

# Chapitre 9 — Equilibres acido-basiques 1 : Principes généraux

## Table des matières

<b>1 Définitions préliminaires, constantes d'équilibre</b>	<b>1</b>
1.1 Acide fort ou faible, base forte ou faible . . . . .	1
1.2 Exemples à connaître absolument . . . . .	3
1.3 Couples acide/base . . . . .	4
1.4 Constantes d'équilibre . . . . .	5
1.4.1 Autoprotolyse . . . . .	5
1.4.2 Constante d'acidité . . . . .	5
1.4.3 Cas de la dissolution d'une base faible : $K_b$ et $pK_b$ . . . . .	6
1.5 $pH$ , $pOH$ . . . . .	6
<b>2 Force d'un acide ou d'une base</b>	<b>7</b>
2.1 Échelle d'acidité . . . . .	7
2.2 Effet nivellant du solvant . . . . .	9
<b>3 Prévoir l'évolution et l'état final, les outils théoriques</b>	<b>10</b>
3.1 Diagrammes de prédominance . . . . .	10
3.2 Diagramme de distribution des espèces . . . . .	12
3.3 Utilisation des constantes d'acidité . . . . .	16
3.3.1 Calcul d'une constante d'équilibre . . . . .	16
3.3.2 Exemple d'application (à bien connaître!) . . . . .	17

# Chapitre 9 — Equilibres acido-basiques 1 : Principes généraux

« L'acide chlorhydrique ( $HCl$ ) n'est pas intrinsèquement acide. Il ne devient acide qu'au contact de l'eau ou d'un autre solvant polaire. »

Eric Scerri (2022)

Le premier instrument d'analyse chimique était la langue ! Depuis l'Antiquité, on a ainsi nommé acides toute une classe de composés parce qu'ils avaient un goût aigre (en latin acidus = aigre). Le terme d' « alcali » dérive de l'arabe al-cali, cendres des plantes.

Plus tard on a cherché à comprendre pourquoi les acides pouvaient être irritants et corrosifs. Nicolas Lemery, par exemple, a développé une théorie selon laquelle les acides étaient constitués de corpuscules pointus, et les bases de particules poreuses : la neutralisation des acides par les bases trouve ainsi une explication simple.

Pour Lavoisier, un acide était une substance chimique qui contenait l'élément oxygène (oxygène = générateur d'acide).

En 1887, le chimiste suédois Svante Arrhenius postule que lorsqu'on dissous un électrolyte, il se dissocie en ions capables de se déplacer indépendamment les uns des autres. Cette théorie est très contestée, mais Arrhenius sera rejoint par les chimistes van't Hoff et Ostwald qui fonderont un courant : l'école ioniste. Une nouvelle manière d'interpréter les transformations aqueuses devient permise ... ainsi qu'une définition des acides et des bases, par Ostwald en 1903.

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

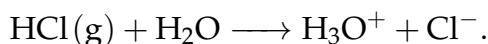
En 1923, Johannes Bronsted (1879-1947) définit un acide comme un donneur de proton et une base comme un accepteur de proton. Chaque acide a donc une base conjuguée et inversement. Universellement reconnue, cette théorie a permis une représentation d'une grande clarté des phénomènes acidobasiques en solution.

### Définition

Un acide est un **donneur de protons H<sup>+</sup>** :

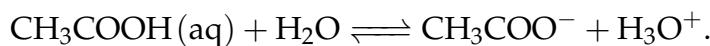
- Il est appelé *acide fort* dans un solvant donné lorsque sa dissolution dans ce solvant fournit des protons de façon totale.
- Au contraire, lorsque cette dissolution s'accompagne d'un transfert limité de protons il s'agit d'un *acide faible*.

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 :



La solution aqueuse obtenue est appelée *solution aqueuse d'acide chlorhydrique*.

