

ÉQUILIBRES ACIDE - BASE EN SOLUTION AQUEUSE

En solution aqueuse, un acide AH peut réagir avec l'eau suivant une réaction d'équation : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

En solution aqueuse, une base A^- peut réagir avec l'eau suivant une réaction d'équation : $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^-$

Ces transformations sont souvent non totales et mènent à un équilibre chimique.

1) Caractéristiques des transformations non totales :

a – Taux d'avancement final :

Une transformation est totale si le réactif limitant a entièrement disparu à l'état final. L'avancement final est alors égal à l'avancement maximal : $x_f = x_{max}$

Une transformation est non totale si le réactif limitant n'a pas entièrement disparu à l'état final. L'avancement final est alors inférieur à l'avancement maximal : $x_f < x_{max}$

L'état final d'une réaction non totale peut être caractérisé par son taux d'avancement final :

Le **taux d'avancement final** τ_f mesure la fraction du réactif limitant qui a réellement réagi :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

← avancement final (en mol)
← avancement maximal (en mol)

Si $\tau_f < 1$ la transformation est non totale

Si $\tau_f = 1$ la transformation est totale

x_{max} et x_f se déterminent grâce au tableau d'avancement :

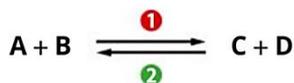
- x_{max} en faisant l'hypothèse que la transformation est totale

- x_f grâce à la quantité d'un réactif ou produit à l'état final

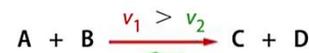
b – Constante d'équilibre :

Lorsqu'une transformation est non totale, elle mène à un état final où coexistent tous les produits et les réactifs. Cet état final correspond à un équilibre entre une réaction dans le sens direct et une réaction dans le sens opposé :

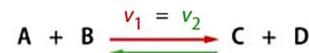
■ Dans une transformation non totale, la **réaction directe** ① (entre les réactifs A et B) est en partie compensée par la **réaction opposée** ② (entre les produits C et D).



■ Au niveau microscopique, la vitesse volumique v_1 de disparition de A et B est initialement plus élevée que la vitesse volumique v_2 de disparition de C et D car les concentrations en quantité de matière de A et B sont plus grandes que celles de C et D. Mais au fur et à mesure que A et B disparaissent et que C et D apparaissent, v_1 diminue et v_2 augmente. Les vitesses v_1 et v_2 finissent par devenir égales.



Avant d'atteindre l'équilibre



Dans l'état d'équilibre

Évolution des vitesses volumiques :

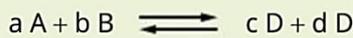
- de disparition des réactifs A et B
- de disparition des produits C et D

Quand les réactions opposées se compensent exactement, on dit que le système est dans un **état d'équilibre dynamique**. Les quantités des réactifs et des produits n'évoluent plus, mais les deux réactions opposées continuent de se produire.

Remarque : le symbole de la flèche simple n'est plus adapté et on le remplace par le symbole \rightleftharpoons (double flèche)

Un système chimique à l'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K :

Constante d'équilibre K associée à l'état final de la transformation entre deux réactifs A et B :



(sans unité)

$$K = \frac{[C]_{\text{eq}}^c \times [D]_{\text{eq}}^d}{[A]_{\text{eq}}^a \times [B]_{\text{eq}}^b}$$

concentrations en quantité de matière à l'état final (en mol · L⁻¹)

Remarques :

- Si l'une des espèces est le solvant (eau), un gaz ou un solide, on remplace sa concentration par le nombre « 1 ».
- K est une grandeur sans unité et définit rigoureusement par :

Pour simplifier les calculs, on rappellera que $c^o = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on utilisera la définition de K sans c^o

$$K = \frac{\left(\frac{[C]_{\text{eq}}}{c^o}\right)^c \times \left(\frac{[D]_{\text{eq}}}{c^o}\right)^d}{\left(\frac{[A]_{\text{eq}}}{c^o}\right)^a \times \left(\frac{[B]_{\text{eq}}}{c^o}\right)^b}$$

2) Force des acides et des bases :

Un acide AH ou une base A⁻ sont dit forts si leur réaction avec l'eau est totale.

Un acide AH ou une base A⁻ sont dit faibles si leur réaction avec l'eau est non totale.

