

S.II - ACIDES ET BASES ; APPROXIMATIONS

1. Acides et bases faibles ; zones de prédominance

- Pour un couple A/B de constante K_a , en solution à la concentration C, on cherche les concentrations [A] et [B] en fonction du pH.

On peut trouver simplement [A] et [B] sans faire le calcul complet ; ainsi la relation : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right)$ montre que :

◊ A prédomine pour $\text{pH} < \text{p}K_a$ (et plus nettement pour $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$) :

$$[\text{A}] \approx \text{C} ; \log([\text{A}]) \approx -\text{pC} ;$$

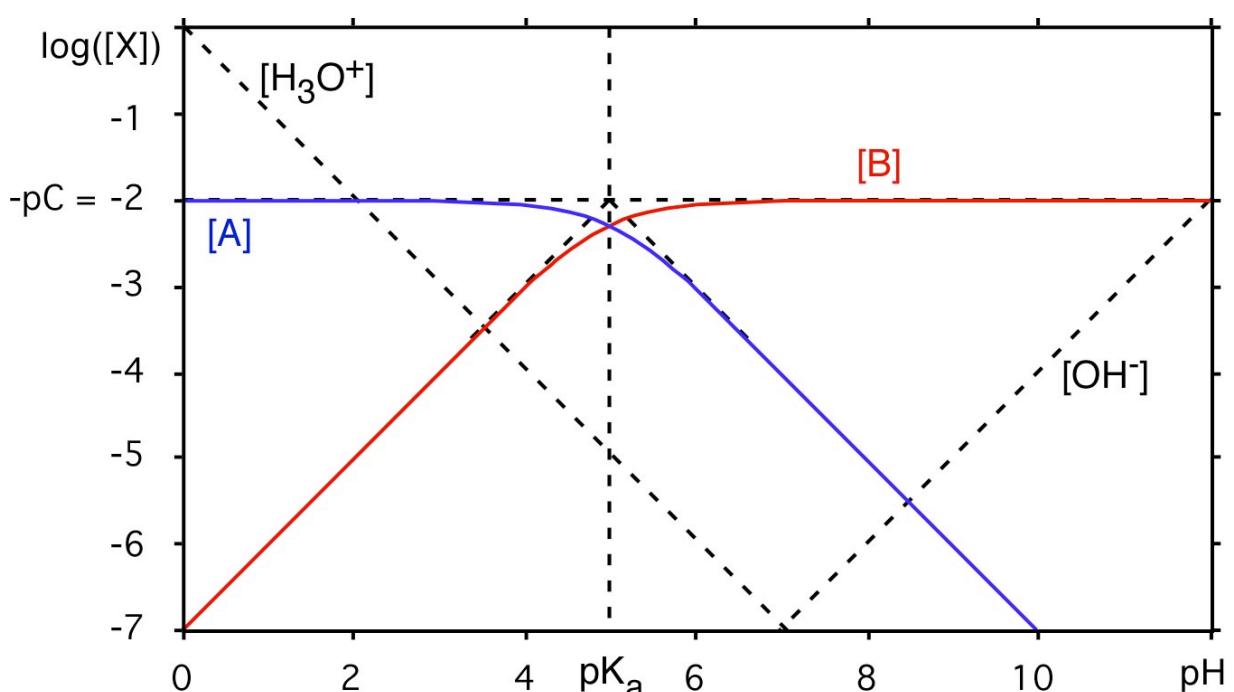
$$[\text{B}] \approx \frac{\text{C} \cdot \text{K}_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} ; \log([\text{B}]) \approx \text{pH} - (\text{p}K_a + \text{pC}) ;$$

◊ B prédomine pour $\text{pH} > \text{p}K_a$ (et plus nettement pour $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$) :

$$[\text{B}] \approx \text{C} ; \log([\text{B}]) \approx -\text{pC} ;$$

$$[\text{A}] \approx \frac{\text{C} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{K}_a} ; \log([\text{A}]) \approx (\text{p}K_a - \text{pC}) - \text{pH}.$$

Ceci peut se résumer sur un diagramme logarithmique des concentrations :



2. Sens prépondérant ; réaction partielle ou totale

- Considérons donc la réaction : $A + B' \rightleftharpoons A' + B$; elle est caractérisée par une constante d'équilibre : $K = \frac{K_a}{K'_a}$ (et la réaction inverse a pour constante d'équilibre : $K' = \frac{1}{K} = \frac{K'_a}{K_a}$).