Au contraire, l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH cède un proton de façon limitée (peu déplacée vers la droite) selon la réaction :



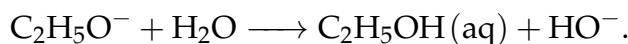
Il s'agit d'un acide faible dans l'eau ; en fin de réaction, l'entité CH<sub>3</sub>COOH(aq) est encore présente dans le milieu (en proportion variable suivant la dilution de l'acide). L'état final observé est un équilibre chimique.

### Définition

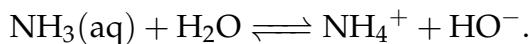
Une base est un **accepteur de protons H<sup>+</sup>** :

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

L'ion éthanolate C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> capte de façon totale les protons H<sup>+</sup> fournis par exemple par le solvant selon la réaction :



Il s'agit d'une base forte dans l'eau. Au contraire, l'ammoniac NH<sub>3</sub> conduit à une réaction de capture de proton H<sup>+</sup> limitée (peu déplacée vers la droite). La réaction s'écrit :



Il s'agit d'une base faible dans l'eau ; l'ammoniac NH<sub>3</sub> existe toujours en fin de réaction (en proportion variable en fonction de la dilution de la base) et n'a pas totalement disparu. L'état final observé est un équilibre chimique.

### Remarque

Dans un solvant donné, on peut donc définir les bases fortes de manière symétrique aux acides forts : par exemple dans l'eau, l'espèce obtenue lorsqu'on arrache  $\text{H}^+$  à  $\text{H}_2\text{O}$ , c'est-à-dire la base conjuguée de  $\text{H}_2\text{O}$  est l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ . Alors on considérera comme base forte **toute espèce chimique qui fournit des ions  $\text{HO}^-$  de manière totale lorsqu'elle est dissoute dans l'eau**.

C'est par exemple le cas de la soude caustique ( $\text{NaOH}$  solide) qui réagit avec l'eau en fournissant des ions hydroxyde de façon totale :



### Définition

- Une entité capable de céder plusieurs protons est qualifiée de *polyacide*. Ainsi, l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide ; il est capable de libérer trois protons de façon successive, en engendrant les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Une entité susceptible de capter plusieurs protons est une *polybase*. Ainsi, l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  est une polybase (dibase) ; il est capable de capter deux protons de façon successive, en engendrant les ions  $\text{HCO}_3^-$  et l'acide  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
- 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. Ces cas de figures découlent directement des exemples précédents (espèces intermédiaires dans le cas des polyacides ou polybases). Par exemple, l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  qui intervient dans les couples acido-basiques  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  (rôle basique) et  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  (rôle acide). De même, l'ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  intervient dans les couples acido-basiques  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (rôle basique) et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  (rôle acide). Enfin, l'exemple de l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  est à retenir : il intervient dans les couples acido-basiques  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  (rôle basique) et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  (rôle acide).

## 1.2 Exemples à connaître absolument

Certains acides ou certaines bases sont appelés par un nom d'usage à connaître. Il faut bien être conscient du caractère dangereux des acides et des bases fortes concentrées, aussi bien par ingestion que par contact (substances très corrosives). Ainsi :

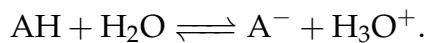
- l'acide nitrique est un composé chimique de formule  $\text{HNO}_3$ . Liquide incolore lorsqu'il est pur, il s'agit d'un acide fort généralement utilisé en solution aqueuse ;
- l'acide chlorhydrique est une solution aqueuse constituée par les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ . Il est obtenu par dissolution de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  (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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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.

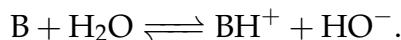
### 1.3 Couples acide/base

Toute réaction acido-basique est interprétée comme un transfert de proton  $H^+$  entre un donneur (acide) et un accepteur (base). Ainsi par action de l'eau sur un acide faible noté AH survient l'échange :



Il y a eu transfert de proton  $H^+$  de l'acide AH (donneur 1, rôle acide) vers une molécule d'eau (accepteur 2, rôle basique). Réciproquement l'échange de proton  $H^+$  peut être envisagé entre l'anion  $A^-$  et l'ion  $H_3O^+$  : il y a alors transfert de proton  $H^+$  de l'ion  $H_3O^+$  (donneur 2, rôle acide) vers l'anion  $A^-$  (accepteur 1, rôle basique).

