

Equilibre acido-basique

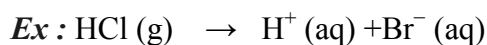
Introduction

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.

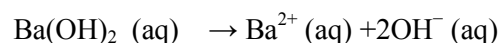
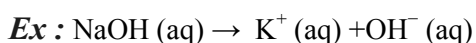
I. Définition

• Selon d'Arrhenius (1880)

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



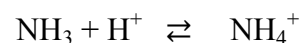
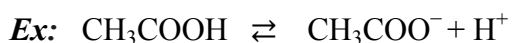
Une base est une substance qui, en solution aqueuse, libère des ions hydroxyde OH^- .



• 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 ($-C=N-$),.....

Cet équilibre d'autoprotolyse de l'eau est caractérisé par une constante d'équilibre :

$$K_{\text{equilibre}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$\underbrace{K_{\text{equilibre}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}_{\text{constante} \equiv K_e} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Généralement, dans les solutions aqueuses diluées, la concentration molaire en eau est considérée constante et vaut 55,5 mol.l⁻¹ ([H₂O] = 10³ g.l⁻¹/18 g.mol⁻¹).

La constante notée **K_e** est nommée constante d'autoprotolyse ou produit ionique de l'eau. A 25°C, les concentrations molaires des ions H₃O⁺ et OH⁻ dans l'eau pure sont équivalentes et valent 10⁻⁷ mol.l⁻¹. Ainsi, le produit ionique: $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Il faut savoir que le plus souvent on utilise le pK_e qui correspond au logarithme décimal de sorte que :

$$pK_e = -\log K_e = 14$$

II.2. Force des acides et des bases dans l'eau

Un acide fort est un acide qui, en solution, se dissocie complètement comme HCl, HNO₃, HClO₄. **Un acide faible** est partiellement dissocié comme l'acide acétique (CH₃COOH) qui n'a qu'une partie de ses molécules (1,3%) qui se dissocient dans l'eau, il est considéré comme un acide faible. **Une base forte**, en solution, se dissocie complètement en ions positifs et négatifs, comme l'hydroxyde de sodium (NaOH). **Une base faible** fournit seulement une production partielle d'ions OH⁻ comme l'ammoniaque en solution (NH₄OH) qui dissocie en deux parties NH₄⁺ et 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).

II.3. Constante d'acidité "Ka"

La constante d'acidité K_a est la constante d'équilibre associée à l'équilibre d'ionisation d'un acide dans l'eau : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Donc :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}].[\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow \underbrace{K \cdot [\text{H}_2\text{O}]}_{\downarrow K_a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[\text{base conjuguée}].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$$

Comme la valeur de K_a est généralement petite, il serait plus judicieux d'utiliser la grandeur de **pK_a = - log K_a**, qui caractérise la mesure de la force d'un acide ou de sa base conjuguée.

❖ **L'acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est plus forte (son pK_a plus faible) et inversement.**

Exemple : pK_a(HF/F⁻) = 3,2 < pK_a(HCN/CN⁻) = 9,4 donc l'acide HF est plus fort que HCN.

II.4. Constante de basicité "K_b"

La réaction générale d'une base en milieu aqueux est notée : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$.

La constante d'équilibre pour cette réaction s'exprime :

$$K = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B].[H_2O]} \Rightarrow \underbrace{K.[H_2O]}_{\text{constante : } K_b} = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]}$$

$$K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]} \Leftrightarrow K_b = \frac{[acide conjugué].[OH^-]}{[base]}$$

Où K_b se réfère à la constante de basicité de la base (B) en milieu aqueux pour former l'acide conjugué (BH⁺) et l'ion hydroxyde. De même il est préférable d'utiliser $pK_b = -\log K_b$.

❖ Une base est d'autant plus forte que son pK_b est plus faible (K_b forte) et que le pK_a de son acide conjugué est plus fort (K_a est plus faible).

