

EQUILIBRE ACIDO BASIQUE

Nous avons vu dans le chapitre précédent que lorsqu'une transformation chimique entre deux réactifs n'est pas totale, elle conduit à un état final appelé état d'équilibre.

On associe à toute transformation chimique limitée mettant en jeu les espèces chimiques A, B, C et D susceptibles de conduire à l'équilibre chimique: $a A + b B = c C + d D$, le quotient de réaction Q_r associé à l'équation de cette réaction défini, pour un état quelconque du système, qu'il soit en équilibre ou hors d'équilibre, par la relation suivante:

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Pour des solutions diluées, [A], [B], [C] et [D] sont égales aux concentrations molaires en mol.L⁻¹.

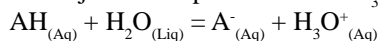
On note $Q_{r,Eq}$ le quotient de réaction dans l'état d'équilibre, valeur particulière que l'on note K. On a la relation:

$$K = Q_{r,Eq} = \frac{[C]_{Eq}^c \times [D]_{Eq}^d}{[A]_{Eq}^a \times [B]_{Eq}^b}$$

Parmi toutes les réactions chimiques qui aboutissent à un équilibre, on a les réactions acido-basiques mettant en jeu les couples AH / A⁻ et H₃O⁺ / H₂O

1. EQUILIBRE ACIDO-BASIQUE DANS L'EAU.

L'équilibre acido-basique mettant en jeu les couples AH / A⁻ et H₃O⁺ / H₂O a pour équation:

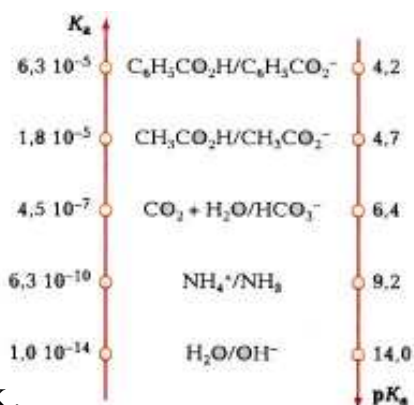


La constante associée à cette équation est notée K_a. Elle s'exprime en fonction des concentrations molaires des espèces à l'état final:

$$K_a = \frac{[A^{-}]_f \times [H_3O^{+}]_f}{[AH]_f}$$

K_a est appelée constante d'acidité à l'équation de réaction écrite précédemment.

Le pK_a, caractéristique du couple acido-basique AH / A⁻, est défini par la relation: $pK_a = -\log_{10} K_a$.



2. AUTOPROTOLYSE DE L'EAU.

Il est extrêmement difficile de disposer d'eau pure. Les eaux distillées ou déminéralisées, disponibles au laboratoire ou dans le commerce, contiennent des ions ou des gaz dissous à l'état de traces.

Des laboratoires spécialisés ont pu préparer de l'eau pure, constater son caractère très légèrement conducteur et mesurer son pH.

A 25°C, le pH de l'eau pure est égal à 7,0. L'eau pure contient donc des ions oxonium H₃O⁺ en concentration telle que $[H_3O^{+}]_{Aq} = 10^{-pH} = 10^{-7} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

La présence dans l'eau d'ions oxonium résulte de l'ionisation partielle de l'eau. Il a été établi en classe de première S que l'eau participe à deux couples acido/basique:

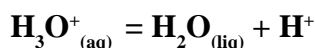
ATTENTION.

Il ne faut pas confondre le proton H⁺ transféré dans la théorie de Brønsted et les ions H⁺_(aq) rencontrés dans les chapitres précédents. Le proton H⁺ dont le transfert est envisagé dans le modèle de la réaction acido-basique n'est pas solvaté. Il passe directement de l'acide à la base.

L'eau est l'acide du couple H₂O / HO⁻_(aq) dont l'équation s'écrit:



L'eau est également la base du couple H₃O⁺_(aq) / H₂O. dont l'équation s'écrit:

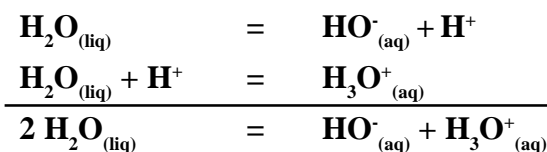


L'eau qui peut être acide ou base est un **ampholyte**, c'est-à-dire qu'elle se comporte:

- comme un acide lorsqu'on fait réagir sur elle une base;
- et comme une base si on lui oppose un acide.