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



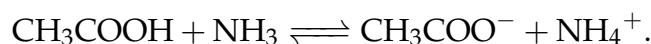
Il y a eu transfert de proton d'une molécule d'eau (donneur 1, rôle acide) vers la substance B (accepteur 2, rôle basique). Réciproquement, l'échange de proton peut être envisagé entre le composé  $BH^+$  et l'ion  $HO^-$  : il y a eu transfert de proton du composé  $BH^+$  (donneur 2, rôle acide) vers l'ion  $HO^-$  (accepteur 1, rôle basique).

#### 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.

Lors de la première réaction envisagée (action de l'acide AH sur l'eau) les couples acido-basiques engagés sont  $AH/A^-$  et  $H_3O^+/H_2O$ . La deuxième réaction (action de la base B sur l'eau) engage les couples  $BH^+/B$  et  $H_2O/HO^-$ .

À titre d'exemple, envisageons la réaction acido-basique :



Les couples acido-basiques engagés sont  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . L'échange de proton a lieu entre le donneur du premier couple et l'accepteur du deuxième couple. De même, dans la réaction :



les couples acido-basiques engagés sont  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ .

## 1.4 Constantes d'équilibre

### 1.4.1 Autoprotolyse

L'eau étant un ampholyte, une solution aqueuse est toujours le siège d'un équilibre chimique appelé **équilibre d'autoprotolyse** de l'eau, de constante d'équilibre  $K_e$  :

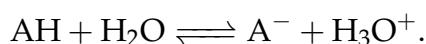


en omettant  $c^\circ$ , en exprimant les concentrations en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (on rappelle que l'activité de l'eau, ici solvant, vaut 1). Cette expression est valable pour des solutions aqueuses peu concentrées (qui seront implicitement les seules étudiées). Cette égalité est toujours vérifiée en solution aqueuse, la constante d'équilibre  $K_e$  est appelée *produit ionique de l'eau* et a pour valeur  $10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$  ( $K_e$  étant une constante d'équilibre, sa valeur dépend de la température).

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<sup>-</sup> et s'écrit :

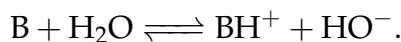
$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

en omettant une nouvelle fois  $c^\circ$ . Cela revient dans les applications numériques à exprimer les concentrations des espèces en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La valeur de la constante d'équilibre  $K_A$ , pour un couple donné, ne dépend que de la température. On utilise souvent le cologarithme décimal de  $K_A$  : il s'agit du  $pK_a$  défini par :

$$pK_a = -\log K_A.$$

### 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 :



La constante d'équilibre est notée  $K_B$  : constante de basicité du couple  $\text{BH}^+/\text{B}$  et s'écrit :

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

en omettant une nouvelle fois  $c^\circ$ . La valeur de  $pK_b$  est définie par :

$$pK_b = -\log K_B.$$

Pour un même couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ , les constantes d'équilibre  $K_A$  et  $K_B$  ne sont pas indépendantes :

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

Ainsi, par passage au cologarithme décimal, une relation utile apparaît entre le  $pK_a$  et le  $pK_b$  d'un même couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  :

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

## 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ . 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 :

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

### Remarque

**Avec combien de chiffres significatifs exprimer le pH?** Une variation de 0,1 unité de pH correspond à un écart de 26 % sur la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , une variation de 0,01 unité de pH correspond à un écart de 2,3 % sur la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Il est donc préférable d'exprimer un pH avec 2 décimales.

Le  $pOH$  d'une solution est défini par :

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

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

$$pOH = -\log [HO^-].$$

### ⚠ 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 :

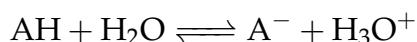
$$0 < pH < 14 \quad \text{et} \quad 0 < pOH < 14$$

Notons que les concentrations  $[H_3O^+]$  et  $[HO^-]$  sont des grandeurs abondamment rencontrées en chimie des solutions. Traditionnellement, la notation  $h$  correspond à la concentration  $[H_3O^+]$  et la notation  $\omega$  correspond à la concentration  $[HO^-]$ . Ces notations seront désormais utilisées.

