

## Equilibre acide-base

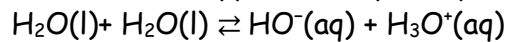
### I. La réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau.

#### 1. Produit ionique de l'eau, $K_e$

L'eau  $H_2O(l)$  appartient à deux couples acide-base :

- $H_3O^+(aq)/H_2O(l)$  ;
- $H_2O(l)/HO^-(aq)$ .

L'équation de réaction de l'eau avec elle-même, appelée autoprotolyse, s'écrit :



La constante d'acidité liée à cette réaction, appelée produit ionique de l'eau et notée  $K_e$ , est calculée à l'aide de la relation suivante :

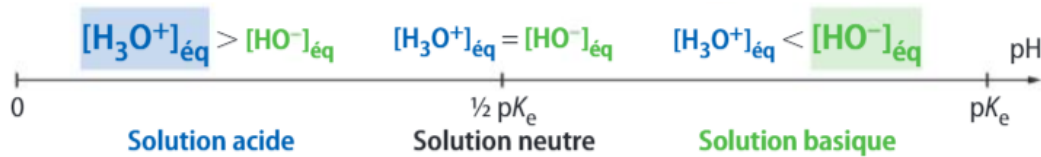
$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [HO^-]_{eq}}{(c^0)^2}, \text{ les concentrations sont données en mol.L}^{-1} \text{ et } c^0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Pour une température donnée, le produit ionique de l'eau a la même valeur pour toutes les solutions aqueuses. À 25 °C,  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ .

On définit aussi le  $pK_e$  :

$$\begin{array}{l} \text{à } 25 \text{ }^\circ\text{C} \\ pK_e = -\log K_e, \\ pK_e = 14 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{soit} \\ \text{et} \end{array} \quad \begin{array}{l} K_e = 10^{-pK_e} \\ K_e = 1,0 \times 10^{-14} \end{array}$$

Dans l'eau pure  $[H_3O^+]_{eq} = [HO^-]_{eq}$ , donc  $K_e = [H_3O^+]_{eq}^2$ , d'où  $pH_{neutre} = \frac{1}{2} pK_e$

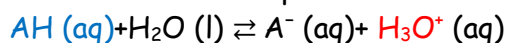


Donc à 25 °C,  $pH = 7,0$

#### 2. Acides et bases faibles

##### Acide faible

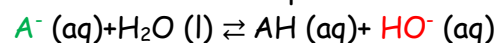
La transformation modélisée par la réaction entre l'acide et l'eau n'est pas totale :  $\tau < 1$



Donc  $[H_3O^+]_f < C_A$  où  $C_A$  est la concentration en acide apporté.

##### Base faible

La transformation modélisée par la réaction entre la base et l'eau n'est pas totale :  $\tau < 1$



Donc  $[HO^-]_f < C_B$  où  $C_B$  est la concentration en base apporté.

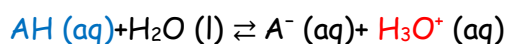
#### Rappel :

Lorsqu'une réaction est limitée, on dit qu'elle atteint un état d'équilibre. Attention, cet état d'équilibre est dynamique, c'est-à-dire que la réaction directe et la réaction inverse se produisent simultanément, à la même vitesse.

#### 3. Cas limite des acides et des bases fortes

##### Acide fort

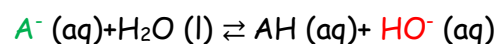
La transformation modélisée par la réaction entre l'acide et l'eau est totale :  $\tau = 1$



Donc  $[H_3O^+]_f = C_A$  où  $C_A$  est la concentration en acide apporté et  $pH = -\log C_A$ .

##### Base forte

La transformation modélisée par la réaction entre la base et l'eau est totale :  $\tau = 1$



Donc  $[HO^-]_f = C_B$  où  $C_B$  est la concentration en base apporté et  $pH = pK_e + \log C_B$ .

II. La constante d'acidité d'un couple acide-base.

1. Constante d'acidité  $K_A$  et  $pK_A$

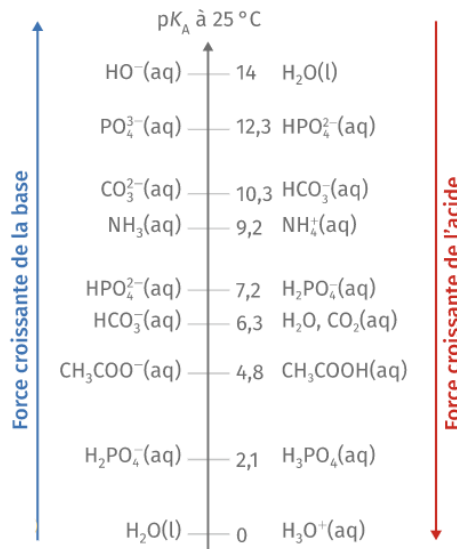
Un couple acide faible/base faible  $AH(aq)/A^-(aq)$  est caractérisé par sa constante d'acidité  $K_A$ , correspondant à la réaction de l'acide avec l'eau et ne dépendant que de la température :

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \times c^0}$$

On définit aussi le  $pK_A$  :  $pK_A = -\log K_A$ , soit  $K_A = 10^{-pK_A}$

2. Forces comparées des acides et des bases dans l'eau

- Un acide  $AH(aq)$  est d'autant plus fort dans l'eau que le  $pK_A$  du couple est petit.
- Une base  $A^-(aq)$  est d'autant plus forte dans l'eau que le  $pK_A$  du couple est grand.



