

Chapitre 9 — Equilibres acido-basiques 1 : Principes généraux

Table des matières

1 Définitions préliminaires, constantes d'équilibre	1
1.1 Acide fort ou faible, base forte ou faible	1
1.2 Exemples à connaître absolument	2
1.3 Couples acide/base	3
1.4 Constantes d'équilibre	3
1.4.1 Autoprotolyse	3
1.4.2 Constante d'acidité	3
1.4.3 Cas de la dissolution d'une base faible : K_b et pK_b	4
1.5 pH , pOH	4
2 Force d'un acide ou d'une base	5
2.1 Échelle d'acidité	5
2.2 Effet nivellant du solvant	6
3 Prévoir l'évolution et l'état final, les outils théoriques	7
3.1 Diagrammes de prédominance	7
3.2 Diagramme de distribution des espèces	8
3.3 Utilisation des constantes d'acidité	10
3.3.1 Calcul d'une constante d'équilibre	10
3.3.2 Exemple d'application (à bien connaître!)	11

Chapitre 9 — Equilibres acido-basiques 1 : Principes généraux

L'objectif de ce chapitre est de se baser sur l'exemple des réactions acido-basiques pour illustrer les réactions susceptibles de modéliser les transformations chimiques en solution aqueuse, d'en déduire des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces chimiques et de les utiliser comme outil de prévision et d'interprétation des transformations chimiques quel que soit le milieu considéré.

1 Définitions préliminaires, constantes d'équilibre

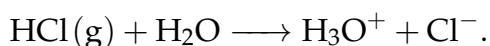
1.1 Acide fort ou faible, base forte ou faible

Définition

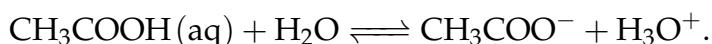
Un acide est un **donneur de protons H⁺** :

- Il est appelé *acide fort* dans un solvant donné lorsque sa dissolution dans ce solvant fournit des protons de façon totale.
- Au contraire, lorsque cette dissolution s'accompagne d'un transfert limité de protons il s'agit d'un *acide faible*.

Par exemple, le chlorure d'hydrogène HCl(g) est un acide fort **dans l'eau** car il réagit avec l'eau en cédant son proton de façon totale selon :



Au contraire, l'acide éthanoïque CH₃COOH cède un proton de façon limitée (peu déplacée vers la droite) selon la réaction :



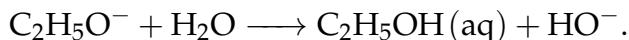
Il s'agit d'un acide faible dans l'eau ; en fin de réaction, l'entité CH₃COOH(aq) est encore présente dans le milieu.

Définition

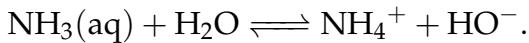
Une base est un **accepteur de protons H⁺** :

- Une base forte capte des protons H⁺ de façon totale, **en particulier ceux du solvants**.
- Une base faible conduit à une réaction dont l'avancement est limité.

L'ion éthanolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ capte de façon totale les protons H^+ fournis par exemple par le solvant selon la réaction :



Il s'agit d'une base forte dans l'eau. Au contraire, l'ammoniac NH_3 conduit à une réaction de capture de proton H^+ limitée (peu déplacée vers la droite). La réaction s'écrit :



Il s'agit d'une base faible dans l'eau ; l'ammoniac NH_3 existe toujours en fin de réaction.

Définition

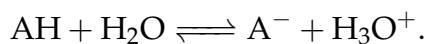
- Une entité capable de céder plusieurs protons est qualifiée de *polyacide*.
- Une entité susceptible de capter plusieurs protons est une *polybase*.
- Un *ampholyte* (nom) ou espèce *amphotère* (adjectif) est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et pouvant jouer à la fois le rôle d'acide et de base.