On peut évaluer la force d'un acide (ou d'une base) grâce à la constante d'équilibre « Ka » du couple AH/A⁻ associée à la réaction de l'acide AH et l'eau : $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

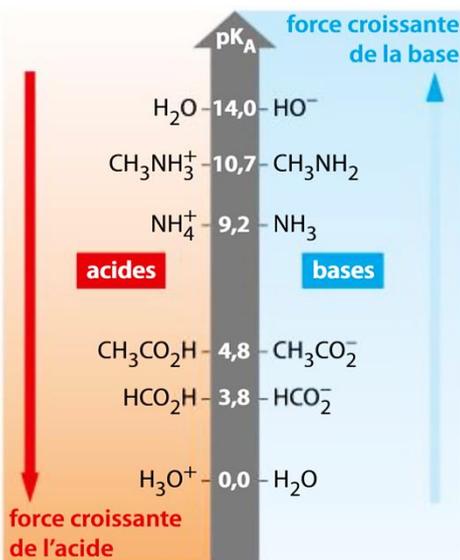
$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

[A⁻]_{éq}, [AH]_{éq} et [H₃O⁺]_{éq} sont les concentrations des espèces à l'équilibre
Les concentrations s'expriment en mol.L⁻¹ et Ka est une grandeur sans unité

Pour des raisons pratiques, on utilise aussi le pKa pour comparer la force des acides et des bases :

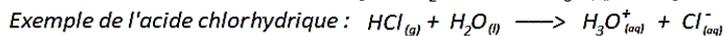
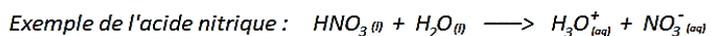
pKa = - log Ka (il s'ensuit que **K_A = 10^{-pKa}**)

La force d'un acide s'évalue grâce à son Ka (ou pKa) : Plus un acide est fort plus son Ka est élevé et son pKa faible. C'est le contraire pour les bases : Plus une base est forte plus son Ka est faible et plus son pKa est élevé.



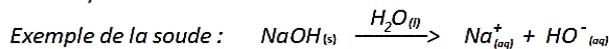
Remarques :

Dans l'eau, tous les acides forts sont totalement dissociés en ions oxonium H₃O⁺



Il y a donc nivellement de tous les acides forts dans l'eau et ils ont le même pKa que le couple H₃O⁺/H₂O.

Dans l'eau, toutes les bases fortes sont totalement dissociées en ions hydroxyde HO⁻.



Il y a donc nivellement de toutes les bases fortes dans l'eau et elles ont le même pKa que le couple H₂O/HO⁻.

3) Produit ionique de l'eau :

ACTIVITÉ 1

L'autoprotolyse de l'eau est une transformation très limitée qui a lieu dans toute solution aqueuse :



Cette réaction est caractérisée par une constante d'équilibre K_e appelée « produit ionique de l'eau » :

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

Le produit ionique de l'eau ne dépend que de la température et il a la même valeur pour toutes les solutions aqueuses (exemple à 25°C : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$). On lui associe souvent la grandeur $\text{p}K_e = -\log K_e$

Conséquences :

- En solution aqueuse, quelles que soient les espèces chimiques en présence, quand l'une des concentrations en ions oxonium H_3O^+ ou hydroxyde HO^- augmente, l'autre diminue.

- La connaissance du pH d'une solution permet de calculer sa concentration en ion hydroxyde :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{HO}^-]_f \Rightarrow [\text{HO}^-]_f = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

Exercices : n°31,40 p 224/225

4) Diagrammes d'un couple acide - base :

ACTIVITÉ 2

a - Diagramme de prédominance :

La constante d'acidité d'un couple AH/A^- est définie par : $K_a = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HA}]_f}$

$$\text{Ainsi : } \log K_a = \log \left(\frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HA}]_f} \right)$$

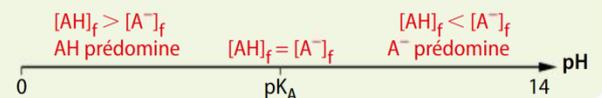
$$\Leftrightarrow \log K_a = \log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} + \log [\text{H}_3\text{O}^+]_f \quad \Leftrightarrow \quad -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f = -\log K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f}$$

Le pH d'une solution contenant les espèces d'un couple AH/A^- vérifie (relation de Henderson) : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right)$

On distingue alors trois cas possible :