pK<sub>A</sub> de quelques couples acide-base courants

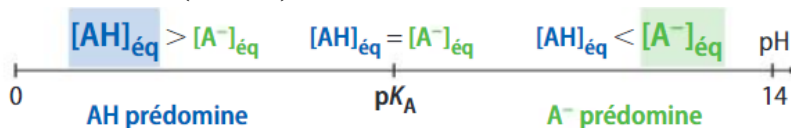
3. Espèce prédominante d'un couple

Pour tout couple on peut écrire :

$$pK_A = -\log\left(\frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) = -\log([H_3O^+]_{eq}) - \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) = pH - \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$$

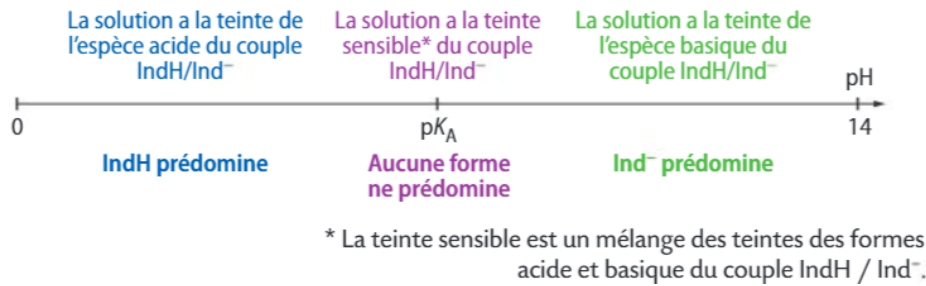
$$\text{et donc : } pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$$

- Si  $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$ , alors  $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) = 0$ , donc  $pH = pK_A$ ;
- Si  $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$ , alors  $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) > 0$ , donc  $pH > pK_A$ ;
- Si  $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$ , alors  $\log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right) < 0$ , donc  $pH < pK_A$ .

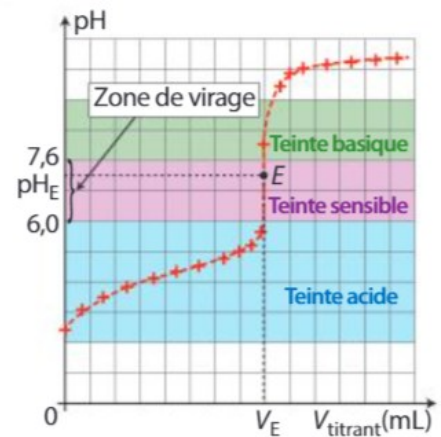


### 3. Cas des indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base noté  $\text{IndH}/\text{Ind}^-$ , dont les espèces conjuguées n'ont pas la même teinte.



Un indicateur coloré acido-basique est adapté à un titrage si la zone de virage de l'indicateur coloré contient le pH à l'équivalence  $\text{pH}_E$  du titrage.

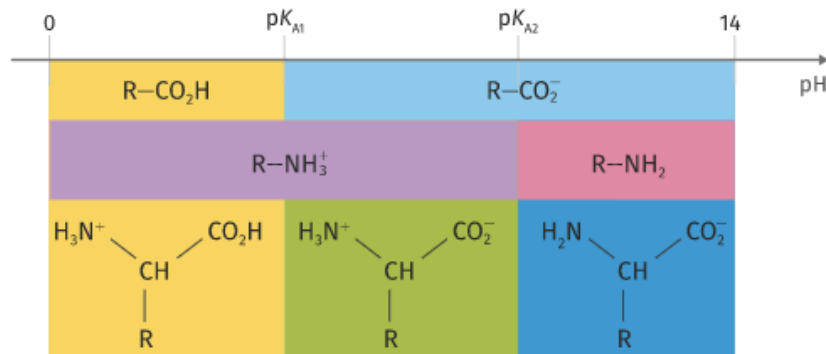


> Le BBT est un indicateur coloré adapté pour ce titrage, car le pH à l'équivalence  $\text{pH}_E$  appartient à la zone de virage de l'indicateur [6,0 – 7,6].

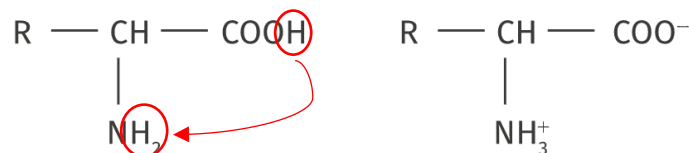
### 4. Cas des acides $\alpha$ -aminés

Un acide  $\alpha$ -aminé est une molécule qui contient un groupe carboxyle  $-\text{CO}_2\text{H}$  et un groupe amine  $-\text{NH}_2$ .

Le groupe carboxyle possède des propriétés acides et le groupe amine des propriétés basiques. Ainsi, un acide  $\alpha$ -aminé peut exister sous trois formes. Il est caractérisé par 2  $\text{pK}_A$  et son diagramme de prédominance sera :



La forme possédant une charge positive et une charge négative est appelée zwitterion (ou amphion). Bien qu'il présente une zone positive et une zone négative, le zwitterion est neutre. Sous sa forme « zwitterionique », l'acide aminé n'a ni perdu ni capté d'ion  $\text{H}^+$ , mais cela correspond à un transfert interne de l'ion  $\text{H}^+$  du groupe carboxyle au groupe amine.



### 5. Cas des solutions tampon

Une solution tampon contient un acide faible et sa base conjuguée en concentration de même ordre de grandeur.

Le pH d'une solution tampon est proche du  $\text{pK}_A$  du couple acide-base présent dans la solution.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu lors d'un ajout modéré d'acide ou de base ou lors d'une dilution modérée.

Les solutions tampons peuvent être utilisées pour étalonner un pH-mètre, pour séparer des espèces chimiques, dans les milieux biologiques, etc.