1.2 Exemples à connaître absolument

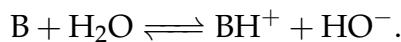
- l'acide nitrique est un composé chimique de formule HNO_3 . Liquide incolore lorsqu'il est pur, il s'agit d'un acide fort généralement utilisé en solution aqueuse ;
- l'acide chlorhydrique est une solution aqueuse constituée par les ions oxonium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^- . Il est obtenu par dissolution de chlorure d'hydrogène HCl (qui est un gaz). Ce dernier est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse ;
- l'acide sulfurique est un composé chimique de formule H_2SO_4 . Il s'agit d'un diacide (il est susceptible de libérer deux protons sous forme d'ions oxonium en solution aqueuse). La première acidité est une acidité forte dans l'eau, tandis que la deuxième acidité est une acidité faible. En première approximation, l'acide sulfurique est souvent considéré comme un diacide fort dans l'eau (deux acidités fortes).
- L'acide phosphorique est un composé chimique de formule H_3PO_4 . Comme précisé plus haut, il s'agit d'un triacide possédant trois acidités faibles dans l'eau.
- L'acide acétique est l'acide carboxylique de formule CH_3COOH (nom officiel : acide éthanoïque). Il s'agit d'un acide faible dans l'eau.
- La solution issue de la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de sodium NaOH est appelée *soude*. Il s'agit d'une base très courante, rencontrée dans le commerce sous le nom de « lessive de soude ». De la même façon, la solution issue de la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de potassium KOH est appelée *potasse*.
- L'ammoniac NH_3 est un gaz fortement soluble dans l'eau. La solution aqueuse correspondante est appelée *ammoniaque* mais dans de nombreuses situations on confond le nom de la solution aqueuse avec le nom du gaz. En solution aqueuse, il s'agit d'une base faible.

1.3 Couples acide/base

Toute réaction acido-basique est interprétée comme un transfert de proton H^+ entre un donneur (acide) et un accepteur (base) :



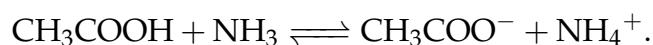
L'action d'une base faible notée B sur l'eau peut aussi être interprétée en termes d'échange de proton :



Définition

Le donneur et l'accepteur correspondant sont réunis sous forme d'un **couple acido-basique** noté conventionnellement AH/A^- ou BH^+/B . Le transfert de proton survient toujours depuis le donneur d'un couple vers l'accepteur d'un autre couple.

Exemple :



Les couples acido-basiques engagés sont CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3 .

1.4 Constantes d'équilibre

1.4.1 Autoprotolyse

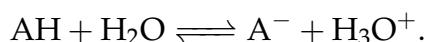
K_e :



Le cologarithme décimal de K_e ($-\log K_e$) est noté $pK_e = 14$.

1.4.2 Constante d'acidité

La dissolution d'un acide faible AH dans l'eau s'accompagne d'un équilibre :



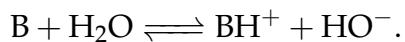
La constante d'équilibre est notée K_A : constante d'acidité du couple AH/A^- et s'écrit :

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$pK_a = -\log K_A.$$

1.4.3 Cas de la dissolution d'une base faible : K_b et pK_b

La dissolution d'une base faible B dans l'eau s'accompagne d'un équilibre :



$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]}$$

$$pK_b = -\log K_B.$$

$$K_A K_B = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}).$$

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}).$$

1.5 pH , pOH

Définition

Le pH d'une solution est défini par :

$$pH = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

avec $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ l'activité des ions oxonium H_3O^+ . Lorsque les solutions sont suffisamment diluées ($10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) on peut assimiler activité et concentration :

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Et :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$$

Le pOH d'une solution est défini par :

$$pOH = -\log a_{\text{HO}^-}$$

avec a_{HO^-} l'activité des ions hydroxyde HO^- . Retenons, avec la même approximation :

$$pOH = -\log [\text{HO}^-].$$

⚠ À retenir

Il existe une relation simple entre les valeurs du pH et du pOH d'une solution : les concentrations $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ ne sont pas indépendantes à cause du produit ionique de l'eau. Nous avons la relation :

$$[H_3O^+][HO^-] = K_e = 10^{-14}.$$

Ainsi, par passage au cologarithme décimal, il vient :

$$pH + pOH = pK_e = 14 \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}).$$