- Si $\text{pH} = \text{p}K_a$ alors $\log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} = 0 \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} = 1 \Rightarrow [\text{A}^-]_f = [\text{AH}]_f$
- Si $\text{pH} < \text{p}K_a$ alors $\log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} < 0 \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} < 1 \Rightarrow [\text{A}^-]_f < [\text{AH}]_f \Rightarrow$ La forme acide AH est prédominante
- Si $\text{pH} > \text{p}K_a$ alors $\log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} > 0 \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f} > 1 \Rightarrow [\text{A}^-]_f > [\text{AH}]_f \Rightarrow$ La forme basique A^- est prédominante

Le **diagramme de prédominance** d'un couple acide-base est un axe de pH sur lequel apparaissent la valeur du $\text{p}K_a$ du couple et les domaines où les espèces conjuguées prédominent :



Cas des indicateurs colorés :

Un **indicateur coloré** est une solution contenant un couple dont l'acide et la base conjuguée ont des teintes différentes. Sa **zone de virage** correspond à l'intervalle de pH dans lequel il passe d'une teinte à l'autre.

Un indicateur coloré peut être utilisé pour déterminer l'équivalence d'un titrage si **le pH à l'équivalence se situe dans sa zone de virage**.

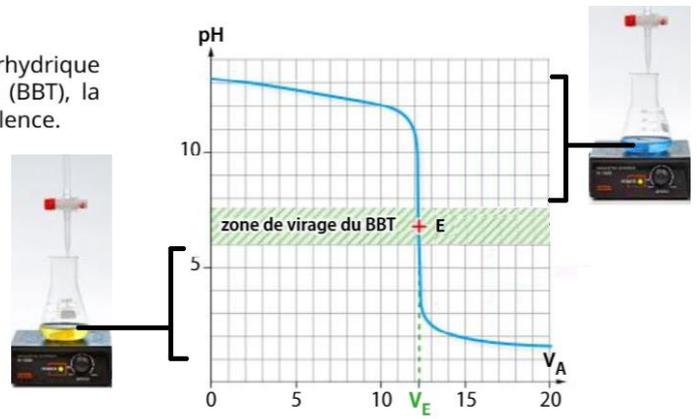


EXEMPLE

Le pH à l'équivalence lors du titrage de la soude par l'acide chlorhydrique vaut 7,0. L'indicateur coloré adapté est le bleu de bromothymol (BBT), la solution titrée est bleue avant l'équivalence et jaune après l'équivalence.

Nom	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1 - 4,4	jaune
BBT	jaune	6,0 - 7,6	bleu
Phénolphtaléine	incolore	8,2 - 10	bleu

Zone de virage de quelques indicateurs colorés



Titration de la soude par l'acide chlorhydrique en présence de BBT

b - Diagramme de distribution :

Le diagramme de distribution représente les pourcentages des espèces AH et A⁻ d'un couple acide-base en solution en fonction du pH.

Détermination du pKa d'un couple AH/A⁻ :

D'après la relation de Henderson, lorsque l'acide AH et sa base conjuguée A⁻ sont en proportions égales (50%), le pH est égal au pKa du couple. On peut ainsi déterminer le pKa avec le diagramme.

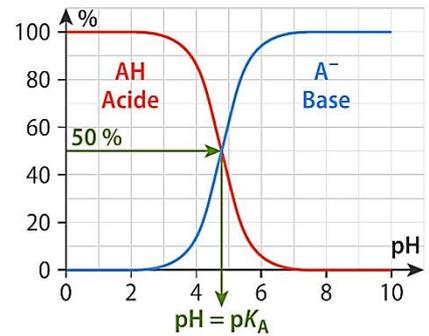


Diagramme de distribution d'un couple AH/A⁻

Exercices : n°36,37,48,52,54,55 p 224/231 + cas des acides aminés (exercice photocopié)

5) Les solutions tampons :

ACTIVITÉ 3

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on la dilue ou lorsqu'on y ajoute un acide ou une base (de façon modérée).

Composition d'une solution tampon :

Une solution tampon est obtenue en réalisant un mélange quasiment équimolaire d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A⁻, c'est-à-dire avec des concentrations quasiment égales : $[AH]_{\text{éq}} \approx [A^-]_{\text{éq}}$

Le pH de cette solution tampon aura pour valeur : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) \approx \text{pK}_A + \log(1) \approx \text{pK}_A$

Importance dans les milieux biologiques :

Le pH de certains milieux biologiques doit être maintenu constant de manière à fonctionner normalement. Exemples: le sang est une solution tampon capable de maintenir son pH à 7,4 ; le pH optimal d'action de la pepsine (enzyme qui dégrade les protéines du bol alimentaire lors de la digestion) est compris entre 1,8 et 4,4 . . .

Exercices : n°51 p227