## 2 Force d'un acide ou d'une base

### 2.1 Échelle d'acidité

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement son proton  $H^+$  (le cas extrême étant l'acide fort qui cède quantitativement son proton  $H^+$ ). Ainsi l'équilibre de dissociation :



est d'autant plus déplacé dans le sens direct (sens gauche → droite) que l'acide est fort.

La force de l'acide peut être mesurée en considérant la valeur de la constante d'acidité  $K_A(AH/A^-)$  : plus l'acide AH est fort, plus l'équilibre de dissociation est déplacé dans le sens direct et plus la constante d'équilibre  $K_A$  est élevée (plus  $pK_a$  est faible).

**⚠ À retenir**

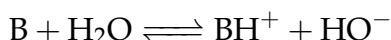
Plus le  $pK_A$  est faible ( $K_A$  élevé), plus l'acide AH du couple correspondant est fort.

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

Couple acide / base	$pK_a$
$\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$	-7
$\text{HCl}/\text{Cl}^-$	-3
$\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$	-1
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,8
$\text{HClO}/\text{ClO}^-$	8
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,2
$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	14
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$\approx 16$
$\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$	$\approx 38$
$\text{CH}_4/\text{CH}_3^-$	$\approx 50$

Dans le tableau 1 on voit que les acides  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$  sont plus forts que  $\text{H}_3\text{O}^+$ . 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  $\text{H}^+$ . 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.

La force de la base peut être mesurée en considérant la valeur de la constante de basicité  $K_B(\text{BH}^+/\text{B})$  : plus la base B est forte, plus l'équilibre de protonation est déplacé dans le sens direct et plus la constante d'équilibre  $K_B$  est élevée (plus  $pK_b$  est faible). Le  $pK_a$  du couple  $\text{BH}^+/\text{B}$  est utilisé : plus le  $pK_a$  est élevé, plus la base est forte (rappelons simplement qu'à 25 °C,  $pK_a = 14 - pK_b$ ).

**⚠ 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  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  (éthanolate),  $\text{NH}_2^-$  (amidure) et  $\text{CH}_3^-$  sont plus fortes que  $\text{HO}^-$ . 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.**

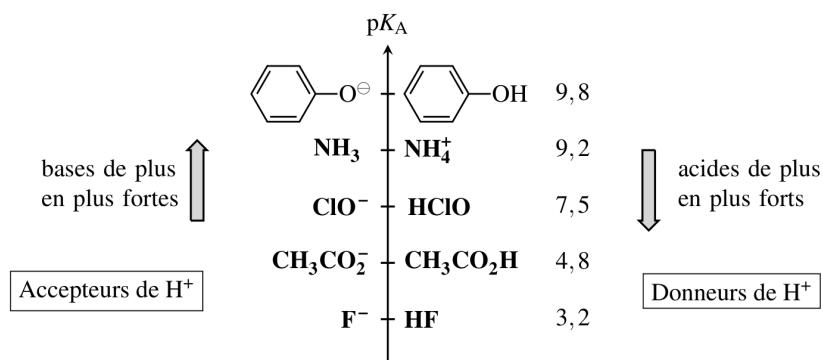
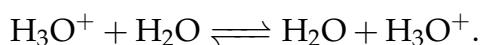


FIGURE 1 – Échelle d'acidité

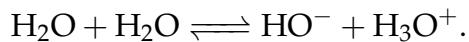
## 2.2 Effet nivellant du solvant

L'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau. La constante d'acidité  $K_A$  associée au couple  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  correspond à l'équilibre :



Ainsi  $K_A = 1$ , et le  $pK_a$  relatif au couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  est égal à 0.