Pour tout couple acide-base A/B on a :

$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

Echelle des pK_a: On peut classer les couples acide-base selon les valeurs de leurs pK_a par rapport à celle des couples H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻ de l'eau et établir l'échelle suivante :

	PK _a	pK _b	NaOH, KOH
H ₂ O	14	0	OH ⁻
Acides			Bases conjuguées
HCO ₃ ⁻	10,2	3,8	CO ₃ ²⁻
HCN	9,4	4,6	CN ⁻
NH ₄ ⁺	9,2	4,8	NH ₃
H ₂ S	7,2	6,8	HS ⁻
CH ₃ COOH	4,8	9,2	CH ₃ COO ⁻
H ₃ PO ₄	2	12	H ₂ PO ₄ ⁻
H ₃ O ⁺	0	14	H ₂ O
HCl, HNO ₃ , HClO ₄ →			

acidité croissante ↓ ↑ basicité croissante

III. Définition et calcul du pH des solutions aqueuses

III.1. Définition du pH

L'échelle de pH (**potentiel en hydrogène**) donne une mesure de l'acidité en mesurant la concentration en ions hydronium (H₃O⁺ ou H⁺) d'une solution aqueuse : $pH = -\log [H_3O^+]$

Le pH de l'eau pure : l'eau pure a un pH égal à 7. En effet, l'eau pure est une solution neutre :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}, \text{pH} = -\log_{10} [H_3O^+] = -\log_{10}(10^{-7}) = -(-7) = \log_{10} 10 = +7$$

Ainsi : Dans une **eau pure**, à 25°C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$

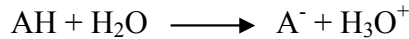
Dans une **solution acide**, $[H_3O^+] > [OH^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{pH} < 7$

Dans une **solution basique**, $[H_3O^+] < [OH^-] \Leftrightarrow [H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \text{pH} > 7$

III.2. pH d'une solution aqueuse d'un acide (base) fort(e) :

Cas d'un acide fort :

Pour un acide fort la dissociation dans l'eau est totale :



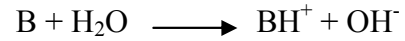
Etat initial : C 0 0

Etat final : 0 C C

$$[H_3O^+] = C$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] \longrightarrow \boxed{\text{pH} = -\log C}$$

Cas d'une base forte :



EI: C 0 0

EF: 0 C C

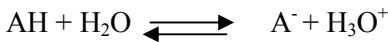
$$[OH^-] = C$$

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log C$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \longrightarrow \boxed{\text{pH} = 14 + \log C}$$

III.3. pH d'une solution aqueuse d'un acide (base) faible :

Cas d'un acide faible :



EI: C 0 0

EF: C(1 - α) Cα Cα

Il y a trois équations permettre de calculer le pH

- **La loi d'action de masse :** $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$;

- **La Neutralisation de la solution :** $[H_3O^+] = [A^-]$;

- **La conservation de la matière :** $C = [AH] + [A^-]$;

En effet, l'acide et la base faibles sont très peu dissociés. L'équation se s'amplifie et on obtient : $C \approx [AH]$;

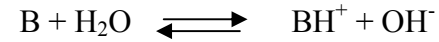
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

$$[H_3O^+] = (K_a C)^{1/2}$$

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)}$$

Cas d'une base faible :



EI: C 0 0

EF: C(1 - α) Cα Cα

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

$$[OH^-] = [BH^+]$$

$$C = [B] + [BH^+]$$

On néglige $[A^-]$ devant $[AH]$ et $[BH^+]$ devant $[B]$. $C \approx [B]$

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

$$[OH^-] = (K_b C)^{1/2}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C) \longrightarrow \boxed{\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C)}$$

$$\longrightarrow \boxed{\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C_b)}$$

$\text{p}K_a = -\log K_a, \quad \text{p}K_b = -\log K_b, \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$