En première approximation, la condition : $K = \frac{[A'] \cdot [B]}{[A] \cdot [B']} \gg 1$ correspond à des concentrations des produits nettement supérieures à celles des réactifs, c'est-à-dire à une réaction "quasi-totale" (dans la limite de la stœchiométrie). Cette condition peut aussi s'écrire $K' \ll 1$ ou $K_a \gg K'_a$.

Au contraire, la condition $K \ll 1$ correspond à une réaction très partielle (très limitée par l'équilibre, bien que non rigoureusement impossible ; c'est par exemple le cas de l'autoprotolyse).

Entre les deux, la condition $K \approx 1$ correspond à une réaction "équilibrée".

- D'une façon générale, l'acide "le plus fort" (de constante K_a plus grande) tend à réagir avec la base "la plus forte" (base conjuguée de l'acide le plus faible, de constante K'_a plus petite) ; mais la réaction en sens inverse, bien que très limitée, n'est pas impossible.

3. Acides forts et bases fortes

- Un acide A est "acide fort" s'il réagit totalement avec l'eau pour donner la base conjuguée B et l'acide H_3O^+ (les plus faibles) : $A + H_2O \rightarrow B + H_3O^+$. Inversement sa base conjuguée B est "indifférente" (ne réagit pas avec l'eau).

Dans l'eau, toute solution d'acide fort équivaut à une solution de H_3O^+ et de la base conjuguée indifférente.

◊ remarque : en particulier $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (solvant) $\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ (base) + H_3O^+ (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) correspond à un équilibre dont la constante est $K_a = 1$; dans l'eau, les acides forts (plus forts que H_3O^+) sont donc les acides pour lesquels on aurait $K_a > 1$ ($pK_a < 0$), si leur constante était mesurable (environ -10 pour HI ; -9 pour H_2SO_4 ; -6,5 pour HCl ; -1,5 pour HNO_3).

- D'une façon analogue, une base B est "base forte" si elle réagit totalement avec l'eau pour donner l'acide conjugué A et la base OH^- (les plus faibles) : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A} + \text{OH}^-$. Inversement son acide conjugué est "indifférent" (ne réagit pas avec l'eau).

Dans l'eau, toute solution de base forte équivaut à une solution de OH^- et de l'acide conjugué indifférent.

◊ remarque : en particulier $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (solvant) $\rightleftharpoons \text{OH}^-$ (base) + H_3O^+ (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$) correspond à un équilibre de constante $K_e = 10^{-14}$; dans l'eau, les bases fortes (plus fortes que OH^-) sont donc celles pour lesquelles on aurait $K_a < 10^{-14}$ ($pK_a > 14$), si leur constante était mesurable (environ 16 pour CH_3O^- et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$; 33 pour NH_2^-).

4. Compétition entre couples ; réaction prépondérante

- On considère trois couples acido-basiques : A_1/B_1 et A_2/B_2 de constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} ; A'/B' de constante d'acidité K'_a .

On mélange des volumes V_{A_i} de solutions des A_i de concentrations C_{A_i} et un volume $V_{B'}$ d'une solution de B' de concentration $C_{B'}$, puis on cherche lequel des acides A_1 et A_2 réagit le plus avec B' (réaction prépondérante).

- Les réactions : $\text{A}_i + \text{B}' \rightleftharpoons \text{A}' + \text{B}_i$ sont caractérisées par les constantes d'équilibre : $K_i = \frac{K_{ai}}{K'_a}$.

