

# CHAPITRE .III.Equilibre acido-basique

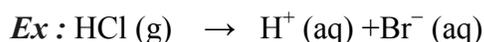
## Introduction

La chimie des acides et des bases est importante aussi bien chez les organismes vivants où le pH physiologique est contrôlé que dans l'industrie où les acides/bases jouent le rôle de catalyseurs ou de réactifs dans de nombreuses réactions. Généralement, les acides sont reconnus comme substances aigres, piquantes tel le vinaigre, une solution diluée d'acide acétique ou l'acide citrique responsable du goût aigre du citron. Par contre, les bases parfois dites alcalis sont caractérisées par leur goût amer, on peut les retrouver dans les produits de nettoyage (l'ammoniac) ou dans les médicaments sous la désignation d'antiacides.

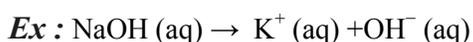
## I. Définition

### • Selon d'Arrhenius (1880)

**Un acide** est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions  $H^+$ .



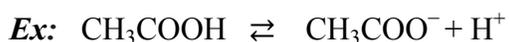
**Une base** est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions hydroxyde  $OH^-$ .



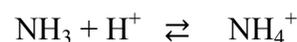
### • Selon Brønsted-Lowry (1923)

**Un acide** est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de libérer (céder) un ou plusieurs protons  $H^+$ , ce qui résume l'équation :  $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ .  $AH$  : donneur de proton et  $A^-$  : accepteur de proton

**Une base** est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de capter (fixer) un ou plusieurs protons  $H^+$ , ce qui résume l'équation :  $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$ .



acide                      base conjuguée



base                      acide conjuguée

( $CH_3COOH/CH_3COO^-$ ) et ( $NH_4^+/NH_3$ ) sont deux couples acide-base.

**Les couples acide-base sont obtenus en ajoutant (en ajoutant) un ion  $H^+$  à la base (à l'acide).**

De cette définition, il en résulte qu'une réaction acido-base est une réaction de transfert de proton  $H^+$  d'un acide à une base.

### • Selon Lewis :

**Un acide** de Lewis est une substance qui possède une lacune électronique (c-à-d un déficit électronique).

*Ex* : les métaux de transition ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ....), sels métalliques ( $AlCl_3$ ,  $FeBr_3$ ....).

**Une base** est une substance (espèce) possédant un doublet électronique.

*Ex* : les amines et ses dérivés ( $R-NH_2$ ), les imines ( $-C=N-$ ),.....

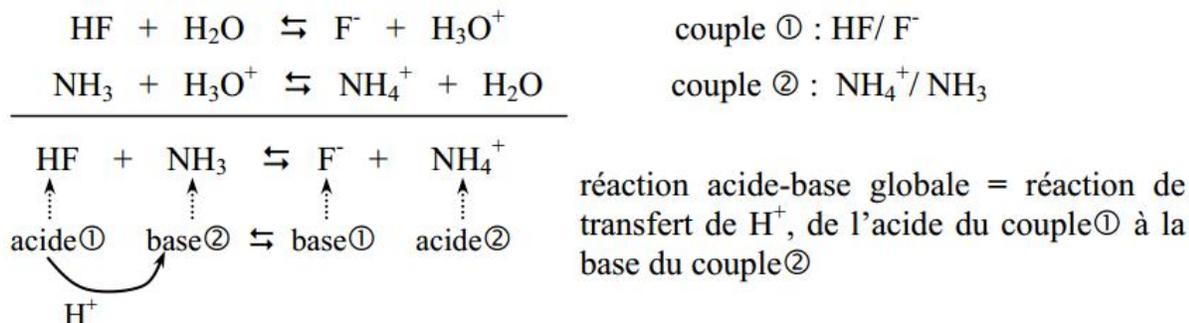
## II. Réaction acide-base

Les réactions acide-base sont des réactions chimiques qui s'effectuent par échange protonique entre l'acide d'un couple ① et la base d'un autre couple ②. Ainsi, une réaction acido-basique fait intervenir des couples acide/base de demi-réaction acide-base. Il faut retenir qu'à :

- tout acide AH est associé une base conjuguée  $A^- \Rightarrow$  couple :  $AH/A^-$
- toute base B est associée un acide conjugué  $BH^+ \Rightarrow$  couple :  $BH^+/B$

*Par convention, on indique toujours la forme acide en premier, c'est-à-dire dans l'ordre acide/base.*

Exemples :

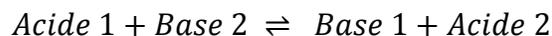


Généralisation:

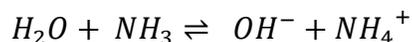
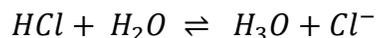
Comportement des acides dans l'eau	Comportement des bases dans l'eau
$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ ou $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ ou $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$

## III. Conséquences de la définition de BRONSTED

a) **Couple acide-base conjugués** : Un acide réagit toujours avec une base selon le schéma :



Exemples :



A chaque acide correspond une base conjuguée (acide qui a perdu un proton) et vice-versa, à chaque base correspond un acide conjugué. Il y a donc formation de couples acide / base conjuguée (couples acido-basiques).