On dit aussi que c'est une espèce **amphotère** (adjectif).

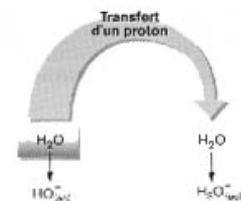
L'eau participe donc à un équilibre chimique appelé autoprotolyse dont l'équation chimique s'écrit:



L'autoprotolyse de l'eau est caractérisée par une constante d'équilibre $K_e = [H_3O^{+}]_{Eq} [HO^{-}]_{Eq}$

De plus on a les concentrations en ions H₃O⁺ et HO⁻ qui sont identiques, de sorte que $[H_3O^{+}]_{Eq} = [HO^{-}]_{Eq} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

On en déduit: $K_e = [H_3O^{+}]_{Eq} [HO^{-}]_{Eq} = (1,0 \times 10^{-7})^2 = 1,0 \times 10^{-14}$.



La constante d'équilibre K_e , associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau, est appelée produit ionique de l'eau et a pour valeur:

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Eq}} [\text{HO}^-]_{\text{Eq}}$$

Cette relation est vérifiée pour toutes les solutions aqueuses. On a indiqué que la constante d'équilibre ne dépend que de la température. Dans le cas de l'eau, on retiendra la valeur particulière à 25°C $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

3. pH DES SOLUTIONS AQUEUSES.

On rappelle que le pH est défini par la relation: $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Eq}}$

Le produit ionique de l'eau s'exprime par la relation: $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Eq}} [\text{HO}^-]_{\text{Eq}}$

$$\text{On en déduit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Eq}} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{Eq}}}$$

$$\text{On obtient donc } \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Eq}} = -\log_{10} \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{Eq}}} = -\log_{10} K_e + \log_{10} [\text{HO}^-]_{\text{Eq}} = \text{p}K_e + \log_{10} [\text{HO}^-]_{\text{Eq}}$$

Connaissant la valeur de la concentration molaire en ions oxonium ou bien celle en ions hydroxyde d'une solution aqueuse, on peut déterminer le pH de la solution (et inversement).

Selon la valeur du pH, les solutions aqueuses présentent un caractère acide, basique ou neutre.

- Dans une solution neutre, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{Eq}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $\text{pH} = 7,0$.
- Dans une solution acide, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Eq}} > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_{\text{Eq}} < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $\text{pH} < 7,0$.
- Dans une solution basique, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Eq}} < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_{\text{Eq}} > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $\text{pH} > 7,0$.



Mathématiques.

$$\log (a \times b) = \log a + \log b$$

$$\log (a/b) = \log a - \log b$$

$$\log (10^a) = a$$

$$10^{\log a} = a$$

En chimie, l'opposé du logarithme décimal est souvent noté «p». Par exemple $\text{p}x = -\log x$

4. DOMAINES DE PREDOMINANCE.

On a la relation: $K_a = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f}$ ce qui nous permet d'en déduire: $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = K_a \times \frac{[\text{AH}]_f}{[\text{A}^-]_f}$

Soit $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]_f = -\log_{10} K_a - \log_{10} \frac{[\text{AH}]_f}{[\text{A}^-]_f} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f}$

On a donc la relation: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f}$. Cette relation, caractéristique d'un couple acide/base, conduit à définir trois cas:

● Si $\text{pH} = \text{p}K_a$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} = 0$ soit $\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} = 1$ soit $[\text{A}^-]_f = [\text{AH}]_f$

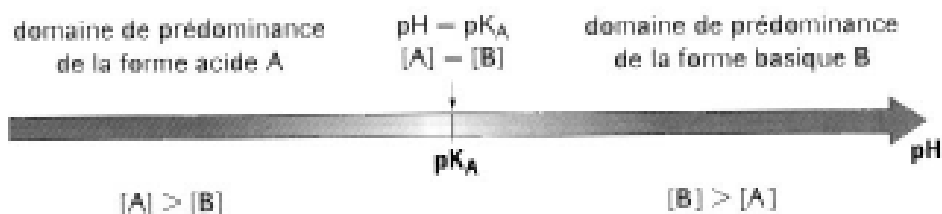
Les deux espèces AH et A^- ont des concentrations molaires finales identiques.