La relation : $\frac{[B_i]}{[A_i]} = K_i \frac{[B']}{[A']}$ indique que les proportions des B_i qui se forment par réaction des A_i sont proportionnelles aux quantités K_i ; si les concentrations $C_i = C_{A_i} \frac{V_{A_i}}{V}$ sont comparables, on peut donc considérer que la réaction prépondérante est celle qui correspond à l'acide A_i le plus fort (les K_i sont proportionnelles aux K'_{ai}).

◊ remarque : si les C_i sont très différentes (y compris l'effet de dilution dû au mélange), la réaction prépondérante est celle qui donne le plus de B_i , même si c'est "moins" en proportion des C_i .

- Le raisonnement est analogue pour la compétition entre deux bases, en considérant que la réaction prépondérante correspond à la base de plus petit K'_{ai} (de plus grand pK'_{ai}).

D'une façon générale, l'effet prépondérant est que l'acide "le plus fort" tend à réagir avec la base "la plus forte" (base conjuguée de l'acide le plus faible).

- Ceci conduit à la méthode d'approximation suivante :
 - ◊ on classe les pK'_{ai} correspondant aux espèces concernées (en considérant $pK_a = 0$ pour les acides forts et $pK_a = pK_e$ pour les bases fortes) ;
 - ◊ on en déduit la réaction prépondérante, et on néglige les autres en première approximation ;
 - ◊ on en déduit les concentrations cherchées, et on vérifie la validité des approximations utilisées.

◊ remarque : cette méthode utilise l'unicité de la réponse au problème posé :

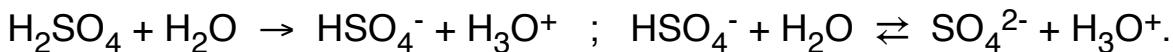
- ◊ si on trouve une réponse cohérente, c'est forcément la bonne ;
- ◊ l'équilibre ne dépend pas de l'ordre de mélange des réactifs.

◊ remarque : une réaction est nettement prépondérante si sa constante est supérieure aux autres d'un facteur 100 (deux unités sur les pK'_{ai}).

5. Acides et bases multiples

- Un acide multiple est un composé qui peut céder plusieurs H^+ ; ainsi :

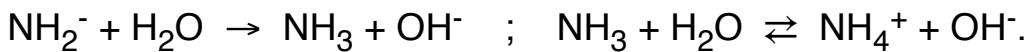
H_2CO_3 (ou CO_{2aq}) ($pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$) acide carbonique ; mais aussi H_2SO_4 (acide sulfurique), dont la première acidité est forte et la seconde “légèrement faible” ($pK_{a2} \approx 1,9$) :



◊ remarque : les solutions usuelles ne dépassent pas $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'approximation de H_2SO_4 diacide fort est généralement acceptable.

◊ remarque : les espèces “intermédiaires”, à la fois acide dans un couple et base dans un autre, sont appelées “amphotères” ou “ampholytes” (acido-basiques) ; c'est le cas par exemple de l'ion HSO_4^- .

- D'une façon analogue, une base multiple est un composé qui peut capter plusieurs H^+ ; par exemple NH_2^- dont la première basicité est forte, et la deuxième (correspondant à la première acidité) est faible ($pK_{a1} = 9,2$) :



- Considérons par exemple un acide faible double AH_2 correspondant à :



Dans une solution de cette espèce acido-basique “A” (sous trois formes), à la concentration C (au total), on peut trouver simplement les concentrations $[AH_2]$, $[AH^-]$ et $[A^{2-}]$ en fonction du pH sans faire le calcul exact.