**Quelques exemples** : acide / base  
conjuguée



L'eau est un ampholyte (particule qui peut agir comme acide ou comme base).

### b) Comportement de l'eau.

Les substances amphotères : soit la réaction directe des équilibres de dissociation dans l'eau :



L'eau capte le proton d'un acide.

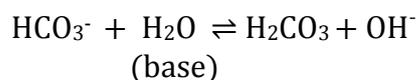
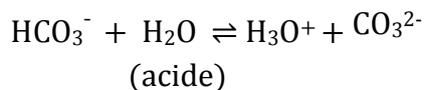
L'eau cède un proton { une base.

Elle joue le rôle d'une base.

Elle joue le rôle d'un acide.

On dit que l'eau est un composé amphotère ou ampholyte.

#### Exemple :



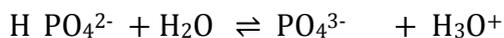
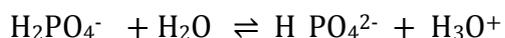
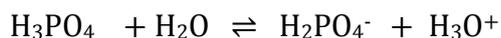
### c) Acidité et basicité multiples.

#### Molarité et normalité

On distingue les monoacides ( et les monobases) des polyacides et polybases). Ces derniers sont susceptibles de céder (ou de capter) plusieurs protons. On parlera de première, deuxième,..., n-ième acidité (ou basicité).

#### Exemple :

L'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est un triacide. Il subit trois dissociation successives :



Rappelons que la molarité d'une solution est le nombre de moles de soluté par litre de solution. On la désigne par lettre **M**.

La normalité d'une solution acide ou basique est le nombre total de moles de protons que peut céder (ou capter) un litre de solution.

**Exemple :** Une solution normale d'acide libère une mole de proton par dissociation complète.

Une solution normale de base capte une mole de proton par dissociation complète.

\*On désigne la normalité par lettre **N**.

HCl peut libérer une mole de  $H_3O^+$  par mole. Par suite, sa normalité est égale à sa

molarité. Une solution M/10 de HCl est de normalité N/10.

'une façon générale, pour un monoacide ou une monobase on a :  $N=M$

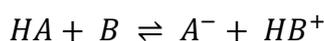
Pour un polyacide (p fois) ou une polybase :  $N=pM$ .

**Exemple :**

Triacide  $H_3PO_4$  :  $N=3M$  ;      Dibase :  $CO_3^{2-}$  :  $N=2M$

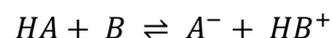
#### **IV. Force des acides et des bases III.7.1 L'équilibre dynamique**

Une réaction acido-basique est une réaction de transfert de protons (ions  $H^+$ ) :



Cette réaction est appelée protolyse. Comme la réaction inverse est possible, (l'acide  $HB^+$  donne son proton à la base  $A^-$ ), un état d'équilibre dynamique

s'installe en général. C'est pourquoi, on écrit l'équation chimique de la protolyse avec une double flèche :

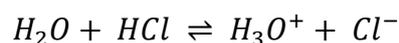


##### **IV. 1 La force des acides :**

Plus un acide cède facilement son  $H^+$ , plus il est fort, et plus l'équilibre :  $HA + B \rightleftharpoons A^- + HB^+$

est déplacé sur la droite.

Un exemple d'acide fort, l'acide chlorhydrique :



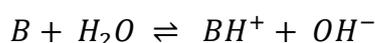
Dans une telle solution, il n'y a plus de molécules de HCl, mais uniquement des molécules d'eau et des ions  $H_3O^+$  et  $Cl^-$  (et très peu de  $OH^-$ ).

C'est pourquoi, dans une telle solution on a  $C_{Cl^-} = C_{H_3O^+} = C_0$ .

Donc un acide fort est un acide qui, en solution, se dissocie complètement comme HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>. Un acide faible est partiellement dissocié comme les acides organiques, (c à d qui contiennent un squelette de carbone) contiennent le groupe carboxylique (COOH). Ces acides sont le plus souvent faibles. Des exemples sont l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) et l'acide benzoïque (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH).

## IV.2 La force des bases

Plus une base accepte facilement un  $H^+$ , plus elle est forte, et plus l'équilibre



est déplacé sur la droite.

Un exemple de base forte :  $C_2H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + OH^-$

Dans une telle solution, il n'y a plus d'ions  $C_2H_5O^-$ , mais uniquement des ions  $OH^-$  (et peu de  $H_3O^+$ ) et des molécules  $C_2H_5OH$  et  $H_2O$ . C'est pourquoi, dans une telle solution on a  $C_{OH^-} = C_0$ .