En admettant que les activités des solutés sont inférieures à 1, il vient que les valeurs de pH et pOH sont obligatoirement positives, et de la relation précédente il découle nécessairement qu'en solution aqueuse :

$$0 < pH < 14 \quad \text{et} \quad 0 < pOH < 14$$

2 Force d'un acide ou d'une base

2.1 Échelle d'acidité

⚠ À retenir

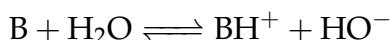
Plus le pK_A est faible (K_A élevé), plus l'acide AH du couple correspondant est fort.

TABLE 1 – Quelques couples acide / base et leurs constantes d'acidité

Couple acide / base	pK_a
$HClO_4/ClO_4^-$	-7
HCl/Cl^-	-3
HNO_3/NO_3^-	-1
H_3O^+/H_2O	0
CH_3COOH/CH_3COO^-	4,8
NH_4^+/NH_3	9,2
H_2O/HO^-	14
$C_2H_5OH/C_2H_5O^-$	≈ 16
NH_3/NH_2^-	≈ 38
CH_4/CH_3^-	≈ 50

Dans le tableau 1 on voit que les acides $HClO_4$, HCl et HNO_3 sont plus forts que H_3O^+ . Cela signifie qu'ils se dissocient totalement dans l'eau : ce sont des acides forts, caractérisés par un $pK_A < 0$.

De même, une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement un proton H^+ . Ainsi l'équilibre de protonation de la base :



est d'autant plus déplacé dans le sens direct (sens gauche → droite) que la base est forte.

⚠ À retenir

Plus le pK_B est faible (pK_A élevé), plus la base correspondante est forte.

Dans le tableau 1, on voit que les bases $C_2H_5O^-$ (éthanolate), NH_2^- (amidure) et CH_3^- sont plus fortes que HO^- . Ce sont des bases fortes (dans l'eau), caractérisées par $pK_A > 14$ ce qui revient à dire $pK_B < 0$.

L'annexe 1 résume tout cela. Il est également judicieux d'utiliser une échelle d'acidité (figure 1) dans laquelle les couples acido-basiques sont disposés selon leur pK_a : **De façon arbitraire, les bases sont placées à gauche et les acides à droite.**