● Si $\text{pH} > \text{p}K_a$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} > 0$ soit $\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} > 1$ soit $[\text{A}^-]_f > [\text{AH}]_f$

La forme basique A^- prédomine dans la solution.

● Si $\text{pH} < \text{p}K_a$, alors $\log_{10} \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} < 0$ soit $\frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{AH}]_f} < 1$ soit $[\text{A}^-]_f < [\text{AH}]_f$

La forme acide AH prédomine dans la solution.



5. APPLICATION AUX INDICATEURS COLORES DE pH.

Le Tp a permis de mettre en évidence le changement de couleur d'un indicateur coloré de pH, le bleu de bromothymol.

De manière plus générale, les indicateurs colorés de pH sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. Notons HInd et Ind⁻ les espèces acides et basique d'un indicateur coloré.

En solution aqueuse, le couple HInd / Ind⁻, de constante d'acidité K_a, est en équilibre: $\text{HInd}_{(Aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ind}^{-}_{(Aq)} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(Aq)}$

La teinte de l'indicateur dépend de l'espèce qui prédomine et donc du pH de la solution. Pour le couple HInd / Ind⁻, comme pour tout couple acide / base, on peut écrire:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \frac{[\text{Ind}^{-}]_f}{[\text{HInd}]_f}$$

Cette relation conduit à définir deux cas:

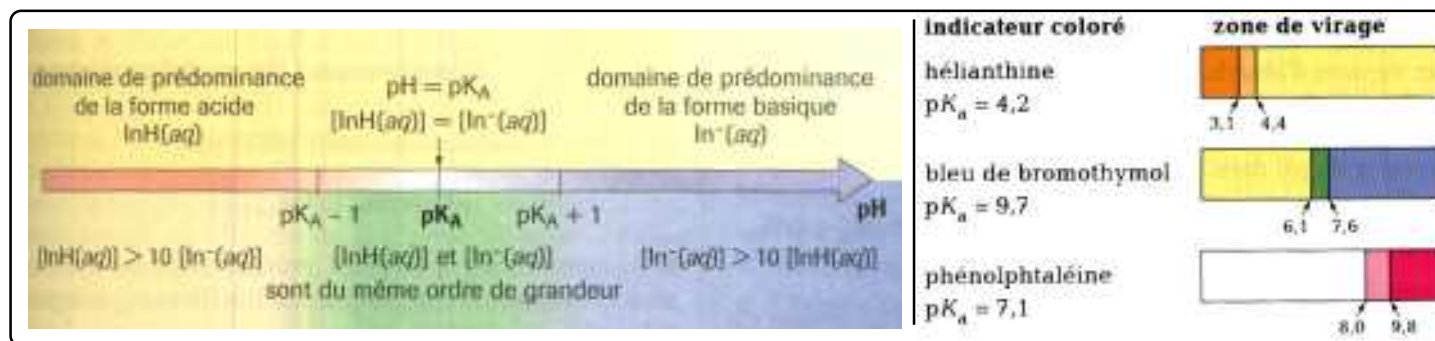
- Si la teinte de l'acide prédomine, $\frac{[\text{HInd}]_f}{[\text{Ind}^{-}]_f} > 10$ soit $\frac{[\text{Ind}^{-}]_f}{[\text{HInd}]_f} < 0,1$ soit $\log_{10} \frac{[\text{Ind}^{-}]_f}{[\text{HInd}]_f} < -1$ et $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$

Pour $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$, l'indicateur coloré a sa teinte acide.

- Si la teinte de la base prédomine, $\frac{[\text{Ind}^{-}]_f}{[\text{HInd}]_f} > 10$ soit $\log_{10} \frac{[\text{Ind}^{-}]_f}{[\text{HInd}]_f} > 1$ et $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$

Pour $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$, l'indicateur coloré a sa teinte basique.

- Dans la zone de pH comprise entre $\text{pK}_a - 1$ et $\text{pK}_a + 1$, l'indicateur prend sa teinte sensible, résultat de la superposition de ses teintes acide et basique. Cette zone est appelée zone de virage de l'indicateur.



Remarque.

