

CHAPITRE II

LES ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES



Dr. FERHAT M.

I. Définition

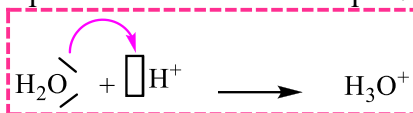
1. Acide et base selon Bronsted (Bronsted Lowry 1923) :

Un acide est un donneur de protons : $AH + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$

Une base est un accepteur de protons : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$

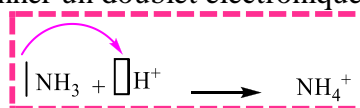
2. Acide et base selon Lewis (Arrhenius-Lewis) :

Un acide est un corps capable d'accepter un doublet électronique :



H⁺ : Acide de Lewis

Une base est un corps capable de donner un doublet électronique :

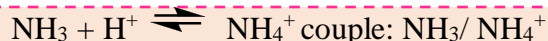


NH₃ : Base

3. Couple acide/base conjuguée : L'acide et la base sont dits conjugué, ils forment un couple acido-basique noté : acide/base.



L'ion acétate CH_3COO^- est la base conjuguée de l'acide CH_3COOH .

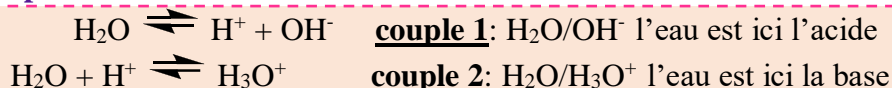


L'ion NH_4^+ est l'acide conjugué de la base NH_3 .

Il s'agit d'une écriture symbolique. Un proton n'existe jamais à l'état libre. Pour qu'un acide libère un proton, il faut la présence d'une base susceptible de capter le proton libéré et inversement.

4. Ampholyte : Un ampholyte est un composé qui peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base. Les solutions correspondantes sont dites "amphotères".

Exemple:



L'eau est un **ampholyte** ou une espèce amphotère, car il joue le rôle d'un acide dans le couple H_2O/OH^- et se comporte comme une base dans le couple H_2O/H_3O^+ .

Le caractère ampholyte de l'eau se traduit par la réaction suivante:



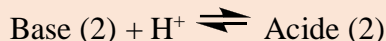
5. Réaction acido-basique :

Une réaction acido-basique implique deux couples acide-base conjugués qui échange des protons:

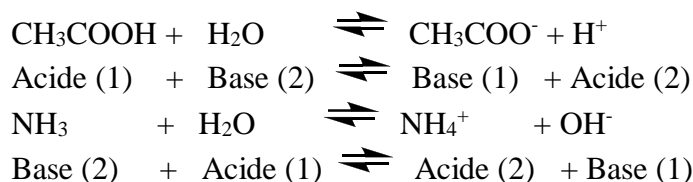
Couple 1: Acide (1)/Base (1)



Couple 2: Acide (2)/Base (2)



Exemple:



Remarque: Une réaction acide-base implique toujours 2 couples acide/base différents.

6. Réactions totale et limitée :

- a. Réaction totale :** Se fait jusqu'à épuisement du réactif limitant. Indiqué par l'équation-bilan par une flèche (\rightarrow).
- b. Réaction limitée :** En fin de réaction, aucun réactif n'a complètement réagi. Dans l'équation-bilan, on utilise les doubles flèches (\rightleftharpoons).

Remarque: Lorsqu'on sait pas si la réaction totale ou limitée, on met toujours une double flèche (\rightleftharpoons).

Exemple: Réaction de l'ion ammonium sur l'eau:



En fin de réaction, il y a toujours des ions NH_4^+ qui n'ont pas réagi avec l'eau restante.

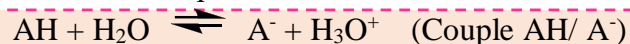
- c. État d'équilibre :** Lors d'une réaction limitée, l'état d'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits n'évoluent plus.
- d. Déplacement d'équilibre :** Si l'on modifie la concentration d'une ou plusieurs espèces d'un système en état d'équilibre chimique, l'équilibre est déplacé.



Lorsque l'on perturbe un équilibre chimique en modifiant la quantité de matière d'une espèce qui y participe, l'équilibre est déplacé dans le sens qui va tendre à compenser (partiellement) la modification apportée.

7. Force des acides et des bases:

Lorsqu'un acide AH est mis dans l'eau, il se produit une dissociation:



La constante d'équilibre de dissociation de l'acide HA, appelée "Constante d'acidité K_a " s'écrit:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad k_a: \text{constante d'acidité}$$

Lorsqu'une base A^- est mise dans l'eau, il se produit une dissociation:

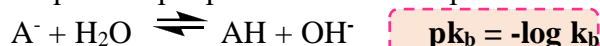


$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \quad k_b: \text{constante de basicité}$$

◆ Pour des raisons de simplicité dans les calculs on utilise: $\text{pk}_a = -\log K_a$

◆ Plus un acide est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus k_a est grand, plus pk_a est petit: Acidité croissante $\Leftrightarrow k_a \uparrow; \text{pk}_a \downarrow$

◆ Une base est d'autant plus forte quelle capte plus facilement un proton H^+ :

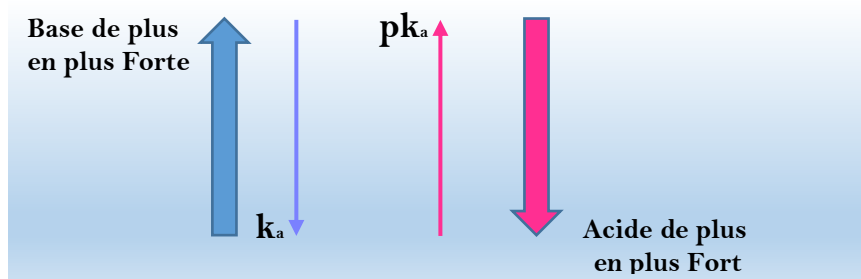


◆ Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus k_b du couple acido-basique AH/A^- est fort, plus le pk_b est faible:

Basicité croissante $\Leftrightarrow k_b \uparrow; \text{pk}_b \downarrow$

◆ On a le produit ionique de l'eau: $K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14}$ Alors: $\text{pk}_a + \text{pk}_b = 14$

- ◆ On utilise uniquement le pK_a pour comparer la force des acides et des bases.
 - ◆ Pour un couple acide-base, plus l'acide est fort et plus la base conjuguée est faible et inversement.
- On peut résumer tout cela sur le schéma ci-dessous:



II. Auto-ionisation de l'eau et le pH

1. Le produit ionique de l'eau

L'équilibre d'auto-ionisation de l'eau est : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ est caractérisé par une constante d'équilibre K_e appelée " **produit ionique** " de l'eau.

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/l^2 \text{ à } 25^\circ$$

◆ Dans l'eau pure:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \text{ donc le milieu est neutre.}$$

◆ Si on ajoute des ions H_3O^+ l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau se déplace vers la gauche. Par conséquent OH^- diminue.

Soit $[OH^-] < 10^{-7}$; il en résulte que $[H_3O^+] > 10^{-7}$. Alors le milieu est acide.

◆ Si on ajoute des ions OH^- l'équilibre d'auto-ionisation de l'eau se déplace vers la gauche. Par conséquent H_3O^+ diminue.

Soit $[H_3O^+] < 10^{-7}$; il en résulte que $[OH^-] > 10^{-7}$. Alors le milieu est basique.

2. Notion du pH

Le pH est une grandeur sans unité. Un indice qui permet de mesurer l'activité de l'ion hydrogène dans une solution.

Pour un milieu donné, le pH est en fonction de la concentration en ions hydronium H_3O^+ . Il est donné par la relation suivante: $pH = -\log [H_3O^+]$

Un milieu acide contient donc plus d'ions hydronium H_3O^+ . Un milieu basique en revanche compte plus d'ions hydroxydes OH^- .

De même on peut définir le pOH d'une solution basique: $pOH = -\log [OH^-]$

Puisque: $[H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/l^2 \Rightarrow pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - pOH$

Une solution acide si sa concentration en ions $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH < 7$

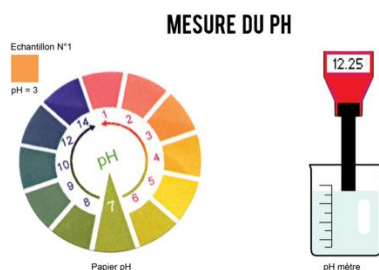
Une solution basique si sa concentration en ions $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH > 7$

Une solution est neutre si sa concentration en ions $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH = 7$

3. Mesure du pH

Pour mesurer le pH d'une solution on utilise des:

- pH-mètre
- ou des indicateurs colorés.



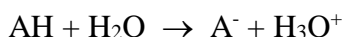
Loi de conservation de la masse

La masse totale des produits apparus au cours d'une réaction chimique est égale à la masse totale des produits qui ont disparu.

L'application de cette loi permet notamment de calculer les quantités de matière dans les dosages acides-bases.

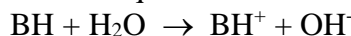
III. Calcul du pH des acides et des bases

1. **Acide fort** : Un acide fort est totalement dissocié dans l'eau.



C_a : concentration en H_3O^+ alors: **$\text{pH} = -\log C_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$**

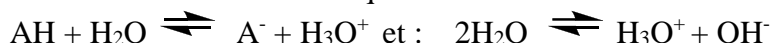
2. **Base forte** : Une base forte est une base qui se dissocie totalement.



C_b : concentration en OH^- alors: $\text{pOH} = -\log C_b = -\log [\text{OH}^-]$

Or : $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow$ **$\text{pH} = 14 + \log C_b$**

3. **Acide faible** : Un acide faible est un acide qui se dissocie faiblement.



Il s'agit d'une réaction équilibrée:

➤ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

➤ $[\text{AH}] \cong C_a$ (l'acide est faible, il est donc très peu présent).

Grâce à ces équivalences, on peut exprimer la constante d'acidité de la manière suivante:

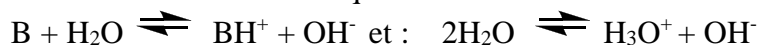
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{AH}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_a \cdot K_a} \Rightarrow \text{pH} = -\log \sqrt{C_a \cdot K_a}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log (k_a)^{1/2} \cdot (C_a)^{1/2} \Rightarrow \text{pH} = -1/2 \log K_a - \log^{1/2} C_a$$

$\text{pH} = 1/2 (\text{p}k_a - \log C_a)$

4. **Base faible** : Une base faible est une base qui se dissocie faiblement.



Il s'agit d'une réaction équilibrée:

➤ $[\text{HB}^+] = [\text{OH}^-]$

➤ $[\text{B}] \cong C_b$ (la base est faible, il est donc très peu présente).

Grâce à ces équivalences, on peut exprimer la constante de basicité de la manière suivante:

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

Alors: $K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b} \Rightarrow K_b \cdot C_b = [\text{OH}^-]^2 = K_e^2 / [\text{H}_3\text{O}^+]$ ($K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$, il faut faire apparaître $[\text{H}_3\text{O}^+]$).

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_e^2 / (k_e / k_a) \cdot C_b \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = k_e \cdot k_a / C_b$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(k_e \cdot k_a) / C_b} \Rightarrow \text{pH} = -\log [(k_e \cdot k_a) / C_b]^{1/2}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -(\log k_e^{1/2} + \log k_a^{1/2} - \log C_b^{1/2})$$

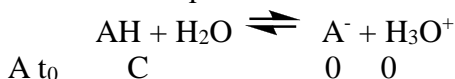
alors le pH d'une base faible est :

$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}k_a + 1/2 \log C_b$

5. **Coefficient de dissociation**

La force d'un électrolyte peut être caractérisée par son coefficient de dissociation ionique ou **degré de dissociation** appelé α .

$\alpha = n^{\text{bre}}$ de moles dissociés à l'équilibre/ n^{bre} de moles dissolue initialement : $0 < \alpha < 1$



A t₀ C 0 0

A t équilibre t_{éq} C(1- α) C. α C. α

$$K_a = \frac{C \cdot \alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \text{ on néglige } \alpha \text{ devant } 1 \Rightarrow \alpha = (k_a/C)^{1/2}$$

Remarque:

Savoir si un acide est fort ou faible : À partir du pH, on calcule [H₃O⁺].

Si [H₃O⁺] = concentration C de l'acide, alors l'acide est fort. Si [H₃O⁺] < C, alors l'acide est faible.

Savoir si une base est forte ou faible : À partir du pH et du k_e, on calcule [OH⁻].

Si [OH⁻] = concentration C de la base, alors la base est forte. Si [OH⁻] < C, alors la base est faible.

IV. Les solutions Tampons

On appelle **solution tampon**, une solution dont le pH varie peu lorsque l'on ajoute de faibles quantités d'acides ou de bases. Elles peuvent être fabriquées en utilisant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée et inversement.

Leur pH est calculé avec la relation:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

Les solutions **tampons** sont peu sensible à la dilution, leur pH varie très peu quand on ajoute une quantité d'acide ou de base forts.

Le pouvoir **tampon** max est celui d'une solution contenant la même quantité d'acide et de base conjuguée et inversement [Acide] = [Base], le pH est alors égale au pK_a.

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

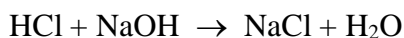
Exemples de solutions tampons:

- mélange équimolaire de CH₃COOH et CH₃COONa
- mélange équimolaire de NH₃ et NH₄Cl

De nombreux milieux naturels sont tamponnés: le sang, la salive, les sucs gastriques, le lait...

V. pH des solutions salines :

1. pH d'une solution d'acide fort et de base forte



Acide fort + Base forte → Sel + Eau

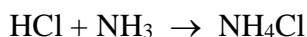
En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel: NaCl_(s) → Na⁺_(aq) + Cl⁻_(aq)

Cl⁻: base conjuguée (très faible) de l'acide fort (HCl), il ne participe à aucun équilibre chimique.

Na⁺: l'acide conjuguée de la base NaOH, il est très faible (inerte), n'a pas de réactivité.

$$\Rightarrow \text{pH}(\text{NaCl}) = 7 \text{ le milieu est neutre à } 25^\circ\text{C}$$

2. pH d'une solution de base faible et d'acide fort



Acide fort + Base faible → Sel

En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel: NH₄Cl → NH₄⁺ + Cl⁻

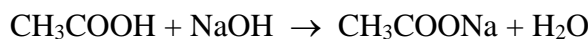
Cl⁻: base conjuguée (très faible) de l'acide fort (HCl), il ne participe à aucun équilibre chimique.

NH₄⁺: l'acide conjuguée de la base faible NH₃, il est très faible (inerte), n'a pas de réactivité.

pH(NH₄Cl) = pH(NH₄⁺) = pH_{acide faible}

$$\Rightarrow \text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log C_a)$$

3. pH d'une solution d'acide faible et de base forte



Acide faible + Base forte → Sel + Eau

En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel: $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$
 Na^+ : l'acide conjuguée de la base faible NH_3 , il est très faible (inerte), n'a pas de réactivité.

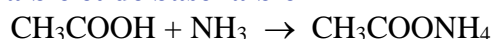


CH_3COO^- : base conjuguée (faible) de l'acide faible CH_3COOH , elle a une réactivité.

$\text{pH}_{(\text{CH}_3\text{COONa})} = \text{pH}_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \text{pH}_{\text{base faible}}$

$$\Rightarrow \text{pH} = 1/2(\text{P}k_a + 14 + \log C_b)$$

4. pH d'une solution d'acide faible et de base faible



Acide faible + Base faible → Sel

En solution aqueuse, il y a dissolution totale du sel: $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$

CH_3COO^- : base conjuguée (faible) de l'acide faible CH_3COOH , elle a une réactivité.

NH_4^+ : l'acide conjuguée de la base faible NH_3 , il est très faible, il a une réactivité.

⇒ Le mélange est une solution faiblement acide ou faiblement basique.

⇒ Le pH de la solution est voisin de 7.

$$\Rightarrow \text{pH} = 1/2(\text{P}k_{a1} + \text{P}k_{a2})$$

5. Les indicateurs colorés :

Les indicateurs colorés acido-basiques sont des substances dont la couleur dépend du pH du milieu dans lequel ils se trouvent. Ce sont des acides faibles ou des bases faibles. La zone de virage est l'intervalle du pH duquel l'indicateur change de couleur.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Héliantine	Rouge	3.1-4.4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3.8-5.4	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6.0-7.6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7.2-8.8	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8.2-10.0	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10.0-12.0	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11.6-14.0	Jaune