L'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  est la base la plus forte qui existe dans l'eau. La constante d'acidité  $K_A$  associée au couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  correspond à :



Ainsi  $K_A = 10^{-14}$  et le  $pK_a$  relatif au couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  est égal à 14 (le  $pK_b$  correspondant vaut 0).

## À retenir

L'eau (plus généralement le solvant) possède un rôle dit *nivelant*. Tous les acides plus forts que  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $pK_A < 0$ ) 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.

De façon symétrique, les bases fortes dans l'eau ( $pK_b > 14$ ) réagissent totalement avec l'eau (en captant un proton  $H^+$ ). Ainsi, les ions amidure  $NH_2^-$  ou les ions alcoolate  $RO^-$ , introduits dans l'eau, captent totalement un proton : il est impossible de distinguer leur force en solution aqueuse.

L'échelle des couples acido-basiques dont le  $pK_a$  est expérimentalement mesurable dans l'eau est comprise entre 0 et 14 (voir figure 2).

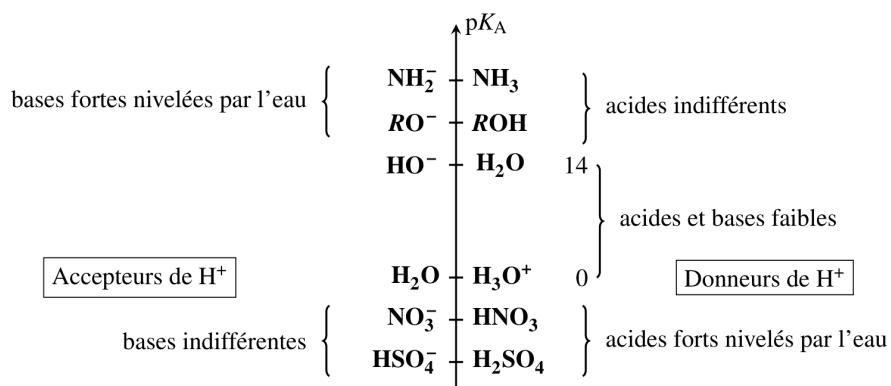


FIGURE 2 – Échelle des couples acido-basiques

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 3 – 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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> est prédominant (et l'espèce AH négligeable) dès que

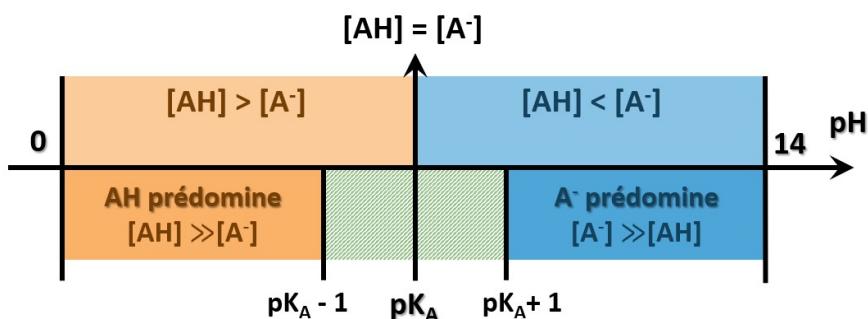
$$[\text{A}^-] \geq 10 [\text{AH}],$$

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<sup>-</sup> ne coexistent de façon appréciable que dans l'intervalle :

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

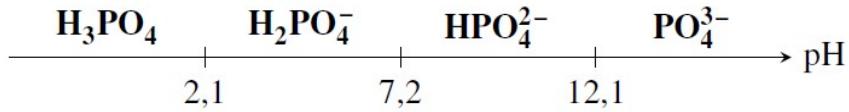


### Classique à maîtriser

#### Tracé d'un diagramme de prédominance

Tracer le diagramme de prédominance en espèces acido-basiques dérivées de l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cet acide est un triacide dont les  $pK_a$  relatifs aux couples H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> valent respectivement 2,1; 7,2 et 12,1.