Les indicateurs colorés, c'est-à-dire les couples acide/base dont les espèces conjuguées présentent deux teintes différentes, ont un rôle important dans la chimie analytique, notamment dans les dosages. Nous reviendrons sur cette importance dans le prochain chapitre.

6. COMPORTEMENT DE DIFFERENTS ACIDES EN SOLUTION.

En solution aqueuse, différents acides de concentrations initiales identiques ne se comportent pas de la même façon (voir Tp X 5 paragraphe 3): dans l'état d'équilibre, le taux d'avancement final est différent selon l'acide étudié. Les acides sont donc plus ou moins dissociés.

On retiendra, pour des solutions acides de mêmes concentrations apportées:

- le pH est d'autant plus faible (donc proche de 0 et éloigné de 7);
- le taux d'avancement τ est d'autant plus élevé (donc l'acide est fortement dissocié, la réaction se rapproche d'une réaction totale);
- l'acide est d'autant plus dissocié ou plus déprotoné

que la constante d'acidité K_a du couple mis en jeu est grande, et donc que le pK_a est faible.

Remarque 1.

Certains acides comme l'acide chlorhydrique HCl, l'acide nitrique HNO₃, sont totalement dissociés dans l'eau; le taux d'avancement final de leur réaction avec l'eau vaut 1.

Ces acides, dont la dissociation est quasiment totale dans l'eau, sont qualifiés d'acides forts.

Par opposition, tous les acides qui ne sont pas totalement dissociés dans l'eau sont qualifiés d'acides faibles.

Remarque 2.

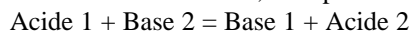
Ce qui est vrai pour des solutions aqueuses d'acide est aussi vrai pour des solutions aqueuses de bases de mêmes concentrations apportées:

- le pH est d'autant plus élevé (donc éloigné de 7 et proche de 14);
- le taux d'avancement τ est d'autant plus élevé (donc la base est fortement dissociée, la réaction se rapproche d'une réaction totale);
- la base est d'autant plus protonée

que la constante d'acidité K_a du couple mis en jeu est faible, et donc que le pK_a est grand.

7. CONSTANTE D'EQUILIBRE D'UNE REACTION ACIDO BASIQUE.

Lors du mélange d'une solution d'Acide 1 avec une solution de Base 2, il se produit la réaction d'équation:

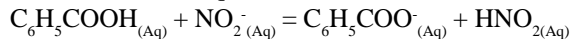


de constante d'équilibre

$$K = \frac{[\text{Base 1}] \times [\text{Acide 2}]}{[\text{Acide 1}] \times [\text{Base 2}]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

Exemple 1.

On considère la réaction acido-basique entre l'acide benzoïque en solution et l'ion nitrite en solution, l'équation:



La constante d'équilibre K associée à cette réaction s'écrit:

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \times [\text{HNO}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \times [\text{NO}_2^-]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HNO}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \times [\text{NO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \times \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

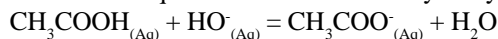
En reconnaissant dans cette expression les constantes d'acidité Ka1 et Ka2 des couples C₆H₅COOH/C₆H₅COO⁻] et HNO₂/NO₂⁻, il est possible d'écrire:

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-pKa1}}{10^{-pKa2}} = 10^{(pKa2 - pKa1)} = 10^{(3,3 - 4,2)} = 10^{-0,9} = 0,13 \lll 1$$

De ce résultat, on en déduit que la réaction n'est pas totale et qu'il y a bien un équilibre dynamique entre les réactifs et les produits.

Exemple 2.

On considère la réaction acido-basique entre l'acide acétique en solution et l'ion hydroxyde en solution, l'équation:



La constante d'équilibre K associée à cette réaction s'écrit:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{HO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{1}{[\text{HO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En reconnaissant dans cette expression la constante d'acidité Ka1 du couple CH₃COOH/CH₃COO⁻] et le produit ionique de l'eau, il est possible d'écrire:

$$K = \frac{K_{a1}}{K_e} = \frac{10^{-pKa1}}{10^{-pK_e}} = 10^{(pK_e - pKa1)} = 10^{(14,0 - 4,2)} = 1,6 \times 10^9 \gggg 1$$

De ce résultat, on en déduit que la réaction est totale et que l'équation de la réaction doit s'écrire:

