

Chapitre 7

Équilibre de la réaction acide-base

Paragraphe 1 – Acides forts et bases fortes

Les **acides forts** et les **bases fortes** réagissent avec l'eau de manière totale ou quasi-totale pour toutes conditions initiales.

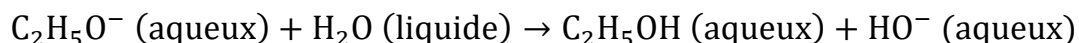
Le taux d'avancement final de la transformation de l'acide fort ou de la base forte avec l'eau, déterminé expérimentalement, vaut ou approche 1, soit 100 %, pour toute condition initiale.

Exemple

La dissolution dans l'eau d'un échantillon de quantité n_0 de chlorure d'hydrogène gazeux mène à une solution d'acide chlorhydrique qui ne contient plus que l'ion oxonium et l'ion chlorure.

La solution d'acide chlorhydrique ne contient pas l'espèce HCl.

- La dissolution dans l'eau d'éthanolate de sodium $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ (solide) conduit à la formation de la base forte $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (aqueux) qui réagit totalement avec l'eau selon la réaction d'équation :



La solution d'éthanolate de sodium ne contient pas l'espèce $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$.

Ainsi, la formule chimique d'une solution d'acide chlorhydrique est (H_3O^+ (aqueux), Cl^- (aqueux)). Celle d'une solution d'hydroxyde de sodium ou de soude est (Na^{2+} (aqueux), HO^- (aqueux)).

Par convention :

l'ion **oxonium** H_3O^+ est considéré comme un **acide fort** ;

l'ion **hydroxyde** HO^- est considéré comme une **base forte**.

Remarque

Lorsque l'eau joue à la fois le rôle de solvant et de réactif (ou de produit), sa quantité de matière n'est pas précisée dans le tableau d'avancement. Un solvant n'est jamais réactif limitant.

Paragraphe 2 – Acides faibles et bases faibles

Tout acide (ou base) qui ne réagit pas de manière totale ou quasi-totale avec l'eau pour toutes conditions initiales est appelé **acide (ou base) faible**.

Constante d'acidité K_a et pK_a

Pour un couple acide faible-base faible noté Acide / Base, la constante d'équilibre $K(T)$ de la réaction d'équation :

Acide (aqueux) + H_2O (liquide) \rightleftharpoons Base (aqueux) + H_3O^+ (aqueux) est appelée **constante d'acidité** du couple, notée **K_a (Acide / Base)**.

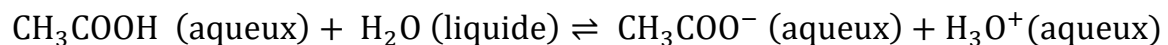
L'échelle de valeurs de K_a prises pour les différents couples Acide / Base est particulièrement étendue, d'où l'utilisation fréquente de la constante $pK_a = -\log K_a$.

La loi de l'équilibre s'écrit :

$$K_a (\text{Acide} / \text{Base}) = Q_{r,\text{éqb}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{Base}]}{[\text{Acide}] \times c^\circ}$$

Exemple

L'acide éthanoïque réagit avec l'eau suivant la réaction d'équation :



$$K_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,6 \times 10^{-5}$$

À l'équilibre, la loi de l'équilibre s'écrit :

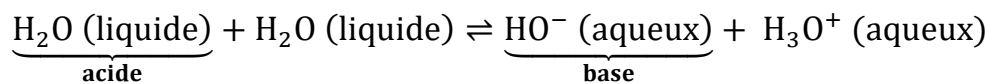
$$K_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = Q_{r,\text{éqb}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times c^\circ} = 1,6 \times 10^{-5}$$

Le pK_a du couple vaut : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = -\log(1,6 \times 10^{-5}) = 4,8$.

Produit ionique de l'eau K_e et pK_e

Le **produit ionique de l'eau** est défini comme la constante d'acidité du couple acide-base $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$. Il s'agit donc de la constante d'équilibre associée à la réaction

d'autoprotolyse de l'eau d'équation :



$$K_a (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = K_e$$

À l'équilibre :

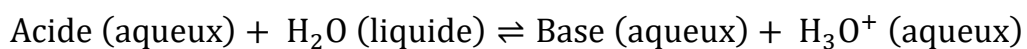
$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2}$$

Comme pour une constante d'acidité, il est courant d'utiliser $pK_e = -\log K_e$.

Ainsi, à 25 degrés Celsius (25 °C), $pK_e = 14,0$.

Force d'un acide faible

L'expérience montre qu'à concentration en quantité d'acide apporté identique, le taux d'avancement final de la transformation modélisée par la réaction d'équation



dépend du couple acide-base : il augmente avec la valeur de la constante d'acidité K_a du couple acide-base (donc diminue avec la valeur du pK_a).

Exemple

Pour une solution aqueuse de concentration en quantité d'acide faible apporté $c = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ et de volume V , les valeurs de taux d'avancement à l'équilibre expérimentalement déterminées pour deux solutions d'acides faibles différents sont :

0,12 soit 12 % pour une solution d'acide éthanoïque ;

0,0079 soit 0,79 % pour une solution d'ion ammonium.

L'acide éthanoïque est dit plus fort que l'ion ammonium car, pour une même condition initiale de concentration en quantité, le taux d'avancement final est plus élevé.

Remarque

Dans toute solution aqueuse, la réaction d'autoprotolyse de l'eau se produit et la relation entre K_e et les concentrations en quantité de matière de H_3O^+ et de HO^- s'applique. Toute solution aqueuse contient des ions H_3O^+ et HO^- .

L'échelle de pK_a permet de ranger les acides et les bases en fonction de leur force relative.

Remarque

Par analogie, la réaction de la base d'un couple acide-base avec l'eau est d'autant plus avancée que le pK_a du couple auquel elle appartient est élevé.

Composition finale d'une solution

La **composition finale** d'une solution aqueuse obtenue par l'introduction d'un acide faible dans l'eau se déduit de l'application de la loi de l'équilibre à la réaction modélisant le transfert d'ion hydrogène de l'acide faible à l'eau.

Remarque

Le plus souvent, la composition finale est donnée en quantité de matière. Dans le cas des solutions aqueuses, elle peut aussi être donnée en concentrations en quantité de matière.

Les quantités et les concentrations en quantité des différentes espèces à l'état final peuvent s'exprimer à l'aide des deux grandeurs :

le taux d'avancement final : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$ (d'où $x_f = \tau \times n_0$)

la concentration en quantité d'acide apporté : $c_0 = \frac{n_0}{V}$

Exemple

La dissolution d'acide éthanóïque en quantité n zéro (n_0) dans l'eau conduit à une solution d'acide éthanóïque de volume V , qui contient à l'état final aussi bien l'acide éthanóïque que l'ion éthanóate.

Concentration finale de l'acide éthanóïque est :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0(1 - \tau)}{V} = c_0(1 - \tau)$$

Concentration finale de l'ion éthanóate est :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{x_f}{V} = \frac{n_0\tau}{V} = c_0\tau$$

La loi de l'équilibre s'écrit alors :

$$K_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = Q_{r,\text{éqb}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times c^\circ} = \frac{c_0\tau^2}{(1 - \tau) \times c^\circ}$$

Le taux d'avancement final tau (τ) s'obtient :

soit en calculant analytiquement les racines du polynôme du second degré :

$$c_0\tau^2 + c^\circ K_a\tau - c^\circ K_a = 0$$

soit, le plus souvent, grâce à un outil numérique (langage de programmation ou tableur-grapheur).

Éviter des erreurs

Il est important de vérifier l'**homogénéité** d'une expression après l'avoir établie. Dans cette expression, chacun des trois membres du polynôme est homogène à une concentration en quantité de matière car K_a et τ sont sans unité.

Paragraphe 3 – Diagrammes

Diagramme de distribution

Une solution aqueuse à l'équilibre contient l'espèce acide (faible) d'un couple en quantité de matière n indice Acide,f ($n_{\text{Acide},f}$), et l'espèce basique du même couple en quantité de matière n indice Base,f ($n_{\text{Base},f}$).

La **proportion à l'équilibre en quantité d'acide** est le quotient sans dimension :

$$r_{\text{Acide}} = \frac{n_{\text{Acide},f}}{n_{\text{Acide},f} + n_{\text{Base},f}}$$

et la **proportion à l'équilibre en quantité de base** est le quotient sans dimension :

$$r_{\text{Base}} = \frac{n_{\text{Base},f}}{n_{\text{Acide},f} + n_{\text{Base},f}}$$

Le **diagramme de distribution** d'un couple acide-base est la représentation graphique qui superpose les courbes représentatives des fonctions r_{Acide} et r_{Base} en fonction du pH de la solution.

Il peut être établi grâce à un langage de programmation.

Diagramme de prédominance

Le diagramme de distribution précédent peut être simplifié en un diagramme, appelé **diagramme de prédominance**, avec un seul axe en pH, qui permet de préciser la zone de pH dans laquelle chaque espèce prédomine, c'est-à-dire est présente en plus grande quantité de matière que l'autre dans la solution.

L'axe horizontal est gradué de 0 à 14 et place la valeur de pK_a du couple analysé.

Pour un $pH < pK_a$, l'acide prédomine sur la base

Pour un $pH > pK_a$, la base prédomine sur l'acide.

Éviter des erreurs

- Il ne faut pas confondre milieu acide et domaine de prédominance de la forme acide.
- Par exemple, dans une solution basique de $pH = 8,0$, c'est bien l'espèce acide du couple NH_4^+ / NH_3 qui prédomine.

Cas particulier d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré est un couple acide-base noté InH / In^- , tel que :

l'espèce basique In^- donne une couleur à la solution initialement incolore ;

l'espèce acide InH donne une autre couleur à la solution ;

la zone de virage de l'indicateur coloré est l'intervalle de pH pour lequel la couleur de la solution évolue progressivement de la couleur donnée par l'espèce acide à la couleur donnée par l'espèce basique, lorsque le pH augmente progressivement, en passant donc par différentes nuances.

L'intervalle de pH définissant la zone de virage d'un indicateur coloré contient la valeur du pK_a du couple InH / In^- .

Application

L'équivalence d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base peut être repérée par une brusque variation de la couleur de la solution titrée en introduisant un indicateur coloré dont la **zone de virage est intégralement comprise dans le saut de pH** associé au titrage.

Cas particulier d'un acide alpha-aminé

Les **acides alpha-aminés** sont des **amphotères**, intervenant dans deux couples acide-base, le premier de type acide carboxylique (possédant le groupe $-COOH$) et ion carboxylate (possédant le groupe $-COO^-$) et le deuxième de type ion ammonium (possédant le groupe $-NH_3^+$) et amine (possédant le groupe $-NH_2$).

La glycine est le plus simple des acides alpha-aminés. Les valeurs de ses pK_a sont :

$pK_{a1} = 2,4$ (correspondant au groupe carboxylique)

et

$pK_{a2} = 9,7$ (correspondant au groupe azoté).

En superposant les deux domaines de prédominance correspondants à chacun des deux couples, il est possible d'établir le diagramme de prédominance des couples de la glycine, ce qui permet de mettre en évidence que la glycine fait apparaître deux charges formelles qui se compensent.