**Corrigé** Il suffit de superposer les diagrammes de prédominance correspondant aux trois couples acido-basiques. Le résultat obtenu est le suivant :



### 3.2 Diagramme de distribution des espèces

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

- une première courbe qui précise la proportion à l'équilibre en forme acide  $\text{AH}$ ;
- une deuxième courbe qui précise la proportion à l'équilibre en forme basique  $\text{A}^-$ .

La proportion à l'équilibre en forme acide  $\text{AH}$  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 :

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

La proportion à l'équilibre en forme basique  $\text{A}^-$  s'écrit :

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

Il est possible d'écrire un programme en langage Python qui permet de tracer le diagramme de distribution des espèces, après avoir entré la valeur du  $pK_a$  du couple étudié :

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4 # Entrée de la valeur du pKa
5 pKa = float(input("Quelle est la valeur du pKa du couple étudié ?"))
6
7 # Définition des fonctions alpha(pH) et beta(pH) en multipliant par 100
8 # pour obtenir un pourcentage
9 def alpha(pH):
10     return 100 / (1 + 10**((pH - pKa)))
11

```

```

12     def beta(pH):
13         return 100 / (1 + 10** (pKa - pH))
14
15     # Tracé des courbes
16     pH = np.linspace(0, 14, 100)
17     plt.plot(pH, alpha(pH), '.', label="AH")
18     plt.plot(pH, beta(pH), '-', label="A-")
19
20     # Indication des grandeurs portées sur les axes
21     plt.xlabel("pH")
22     plt.ylabel("pourcentage")
23     plt.legend()
24     plt.title("Diagramme de distribution des espèces acido-basiques")
25     plt.grid()
26     plt.show()

```

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.

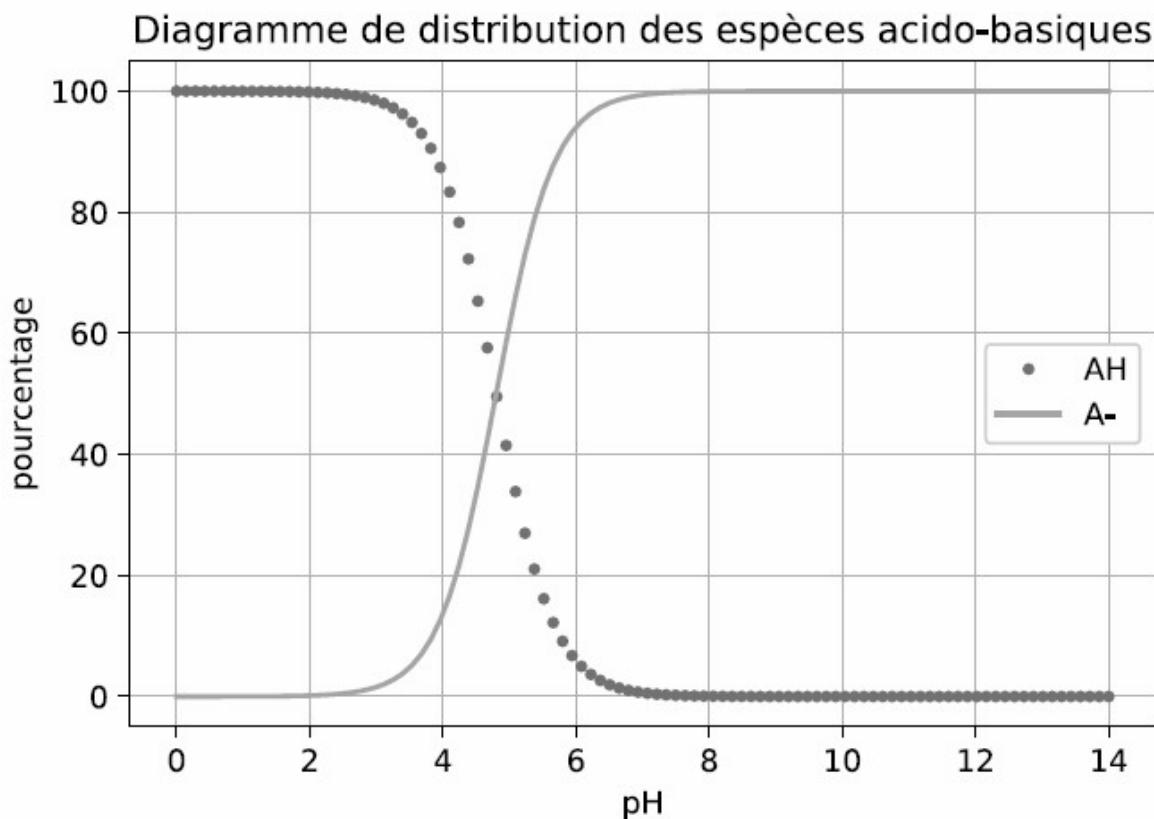


FIGURE 4 – Diagramme de distribution des espèces acido-basiques pour le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

On observe bien sur ce diagramme de distribution des espèces que les formes AH et  $\text{A}^-$  ne

coexistent de façon appréciable que dans l'intervalle :

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

### Classique à maîtriser

#### Diagramme de distribution de la glycine

On s'intéresse aux formes possibles en solution aqueuse pour un acide aminé, la glycine, de formule  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  notée AH. La forme AH intervient dans deux couples acido-basiques : le couple  $\text{AH}_2^+/\text{AH}$  de  $pK_{a1}$  égal à  $pK_{a1} = 2,4$  et le couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  de  $pK_{a2}$  égal à  $pK_{a2} = 9,6$ .