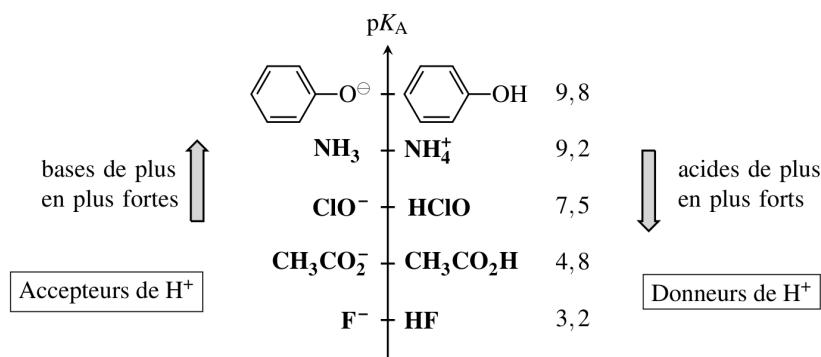


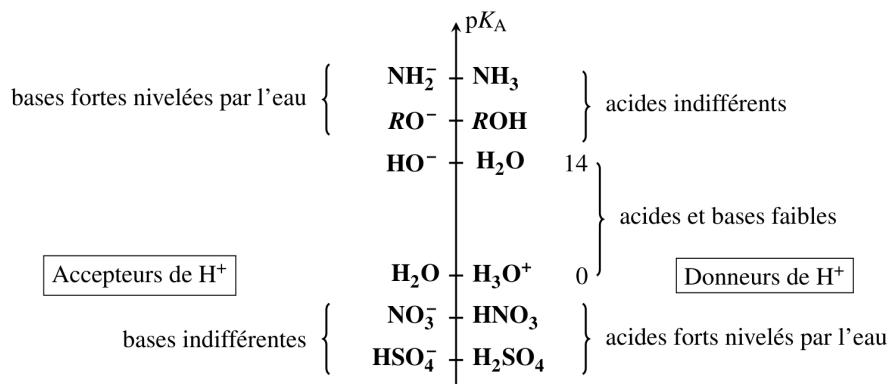
FIGURE 1 – Échelle d'acidité

2.2 Effet nivellant du solvant

⚠ À retenir

L'eau (plus généralement le solvant) possède un rôle dit *nivelant*. Tous les acides plus forts que H_3O^+ ($pK_A < 0$) se dissocient totalement et se comportent **de la même manière** (même si les pK_A sont différents) : ce sont des acides forts dans l'eau.

Ainsi, le chlorure d'hydrogène HCl , l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide nitrique HNO_3 , introduits dans l'eau, cèdent totalement leur proton : il n'est pas possible, en solution aqueuse, de distinguer leur force.



Nous renvoyons à nouveau vers l'annexe 1 qui résume cela.

3 Prévoir l'évolution et l'état final, les outils théoriques

3.1 Diagrammes de prédominance

Soit un couple acido-basique AH/A⁻. On rappelle l'expression de la constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

Le passage au cologarithme conduit à : $-\log[H_3O^+] = pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$.

⚠ À retenir

Équation de Henderson-Hasselbach

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

D'après cette relation :

- Si $pH > pK_a$: $[A^-] > [AH]$. L'espèce basique est majoritaire.
- Si $pH < pK_a$: $[AH] > [A^-]$. L'espèce acide est majoritaire.

Ceci est résumé par un diagramme de prédominance tracé en fonction du pH (voir figure 3).



FIGURE 2 – Diagramme de prédominance

Il est possible d'être plus précis : une espèce est dite *prédominante* si sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle des autres espèces, jugées alors négligeables.

L'espèce AH est ainsi prédominante (et l'ion A⁻ négligeable) dès que

$$[\text{AH}] \geq 10 [\text{A}^-].$$

L'expression :

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

conduit alors à la condition :

$$pH \leq pK_a - 1.$$

De façon symétrique, l'ion A⁻ est prédominant (et l'espèce AH négligeable) dès que

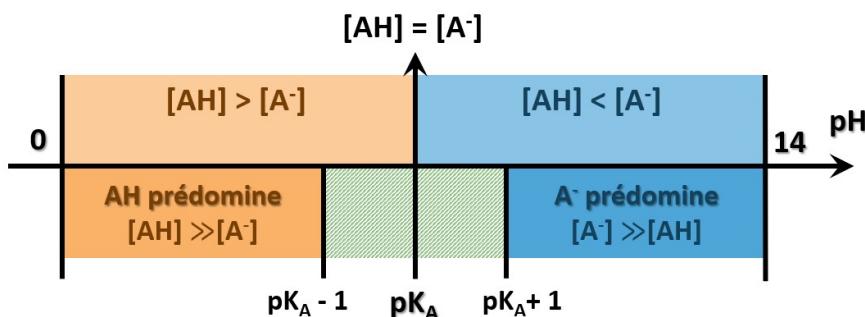
$$[\text{A}^-] \geq 10 [\text{AH}],$$

ce qui conduit, en utilisant la même relation, à :

$$pH \geq pK_a + 1.$$

Ainsi, le pK_a marque la frontière entre le domaine où l'acide est majoritaire et celui où la base est majoritaire, mais il faut s'éloigner au moins d'une unité de pK_a de la frontière pour pouvoir négliger l'un par rapport à l'autre. Les formes AH et A⁻ ne coexistent de façon appréciable que dans l'intervalle :

$$[pK_a - 1, pK_a + 1].$$



3.2 Diagramme de distribution des espèces

Considérons un couple acido-basique AH/A⁻. La quantité de matière totale sous forme AH et A⁻ est prise égale à une constante. Un diagramme de distribution des espèces a pour but de visualiser la répartition des formes AH et A⁻ en fonction du pH de la solution. Il superpose :

- une première courbe qui précise la proportion à l'équilibre en forme acide AH;
- une deuxième courbe qui précise la proportion à l'équilibre en forme basique A⁻.

