

Comparaison des couples acide/base

Réactions acido-basiques en solution aqueuse

Auteur: Lydie Germain, lycée Clémenceau, Reims <http://fizik.chimie.lycee.free.fr>

- Objectifs:**
- Savoir que K_e est la constante d'équilibre associée à l'équation d'[autoprotolyse](#) de l'eau.
 - Connaissant la valeur du [pH](#) d'une solution aqueuse, dire si elle est acide, basique ou neutre.
 - À partir de la concentration molaire des ions H_3O^+ ou HO^- , déduire la valeur du [pH](#) de la solution.
 - Associer la constante d'acidité K_A à l'équation de la réaction d'un acide sur l'eau.
 - Déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction acido-basique à l'aide des constantes d'acidité des couples en présence.
 - Connaissant le [pH](#) d'une solution aqueuse et le pK_A du couple acide/[base](#), indiquer l'espèce prédominante; application aux indicateurs colorés..

Une solution contenant un acide a-t-elle toujours un [pH](#) inférieur à 7?

1. [Autoprotolyse](#) de l'eau

1.1. Le [pH](#) de l'eau pure

L'eau pure contient des ions oxonium car, comme son [pH](#)=7 à 25°C, $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Ces ions présents en très faible quantité ne peuvent provenir que des molécules d'eau. En effet, l'eau est un ampholyte (amphotère) et elle intervient dans deux couples acide/[base](#) différent. L'acide «eau» peut réagir avec la [base](#) «eau» selon l'équation: $H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$.

Cette réaction consistant en un transfert de proton d'une molécule d'eau à une autre est appelée [autoprotolyse](#) de l'eau.

À 25°C, on a donc $[H_3O^+] = [HO^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

La réaction d'[autoprotolyse](#) de l'eau est très peu avancée:

Si on raisonne sur un litre d'eau:

$$n_1(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n_1(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol}$$

état :	avancement	$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	=	H_3O^+	+ $\text{HO}_{(aq)}^-$
initial	$x = 0$	$n_1(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$		0	0
final	$x = x_f$	$n_1(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - 2x_f$		x_f	x_f
maximal	$x = x_{\text{max}}$	$n_1(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - 2x_{\text{max}} = 0$		x_{max}	x_{max}

Le taux d'avancement de cette réaction est:

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}}{\frac{n_1(\text{H}_2\text{O}_{(l)})}{2}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{\frac{n_1(\text{H}_2\text{O}_{(l)})}{2}} = \frac{1,0 \times 10^{-7}}{\frac{55,6}{2}} = 3,6 \times 10^{-2}$$

1.2. Le produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau peut avoir lieu dans les deux sens car on sait déjà que les ions oxonium et les ions hydroxyde réagissent pour former deux molécules d'eau et l'étude précédente indique que deux molécules d'eau peuvent réagir pour donner un ion hydroxyde et un ion oxonium.

L'autoprotolyse de l'eau est un équilibre chimique d'équation $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$.

On associe à cette équation une constante d'équilibre K_e appelée produit ionique de l'eau.

Comme la valeur de K_e ne dépend pas de l'état initial du système, on a donc pour toute solution aqueuse:

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}_{(aq)}^-] \quad \text{et à } 25^\circ\text{C}, \quad K_e = 1,0 \times 10^{-14}.$$

On utilise aussi $\text{p}K_e = -\log K_e$, soit $K_e = 10^{-\text{p}K_e}$.

À 25°C , $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ donc $\text{p}K_e = 14$.

Expression de la concentration des ions hydroxyde:
$$[\text{HO}_{(aq)}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-14}.$$

Rappel: comme toute constante d'équilibre, K_e dépend de la température. (si T Z: K_e Z et pK_e)

1.3. Échelle de pH

Solution neutre: les concentrations des ions oxonium et hydroxyde sont égales. En général: $pH = \frac{1}{2}pK_a$.

Solution acide: $[H_3O^+] > [HO^-]_{(aq)}$ et à 25°C $[H_3O^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $[HO^-]_{(aq)} < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

En général: une solution aqueuse est acide si $pH < \frac{1}{2}pK_a$.