Proposer un programme Python permettant de tracer le diagramme de distribution des espèces issues de la glycine.

**Corrigé** Il faut réaliser une analyse chimique de la situation avant d'écrire et d'exécuter le programme Python. En adaptant le raisonnement proposé dans le cas du diagramme de distribution précédent, on exprime la proportion de chaque forme en fonction du  $pH$ .

Ainsi, l'expression des constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  conduisent à :

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} = 10^{pH-pK_{a1}} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{pH-pK_{a2}}.$$

On en déduit :

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}_2^+]} = 10^{2pH-pK_{a1}-pK_{a2}}.$$

Les proportions en formes  $\text{AH}_2^+$ , AH et  $\text{A}^-$  sont données par :

$$\alpha = \frac{[\text{AH}_2^+]}{[\text{AH}_2^+] + [\text{AH}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + 10^{(pH-pK_{a1})} + 10^{(2pH-pK_{a1}-pK_{a2})}}$$

$$\beta = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+] + [\text{AH}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_{a1}-pH)} + 10^{(pH-pK_{a2})}}$$

$$\gamma = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}_2^+] + [\text{AH}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_{a2}-pH)} + 10^{(pK_{a1}+pK_{a2}-2pH)}}.$$

Il suffit alors de compléter le programme précédent sous la forme suivante :

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3
4 # Entrée de la valeur des pKa.
5 pKa1 = 2.4
6 pKa2 = 9.6
7
```

```

8  # Définition des fonctions alpha(pH), beta(pH) et gamma(pH),
9  # en multipliant par 100 pour avoir un pourcentage.
10 def alpha(pH):
11     return 100 / (1 + 10**(pH - pKa1) + 10**((2 * pH - pKa1 - pKa2)))
12
13 def beta(pH):
14     return 100 / (1 + 10**((pKa1 - pH) + 10**((pH - pKa2)))
15
16 def gamma(pH):
17     return 100 / (1 + 10**((pKa2 - pH) + 10**((pKa2 + pKa1 - 2 * pH)))
18 # Tracé des courbes.
19 pH = np.linspace(0, 14, 100)
20 plt.plot(pH, alpha(pH), '.', label="(AH2)+")
21 plt.plot(pH, beta(pH), '—', label="AH")
22 plt.plot(pH, gamma(pH), '---', label="A-")
23
24 # Indication des grandeurs portées sur les axes.
25 plt.xlabel("pH")
26 plt.ylabel("pourcentage")
27 plt.legend()
28 plt.title("Diagramme de distribution des espèces acido-basiques")
29 plt.grid()
30 plt.show()