La proportion à l'équilibre en forme acide AH s'écrit :

$$\alpha = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]}.$$

Avec

$$K_A = \frac{h[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \text{qui fournit} \quad [\text{AH}] = \frac{h[\text{A}^-]}{K_A}.$$

Il vient ainsi :

$$\alpha = \frac{h/K_A}{1 + h/K_A} = \frac{1}{1 + K_A/h} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}}.$$

La proportion à l'équilibre en forme basique A^- s'écrit :

$$\beta = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}}.$$

Il est possible d'écrire un programme en langage Python qui permet de tracer le diagramme de distribution des espèces (script dans le cours complet). La figure suivante indique le résultat obtenu dans le cas du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ dont le pK_a est égal à 4,8.

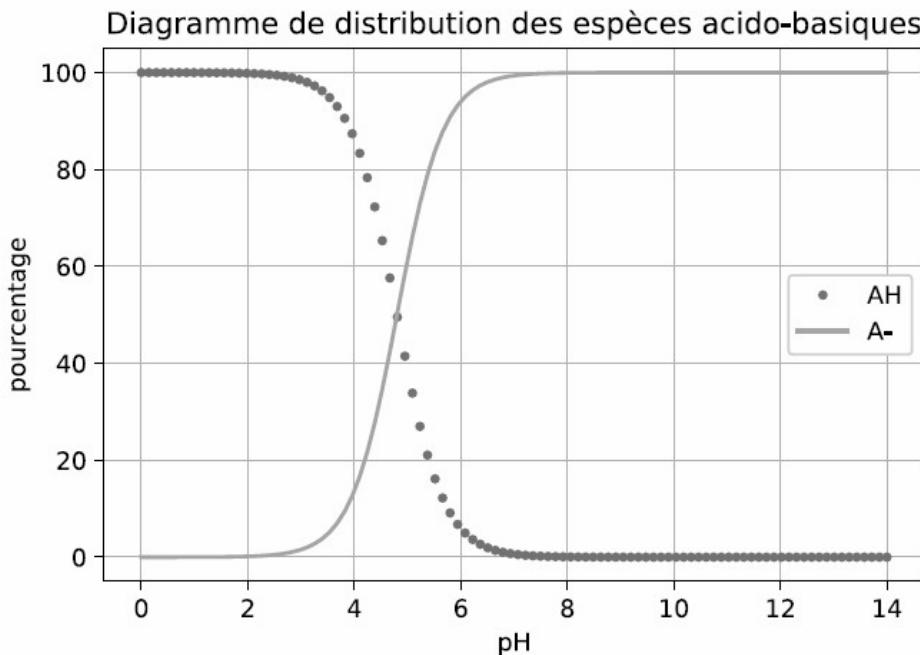


FIGURE 3 – Diagramme de distribution des espèces acido-basiques pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

On observe bien sur ce diagramme de distribution des espèces que les formes AH et A^- ne coexistent de façon appréciable que dans l'intervalle :

$$[pK_a - 1 ; pK_a + 1].$$

3.3 Utilisation des constantes d'acidité

Le transfert de proton H^+ a toujours lieu de l'acide le plus fort (le plus donneur de proton) vers la base la plus forte (la plus apte à accepter le proton).