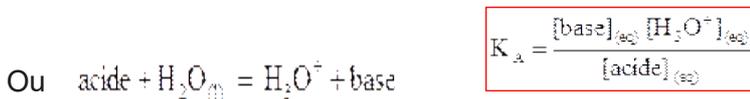
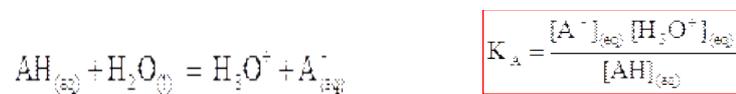
Solution basique: $[H_3O^+] < [HO^-]_{(aq)}$ et à 25°C $[H_3O^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $[HO^-]_{(aq)} > 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

En général: une solution aqueuse est basique si $pH > \frac{1}{2}pK_a$.

2. Constante d'acidité d'un couple acide/base

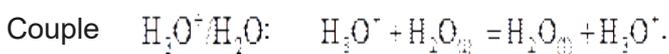
2.1. Définition

La constante d'acidité K_A du couple AH/A^- est la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide AH avec l'eau.

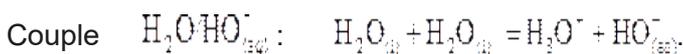


On utilise la grandeur logarithmique pK_A liée à la constante d'acidité par $pK_A = -\log K_A$, soit $K_A = 10^{-pK_A}$.

2.2. Cas des couples acide/base de l'eau



$$K_A(H_3O^+/H_2O) = \frac{[H_3O^+]_{(aq)}}{[H_3O^+]_{(aq)}} = 1,0 \quad pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$$



$$K_A(H_2O/HO^-) = [H_3O^+]_{(aq)} [HO^-]_{(aq)} = K_w = 1,0 \times 10^{-14} \quad pK_A(H_2O/HO^-) = 14.$$

3. Comparaison des acides et des bases

3.1. Acides de même concentration

La force d'un acide traduit sa capacité à céder un proton. Un acide est d'autant plus fort que la concentration en ions oxonium est élevée.

On appelle acide fort une espèce chimique qui présente une réaction totale. $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+ + A^-_{(aq)}$

Un acide fort a un $pK_A \leq 0$.

En solution aqueuse, l'acide le plus fort est l'ion oxonium H_3O^+ ($pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$).

Conséquences:

Pour 2 acides A_1H et A_2H de même concentration initiale en soluté apporté, l'acide le plus fort est celui:

- qui a le taux d'avancement final le plus élevé (si $t_1 > t_2$ alors A_1 plus fort que A_2).
- dont la solution a le **pH** le plus petit (si $pH_1 < pH_2$ alors A_1 plus fort que A_2).
- dont la constante d'acidité est la plus grande (si $K_{A_1} > K_{A_2}$ alors A_1 plus fort que A_2).
- dont le pK_A est le plus petit (si $pK_{A_1} < pK_{A_2}$ alors A_1 plus fort que A_2).

Preuves: (de 3 et 4)

état	avancement	acide	+ H ₂ O _(l)	=	base	+ H ₃ O ⁺
initial	0	c	solvant	0	0	0
final	$x_2 = c\tau$	$c(1-\tau)$	solvant	$c\tau$	$c\tau$	$c\tau$

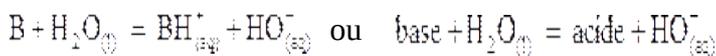
$$K = \frac{[base]_{(aq)} [H_3O^+]_{(aq)}}{[acide]_{(aq)}} = K_A = \frac{c \cdot \tau^2}{1 - \tau}$$

Si l'acide A_1 est plus fort que l'acide A_2 , on a $t_1 > t_2$.

Car $K_A = \frac{c \cdot \tau^2}{1 - \tau}$ est une **fonction** croissante de τ , si $t_1 > t_2$ on a alors $K_{A_1} > K_{A_2}$ et $pK_{A_1} < pK_{A_2}$.

Un acide est d'autant plus forte que la constante d'acidité du couple auquel elle appartient est plus grande et donc que le pK_A du couple est plus petit.

3.2. Bases de même concentration



La force d'une **base** traduit sa capacité à fixer un proton.

Une **base** est d'autant plus forte que la concentration en ions hydroxyde est élevée.

On appelle **base** forte une espèce chimique qui présente une réaction $B + H_2O_{(l)} = BH_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$ ou $B^- + H_2O_{(l)} = BH_{(aq)} + HO_{(aq)}^-$ totale.

Une **base** forte a un $pK_A \geq 14$.

En solution aqueuse, la **base** la plus forte est l'ion hydroxyde HO^- ($pK_A(H_2O/HO^-) = 14$).