Inversement, plus une base accepte difficilement un  $H^+$ ,

plus elle est faible, et plus l'équilibre ci-dessous est déplacé sur la gauche .  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

La plupart des acides et des bases se dissocient très peu en solution aqueuse, ils peuvent être caractérisés par une constante d'équilibre  $K_a$ (acides) et  $K_b$ (bases).

## V. Constantes d'acidité et de basicité

### V.1 Constante d'acidité $K_a$

On peut exprimer la force d'un acide à l'aide d'une constante d'équilibre qui indique jusqu'à quel point l'acide s'est dissocié en ions.

Soit la réaction acide-base :  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

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

les concentrations en mol.l<sup>-1</sup> et le solvant est l'eau.

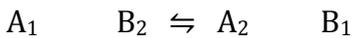
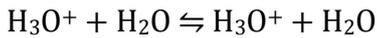
K<sub>A</sub> constante d'acidité fonction uniquement de la température.

On définit le pK<sub>A</sub> d'un couple / comme :

$$pK_A = -\log K_A \Rightarrow K_A = 10^{-pK_A}$$

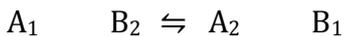
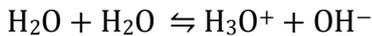
**Exemple :** l'eau est un amphotère

● (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O) :



$$K_A(H_3O^+/H_2O) = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$$

● (H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>) :



$$K_A(H_2O/OH^-) = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow pK_A(H_2O/OH^-) = 14$$

## V.2 Constante de basicité K<sub>b</sub>

Soit la réaction acide-base • A<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ OH<sup>-</sup> + HA

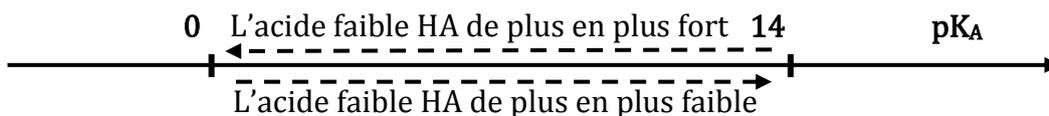
On définit la constante de basicité comme :

$$K_B = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \Rightarrow pK_B = -\log K_B$$

$$\text{On a : } K_A \cdot K_B = \frac{[H_3O^+][A^-][HA][OH^-]}{[HA][A^-]} = K_e$$

D'où : pK<sub>A</sub> + pK<sub>B</sub> = pK<sub>e</sub> = 14 à 25 °C

• Plus un acide est fort plus son pK<sub>A</sub> est petit, de même plus une base est forte plus son pK<sub>A</sub> est grand.



## VI. Domaine de prédominance

Soit le couple HA/A<sup>-</sup> :

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \log K_A = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

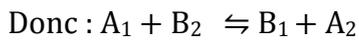
$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- \* si [A<sup>-</sup>] = [HA] ⇒ pH = pK<sub>A</sub>.
- \* si [A<sup>-</sup>] > [HA] (la base prédomine) ⇒ pH > pK<sub>A</sub>.
- \* si [A<sup>-</sup>] < [HA] (l'acide prédomine) ⇒ pH < pK<sub>A</sub>.

**Exemple :** le couple : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> on a : pK<sub>A</sub> = 9.2 ⇒ pK<sub>B</sub> = 14 - 9.2 = 4.8

## VII. Aspect quantitatif d'une réaction chimique acide base A/B

Soient deux couples acide-bases A<sub>1</sub>/B<sub>1</sub>(pK<sub>A1</sub>) et A<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>(pK<sub>A2</sub>)



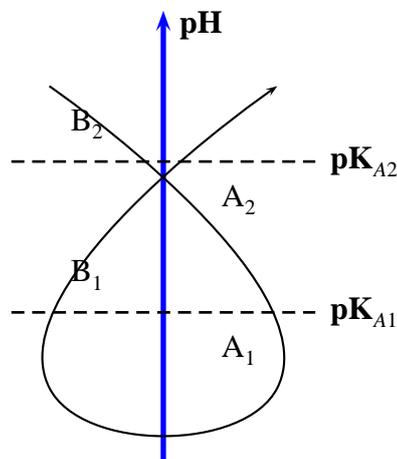
Appliquons la relation Guldberg et Waage :  $K = \frac{[B_1][A_2]}{[B_2][A_1]}$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{pK_A(\text{Base}) - pK_A(\text{acide})}$$

### Conséquences

- \* Si pK<sub>A2</sub> > pK<sub>A1</sub> ⇒ K > 1 ⇒ la réaction est favorisé dans le sens 1 .
- \* Si pK<sub>A2</sub> < pK<sub>A1</sub> ⇒ K < 1 ⇒ la réaction est favorisé dans le sens 2 .

On retrouve la règle de gamma



Règle de gamma

**Remarque :**

Si on a une réaction entre plusieurs couples A/B alors la réaction favorisée est celle entre l'acide le plus fort ( $pK_A$  le plus petit) et la base la plus forte ( $pK_A$  le plus grand).