^0 > 1$  et la réaction est favorable dans le sens direct : réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.**

On pourra considérer la réaction comme totale (ou quantitative) dans le sens direct si  $K^0 \gg 1$  (on prend usuellement  $K^0 > 10^3 - 10^4$ ) alors  $\xi_f \approx \xi_{max}$ .

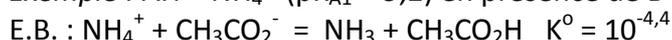
*Exemple* :  $AH = CH_3CO_2H$  ( $pK_{A1} = 4,8$ ) en présence de  $B = NH_3$  ( $pK_{A2} = 9,2$ )



- **Si  $pK_{A1} > pK_{A2}$  alors  $K^0 < 1$  et la réaction n'est pas favorable dans le sens direct.**

On pourra considérer la réaction comme nulle dans le sens direct si  $K^0 \ll 1$  (on prend usuellement  $K^0 < 10^{-3} - 10^{-4}$ ). On pourra négliger l'avancement de la réaction et le nombre de moles de AH et de B ne sera pas sensiblement modifié par la réaction.

*Exemple* :  $AH = NH_4^+$  ( $pK_{A1} = 9,2$ ) en présence de  $B = CH_3CO_2^-$  ( $pK_{A2} = 4,8$ )



Le caractère favorable d'une réaction peut être visualisé à l'aide de représentations graphiques.

## 2. Estimation de la composition de la solution à l'équilibre - Réaction prépondérante

Une réaction est dite prépondérante (et notée R.P.) lorsque les concentrations des espèces majoritaires ne dépendent que de l'avancement de cette réaction.

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

*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.

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

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

*Remarque :* les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$  ne participent à la réaction prépondérante que s'ils ont été apportés dans la solution (introduction d'acide fort ou de base forte dans l'eau), ceux dus à l'autoprotolyse de l'eau étant en quantité négligeable.

La composition du mélange à l'équilibre final résulte en général de la superposition de plusieurs réactions. Pour déterminer la composition finale d'une solution aqueuse (pH et concentrations des espèces présentes à l'équilibre) il faut donc à chaque étape :

- Faire l'inventaire des **espèces introduites ou apparues lors des R.P. précédentes sans oublier l'eau**.
- Placer sur un axe gradué en  $\text{pK}_A$  les couples correspondants et y encadrer les espèces dont on vient de faire l'inventaire.
- Ecrire la **réaction prépondérante (acide le plus fort avec la base la plus forte)** et calculer sa constante d'équilibre.

c1 : la R.P. est quantitative (ou totale) :  $\xi_{\text{RP}} = \xi_{\text{max}}$  Faire le bilan des espèces formées

Reprendre a : inventaire des espèces en présence puis b et c

c2 : la R.P. est limitée : faire le bilan réactionnel de la R.P. (son avancement pourra être négligé si sa constante est inférieure à  $10^3$ ).

La situation finale étant une situation d'équilibre, la dernière R.P. considérée est la première R.P. non quantitative. On prendra soin de vérifier la validité des hypothèses faites pendant l'étude.

♦ Le schéma ci-dessous résume la démarche présentée :