```

On obtient le graphe suivant :

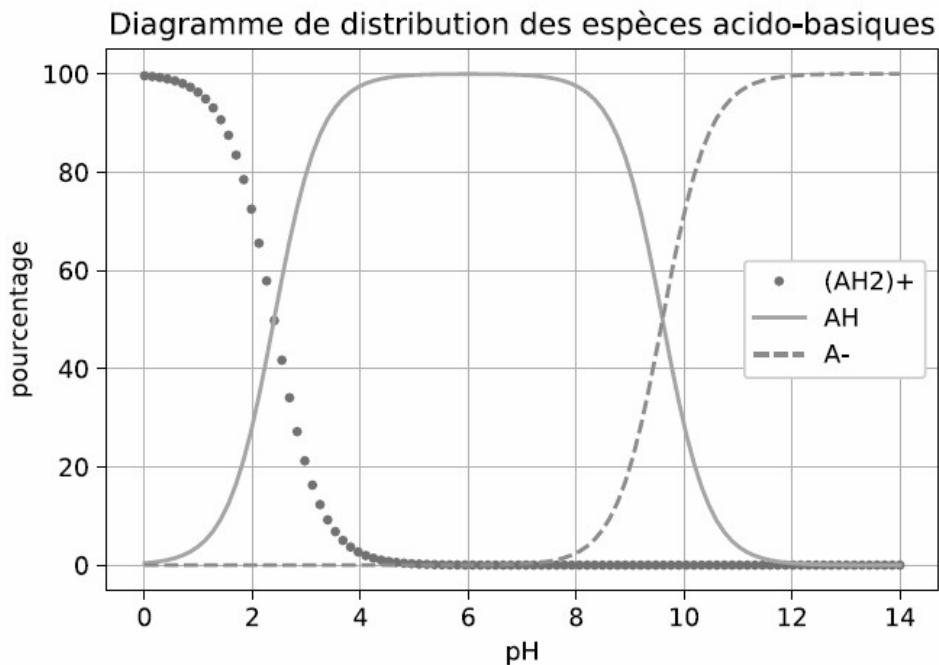


FIGURE 5 – Diagramme de distribution des espèces acido-basiques pour la glycine

### 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 6 :

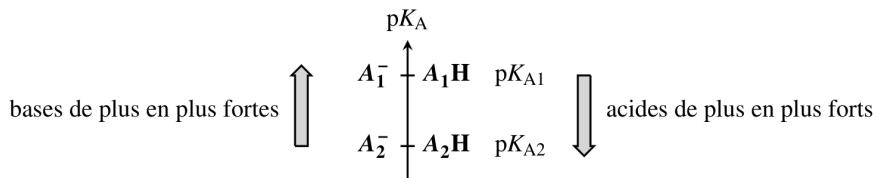
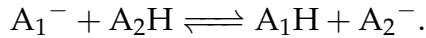


FIGURE 6 – Classement des couples acido-basiques

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 7).



FIGURE 7 – 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 :



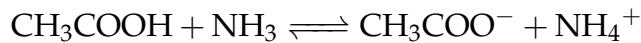
est favorisée.

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  $\text{NH}_3$  et d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 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  $K_T^\circ$  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 8).

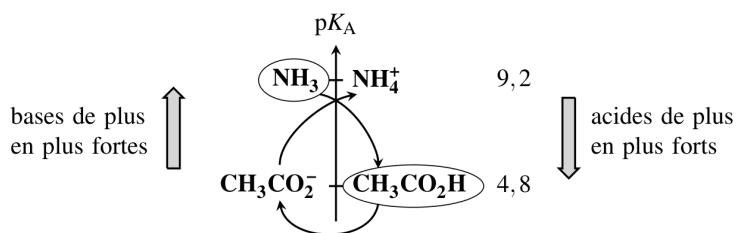


FIGURE 8 – Réaction entre l'ammoniac et l'acide acétique

Les espèces initialement introduites sont entourées (réactifs). La constante d'équilibre de la réaction de transfert de proton  $\text{H}^+$  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

