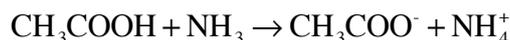


# Chapitre 1 : réactions acido-basique

## 1. Généralités

Une réaction acido-basique traduit un transfert de proton(s)  $H^+$  entre deux espèces chimiques.

Exemple : réaction entre l'ammoniac et l'acide éthanoïque (ou acide acétique)



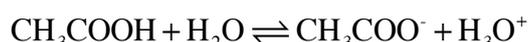
On note les rôles différents des deux réactifs (théorie de Brønsted et Lowry - 1923)

- le premier est susceptible de libérer un proton (dans notre exemple, l'acide acétique) ; il s'agit de l'acide
- le second est susceptible de capter un proton (dans notre exemple, l'ammoniac) ; il s'agit de la base

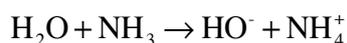
À chaque acide ou base correspond une base ou un acide conjugué ; on parle de couple *acide / base* notés de manière conventionnelle  $AH / A^-$  ou  $BH^+ / B$ .

Exemple : la réaction acido-basique fait intervenir les couples  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  et  $NH_4^+ / NH_3$ .

Les échanges de proton ne peuvent être effectués que dans des solvants protiques tels que l'eau. Un proton n'existe pas à l'état libre dans l'eau puisqu'il n'est qu'échangé. Ainsi, un acide ne peut jouer son rôle d'acide que s'il est en présence d'une base capable de fixer le proton libéré. À défaut d'une base spécifique, ce sera le solvant qui jouera ce rôle :



De même, le solvant peut jouer le rôle d'acide pour d'autres bases :



L'eau joue à la fois le rôle d'acide (couple  $H_3O^+ / H_2O$ ) et de base (couple  $H_2O / HO^-$ ) ce qui définit un caractère amphotère. On dit de l'eau que c'est un ampholyte. La réaction acido-basique faisant intervenir les deux couples de l'eau est la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



de constante d'équilibre à  $25^\circ C$   $Ke = 10^{-14}$  ( $pKe = -\log(Ke) = 14$ )

En 1909, Sørensen définit le potentiel hydrogène,  $pH$ , d'une solution diluée par la relation

$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(h)$$

Dans le cas de l'eau pur, on a :

$$K_e = 10^{-14} = [H_3O^+] \times [HO^-] = h^2 \text{ soit } h = 10^{-7}$$

On obtient ainsi pour l'eau  $pH = 7$  ce qui définit à un  $pH$  neutre.

Les réactions acido-basiques étant en général quasi-instantanées, nous supposons par la suite les équilibres comme toujours atteints immédiatement.

Par la suite, nous distinguerons :

- les monoacides : espèces chimiques capables de céder un seul proton (ex : l'acide chlorhydrique HCl)
- les monobases : espèces chimiques capables de capter un seul proton (ex : la soude NaOH)
- les polyacides : espèces chimiques capables de céder plusieurs protons (ex : l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- les polybases : espèces chimiques capables de capter plusieurs protons (ex : ion carbonate que l'on trouve dans le calcaire CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

Dans le cas d'un polyacide ou d'une polybase, plusieurs couples *acide/base* interviendront.

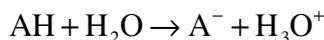
Exemple : dans le cas de l'acide phosphorique interviennent les couples H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> / HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Les espèces chimiques appartenant à deux couples *acide/base* et jouant pour l'un le rôle de l'acide, pour l'autre le rôle de la base (exemples : H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> et HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sont appelées ampholytes.

## 2. Force des acides et des bases

### 2.1. Acides forts et bases fortes - Effet de nivellement par le solvant

Un composé est appelé acide fort en solution aqueuse si et seulement si sa réaction d'hydrolyse est totale :

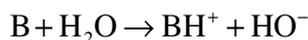


Remarque : il s'ensuit que la base conjuguée A<sup>-</sup> n'a aucune aptitude à capter un proton ; elle est dite « indifférente ».

Comme un acide fort est converti totalement en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, l'ion oxonium représente par conséquent l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau.

Il s'ensuit qu'il est impossible de comparer deux acides forts (HCl et HNO<sub>3</sub> par exemple) puisque leurs comportements sont identiques. On dit que leurs forces sont nivelées par le solvant.