Conséquences:

Pour 2 bases B_1 et B_2 de même concentration initiale en soluté apporté, la **base** la plus forte est celle:

- qui a le taux d'avancement final le plus élevé (si $t_1 > t_2$ alors B_1 plus forte que B_2).
- dont la solution a le **pH** le plus grand (si $pH_1 > pH_2$ alors B_1 plus forte que B_2 car $K_s = [H_3O^+][HO_{(aq)}^-]$ est constant.)
- dont la constante d'acidité est la plus petite (si $K_{A_1} < K_{A_2}$ alors B_1 plus fort que B_2).
- dont le pK_A est le plus grand (si $pK_{A_1} > pK_{A_2}$ alors B_1 plus fort que B_2).

Preuves: (de 3 et 4)

état	avancement	base	+	$H_2O_{(l)}$	=	acide	+	$HO_{(aq)}^-$	
initial	0	c		solvant		0		0	$K = \frac{[acide]_{(aq)} [HO^-]_{(aq)}}{[base]_{(aq)}}$
final	$x_f = \tau$	$c(1 - \tau)$		solvant		τ		τ	

On multiplie le numérateur et le dénominateur de la constante d'équilibre par $[H_3O^+]$:

$$K = \frac{[acide]_{(aq)} [HO^-]_{(aq)} [H_3O^+]_{(aq)}}{[base]_{(aq)} [H_3O^+]_{(aq)}} = \frac{[acide]_{(aq)}}{[base]_{(aq)} [H_3O^+]_{(aq)}} [HO^-]_{(aq)} [H_3O^+]_{(aq)} = \frac{1}{K_A} K_s = \frac{K_s}{K_A}$$

Si la **base** B_1 est plus forte qu'une **base** B_2 , on a $t_1 > t_2$.

Comme $K = \frac{c \cdot \tau^2}{1-\tau}$ est une fonction croissante de t , si $t_1 > t_2$ on a alors $K_1 > K_2$ ce qui entraîne

$$\frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} > \frac{K_2}{K_{A_2}} \text{ et donc } \frac{1}{K_{A_1}} > \frac{1}{K_{A_2}} \text{ soit: } K_{A_1} < K_{A_2} \text{ et } pK_{A_1} > pK_{A_2}.$$

Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité du couple auquel elle appartient est plus petite et donc que le pK_A du couple est plus grand.

4. Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

Les réactions précédentes étaient des réactions acido-basiques dont l'un des couples acide/base contenait l'eau. On généralise ici les résultats obtenus à une réaction entre deux couples acide/base quelconques.

4.1. Relation entre la constante d'équilibre et les constantes d'acidité

acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2.

$$K = \frac{[\text{base 1}]_{(eq)} [\text{acide 2}]_{(eq)}}{[\text{acide 1}]_{(eq)} [\text{base 2}]_{(eq)}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur de la constante d'équilibre par $[H_3O^+]$:

$$K = \frac{[\text{base 1}]_{(eq)} [\text{acide 2}]_{(eq)} [H_3O^+]_{(eq)}}{[\text{acide 1}]_{(eq)} [\text{base 2}]_{(eq)} [H_3O^+]_{(eq)}} = \frac{[\text{base 1}]_{(eq)} [H_3O^+]_{(eq)}}{[\text{acide 1}]_{(eq)}} \times \frac{[\text{acide 2}]_{(eq)}}{[\text{base 2}]_{(eq)} [H_3O^+]_{(eq)}} = K_{A_1} \cdot \frac{1}{K_{A_2}} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$$

$$K = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$$

4.2. Détermination du sens favorisé d'une transformation acido-basique

L'ordre de grandeur de la constante d'équilibre permet de savoir si la réaction est totale, équilibrée ou quasi inexistante.

Attention: Ceci n'est valable que pour une réaction entre un monoacide et une monobase.

Ne l'employer pour d'autre réaction que si tous les nombres stœchiométriques valent 1.

· Si $K > 10^4$, soit $pK_{A_2} - pK_{A_1} > 4$, la transformation est considérée totale dans le sens de gauche à droite.

(La concentration des produits est au moins 100 fois supérieure à celle des réactifs.)

· Si $K \approx 1$, soit $pK_{A_2} \approx pK_{A_1}$, la transformation est un équilibre.

(La concentration des produits est du même ordre de grandeur que celle des réactifs.)

· Si $K < 10^{-4}$, soit $pK_A - pK_{A_2} > 4$, la transformation est considérée totale dans le sens de droite à gauche, ou quasiment inexistante dans le sens de gauche à droite.