3.3.1 Calcul d'une constante d'équilibre

Soient deux couples acido-basiques représentés sur le diagramme de la figure 4 :

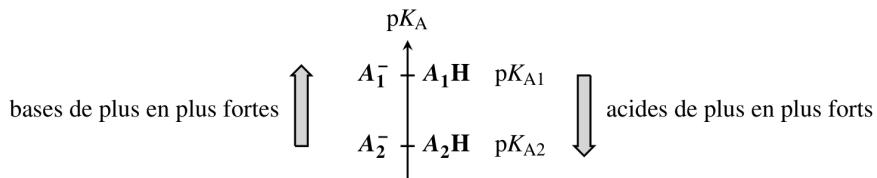
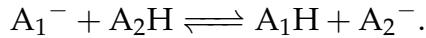


FIGURE 4 – Classement des couples acido-basiques

On mélange la base A_1^- et l'acide A_2H . L'échange de proton H^+ susceptible d'intervenir s'écrit :



Afin de juger du caractère favorable de la réaction (position de l'équilibre), calculons la constante d'équilibre associée à l'échange de proton H^+ en notant qu'il est toujours possible d'exprimer la constante d'équilibre relative à un transfert de proton H^+ à partir des constantes d'acidité K_A des couples acido-basiques engagés :

$$K_T^\circ = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_1^-][A_2H]} = \frac{[A_1H]}{[A_1^-][H_3O^+]} \cdot \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{a1} - pK_{a2})}.$$

Dans le cas où l'état initial est un mélange équimolaire d'acide A_2H et de base A_1^- , l'échange sera globalement en faveur des produits si $K_T^\circ > 1$, c'est-à-dire si le pK_a du couple engageant la base présente est supérieur au pK_a du couple engageant l'acide présent, soit ici :

$$pK_{a1} > pK_{a2}.$$

Il est possible de montrer ce résultat en étudiant l'allure des diagrammes de prédominance associés aux couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- . Traçons l'allure des diagrammes de prédominance associés aux couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- (voir figure 5).



FIGURE 5 – Diagrammes de prédominance des couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^-

Ce tracé montre qu'il existe un domaine de pH (pH compris entre pK_{a2} et pK_{a1}) où les formes A_2^- et A_1H sont toutes les deux majoritaires, et qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de pH où A_1^- et A_2H seraient majoritaires.

Ceci est la traduction géométrique du fait que la réaction d'échange de proton :



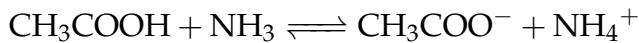
est favorisée.

Plus l'écart $pK_{a1} - pK_{a2}$ est grand, plus le domaine de stabilité du mélange $A_2^- + A_1H$ est étendu, plus la constante d'équilibre étudiée est élevée, plus la réaction (pour des conditions initiales identiques) est déplacée vers la droite.

3.3.2 Exemple d'application (à bien connaître !)

Considérons un mélange d'ammoniac NH_3 et d'acide éthanoïque CH_3COOH ; une réaction favorable est-elle possible, sachant que les pK_a des couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ valent respectivement $pK_{a1} = 4,8$ et $pK_{a2} = 9,2$?

Pour cela, calculons la valeur numérique de la constante d'équilibre K_T° associée à la réaction d'échange de proton :



$$K_T^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{4,4} \gg 1$$

(en faveur des produits, réaction supposée quantitative). Les couples acido-basiques engagés sont placés sur une échelle d'acidité (voir figure 6).

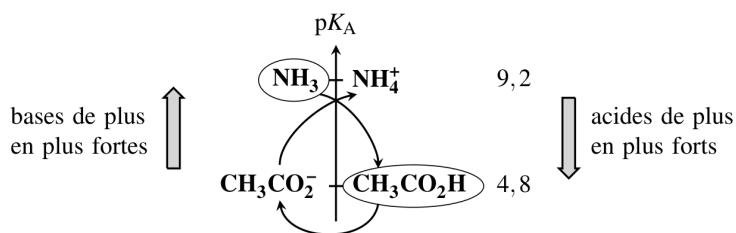


FIGURE 6 – Réaction entre l'ammoniac et l'acide acétique

Les espèces initialement introduites sont entourées (réactifs). La constante d'équilibre de la réaction de transfert de proton H^+ est supérieure à 1 car le pK_a du couple engageant la base présente est supérieur au pK_a du couple engageant l'acide présent.

Annexe 1 : Force des acides et des bases