Ainsi : $pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[AH^-]}{[AH_2]}\right) = pK_{a2} + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}\right)$ montre que AH_2 est

prédominant sur AH^- pour $pH < pK_{a1}$, AH^- étant lui même prédominant sur A^{2-} dans la mesure où $pH < pK_{a2}$. Par suite :

$$[AH_2] \approx C ; \quad \log([AH_2]) \approx -pC ;$$

$$\log([AH^-]) \approx pH - (pK_{a1} + pC) ; \quad \log([A^{2-}]) \approx 2pH - (pK_{a1} + pK_{a2} + pC).$$

De même, A^{2-} prédomine pour $pH > pK_{a2}$:

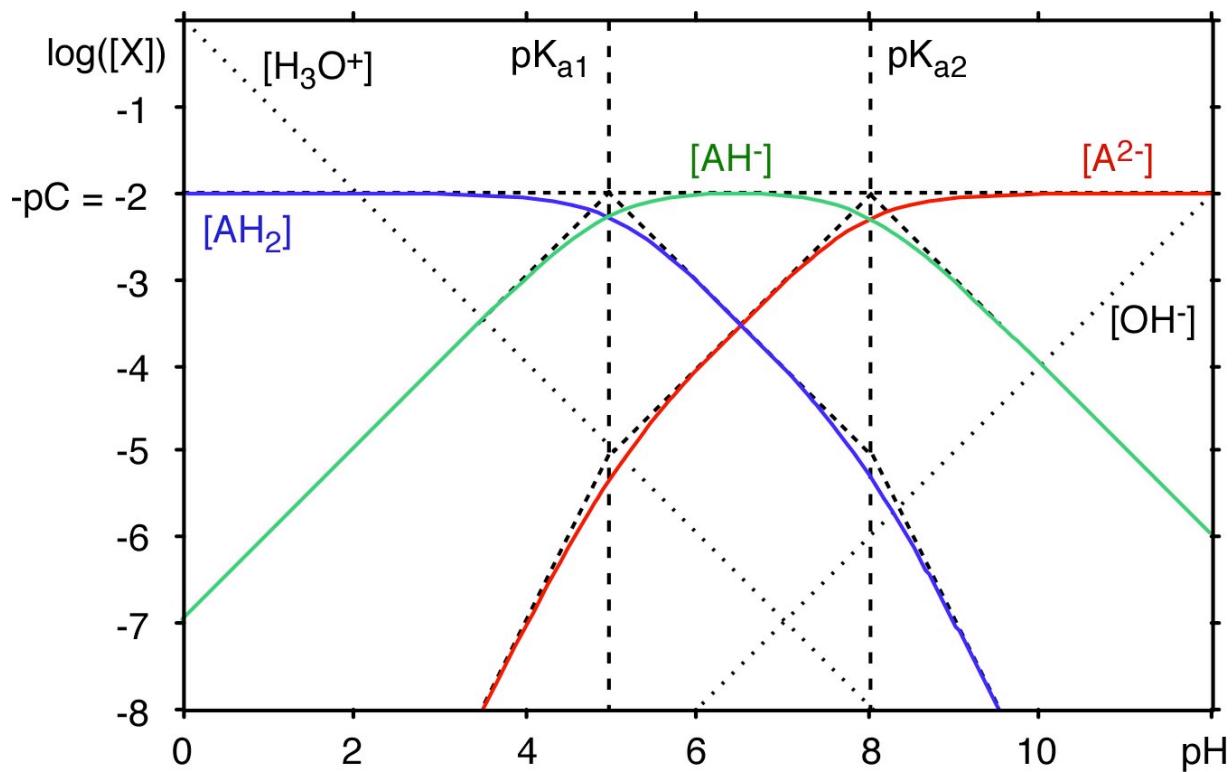
$$[A^{2-}] \approx C ; \log([A^{2-}]) \approx -pC ;$$

$$\log([AH^-]) \approx (pK_{a2} - pC) - pH ; \log([AH_2]) \approx (pK_{a1} + pK_{a2} - pC) - 2pH.$$

Enfin, AH^- prédomine dans la zone intermédiaire $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$:

$$[AH^-] \approx C ; \log([AH^-]) \approx -pC ;$$

$$\log([AH_2]) \approx (pK_{a1} - pC) - pH ; \log([A^{2-}]) \approx pH - (pK_{a2} + pC).$$



exercices n° I, II, III et IV.