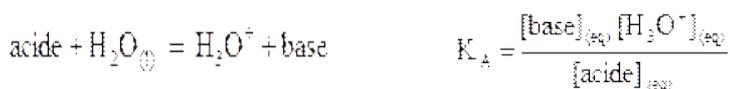
(La concentration des produits est au moins 100 fois inférieure à celle des réactifs.)

5. Diagramme de prédominance

Une espèce chimique est prédominante devant une autre si sa concentration dans la solution est supérieure à celle de l'autre espèce.

Une espèce chimique est majoritaire devant une autre si sa concentration dans la solution est 10 fois supérieure à celle de l'autre espèce.

5.1. Relation entre pH et pK_A



$$\log K_A = \log \left(\frac{[\text{base}]_{(aq)} [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}}{[\text{acide}]_{(aq)}} \right) = \log \left(\frac{[\text{base}]_{(aq)}}{[\text{acide}]_{(aq)}} \right) + \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}$$

$$-pK_A = \log \left(\frac{[\text{base}]_{(aq)}}{[\text{acide}]_{(aq)}} \right) - \text{pH} \quad \text{et} \quad \boxed{\text{pH} = pK_A + \log \left(\frac{[\text{base}]_{(aq)}}{[\text{acide}]_{(aq)}} \right)}$$

5.2. Domaine de prédominance

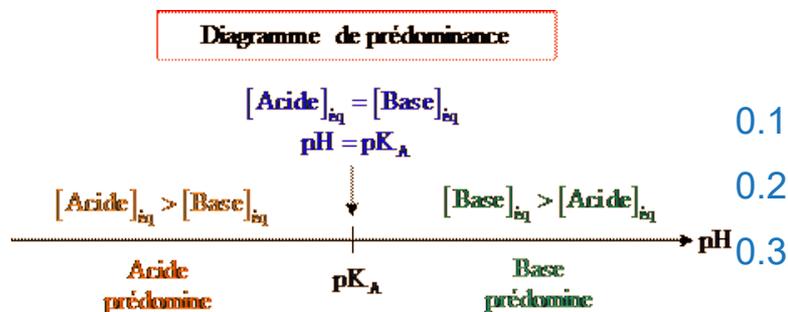
La relation précédente permet de définir trois zones de l'échelle de pH.

· Si $\text{pH} = pK_A$, alors $\log \left(\frac{[\text{base}]_{(aq)}}{[\text{acide}]_{(aq)}} \right) = 0$, ce qui entraîne $[\text{base}]_{(aq)} = [\text{acide}]_{(aq)}$.

Lorsque $\text{pH} = pK_A$, les concentrations des deux espèces conjuguées sont égales.

· Si $\text{pH} < pK_A$, $[\text{base}] < [\text{acide}]$, la forme acide prédomine.

· Si $\text{pH} > pK_A$, $[\text{base}] > [\text{acide}]$, la forme basique prédomine.



5.3. Diagramme de distribution

Cas général:

Exprimons le rapport de la concentration de chaque forme A et B par rapport à la concentration initiale.

Pour une solution de concentration c contenant les espèces conjuguées $A_{(aq)}$ et $B_{(aq)}$ on a: $c=[A_{(aq)}]+$

$$[B_{(aq)}] \text{ et } K_A = \frac{[B_{(aq)}][H_3O^+]_{(aq)}}{[A_{(aq)}} .$$

$$\text{On en déduit: } K_A = \frac{(c-[A])[H_3O^+]}{[A]} \text{ et } K_A[A]=c[H_3O^+]-[A][H_3O^+].$$

$$\frac{[A]}{c} = \frac{[H_3O^+]}{K_A + [H_3O^+]} = \frac{1}{\frac{K_A}{[H_3O^+]} + 1} = \frac{1}{\frac{10^{-pK_A}}{10^{-pH}} + 1} = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_A}} .$$

$$\text{En procédant de même, on trouve } \frac{[B]}{c} = \frac{1}{1 + 10^{pK_A-pH}} .$$

Les rapports $\frac{[A]}{c}$ et $\frac{[B]}{c}$ sont les fractions centésimales molaires de A et B.

On peut multiplier ces résultats par 100 pour les exprimer en %.

Les courbes $\frac{[A]}{c}$ et $\frac{[B]}{c}$ se coupent au point d'abscisse $pH = pK_A$.

Pour $pH < pK_A$, la forme acide A prédomine et pour $pH < pK_A - 1$ la forme basique est quasiment absente.

Pour $pH > pK_A$, la forme basique B prédomine et pour $pH > pK_A + 1$ la forme acide est quasiment absente.

$$\text{Preuve : } pH = pK_A + \log \left(\frac{[B]_{(aq)}}{[A]_{(aq)}} \right)$$

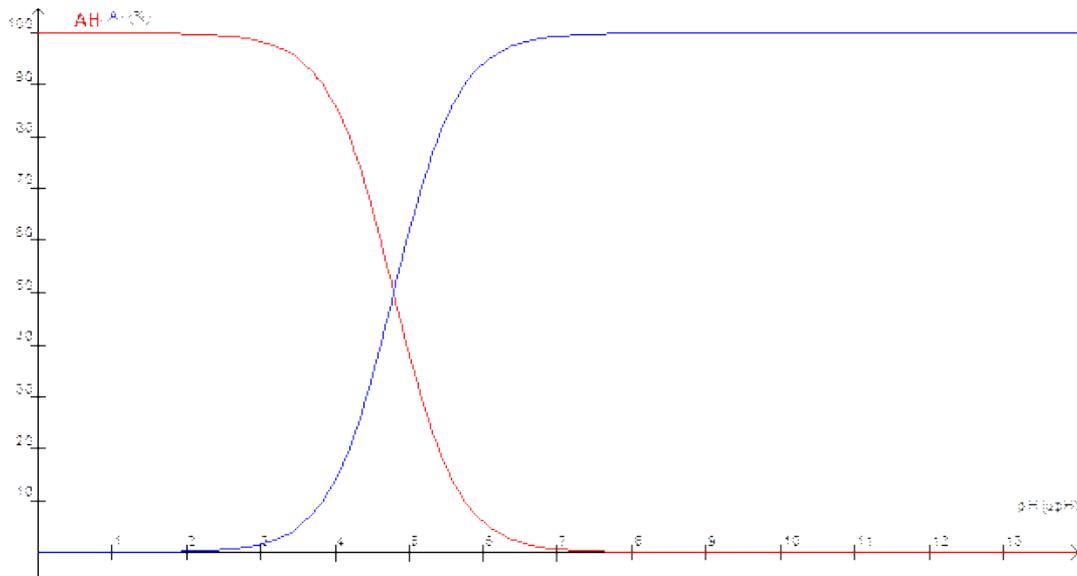
$$\text{A est majoritaire si } [A]_{(aq)} > 10[B]_{(aq)} \Leftrightarrow \frac{[B]_{(aq)}}{[A]_{(aq)}} > \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log \left(\frac{[B]_{(aq)}}{[A]_{(aq)}} \right) < -1 \text{ donc } pH < pK_A - 1$$

$$\text{B est majoritaire si } [B]_{(aq)} > 10[A]_{(aq)} \Leftrightarrow \frac{[B]_{(aq)}}{[A]_{(aq)}} > 10 \Leftrightarrow \log \left(\frac{[B]_{(aq)}}{[A]_{(aq)}} \right) > 1 \text{ donc } pH > pK_A + 1$$

Les deux formes d'un couple acide/ base ne coexistent en quantités du même ordre de grandeur que pour un faible domaine du pH autour de la valeur du pK_A du couple: $pK_A - 1 <$

$pH < pK_A + 1$.

Diagramme du couple acide éthanoïque/ion éthanoate $pK_A = 4,8$.



Le point d'abscisse $pH = pK_A$ est tel que $[acide] = [base]$.

5.4. Cas des indicateurs colorés

Rappels de 1^{ère} S: les indicateurs colorés sont des couples acide/base particulier pour lesquels la forme acide et la forme basique n'ont pas la même couleur.

Teinte sensible: c'est la teinte intermédiaire résultant de la présence simultanée en quantités proches des formes acide et basique de l'indicateur.

En première approximation, une des formes acide ou basique de l'indicateur coloré impose sa couleur au mélange si la concentration de cette forme est 10 fois plus grande que celle de l'autre.

En appliquant les résultats obtenus dans le cas général, on en déduit que la zone de virage d'un indicateur coloré dépend du pK_A du couple $IndH/Ind^-$ et la zone de teinte sensible s'étend approximativement à ± 1 unité de pH autour de la valeur du pK_{Ind} de l'indicateur.

Si $pH < pK_A - 1$, la couleur est celle de la forme acide A qui prédomine.

Si $pH > pK_A + 1$, la couleur est celle de la forme basique B qui prédomine.

En réalité, la zone de virage est souvent plus réduite car il faut tenir compte du pouvoir colorant de chacune des formes en présence et de la sensibilité de l'œil à la couleur.