Un composé est appelé base forte en solution aqueuse si et seulement si sa réaction de protonation est totale :



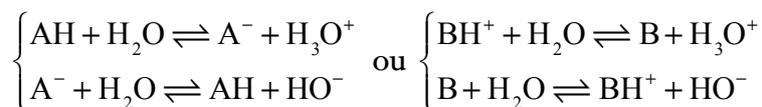
Remarque : il s'ensuit que l'acide conjugué BH<sup>+</sup> n'a aucune aptitude à libérer un proton ; il est dit « indifférent ».

Comme une base forte est convertie totalement en HO<sup>-</sup>, l'ion hydroxyde représente par conséquent la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

Tout comme pour les acides, on a donc un effet de nivellement pour les bases fortes.

## 2.2. Acides et bases faibles - Effet de différenciation par le solvant

On parle d'acide ou de base faible dès que la réaction du composé avec l'eau (hydrolyse ou protonation) n'est que partielle. On a alors :



À chacune de ces deux réactions correspond une constante d'équilibre.

- constante d'acidité :  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$  ou  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$
- constante de basicité :  $K_b = \frac{[\text{HO}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$  ou  $K_b = \frac{[\text{AH}][\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]}$

On remarque alors que :

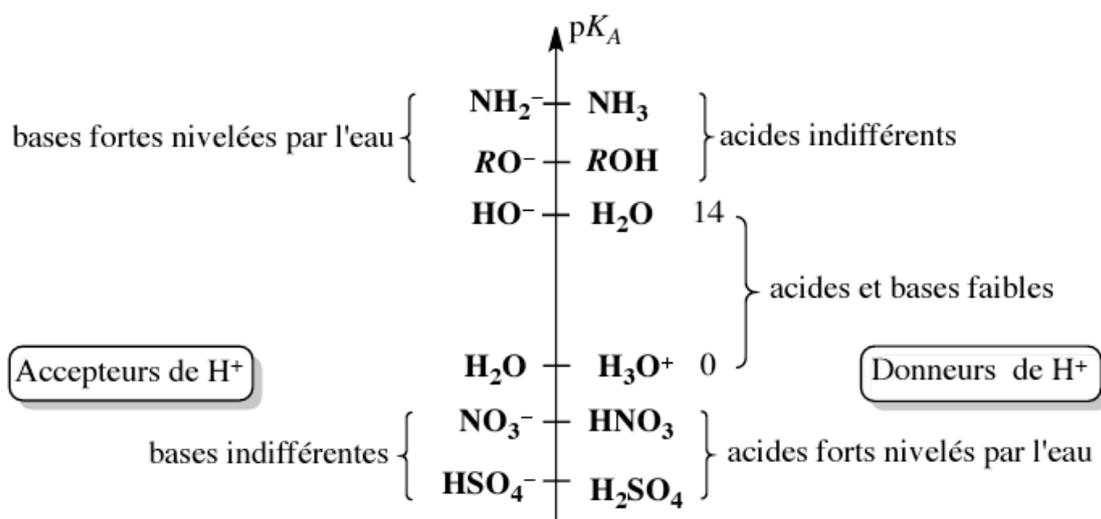
$$K_a K_b = K_e \Leftrightarrow pK_a + pK_b = pK_e$$

Les  $pK_a$  et  $pK_b$  mesurables dans l'eau d'un couple *acide/base* sont compris entre 0 et 14. Les deux constantes étant liées, on caractérise les différents couples *acide/base* par la seule constante d'acidité  $K_a$ .

L'eau permet de différencier la force des acides ou des bases faibles ; on parle d'effet de différenciation par le solvant.

- plus la force d'un acide est importante, plus son hydrolyse par l'eau est grande (réaction favorisée dans le sens  $\rightleftharpoons$ ), plus  $K_a$  est grande ( $pK_a$  petit)
- plus la force d'une base est importante, plus sa protonation par l'eau est grande (réaction favorisée dans le sens  $\rightleftharpoons$ ), plus  $K_b$  est grande et donc  $K_a$  petite ( $pK_a$  grand)

On obtient alors le diagramme suivant sur lequel on place les couples *acide/base* sur une échelle des  $pK_a$ .



Cette échelle est limitée par l'effet de nivellement par l'eau et donc par les couples  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  (acide le plus fort  $pK_a = 0$ ) et  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$  (base la plus forte  $pK_a = 14$ ).

### 2.3. Diagrammes de prédominance ou majorité

Soit le couple  $AH/A^-$  de constante d'acidité  $K_a$ . On peut écrire :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

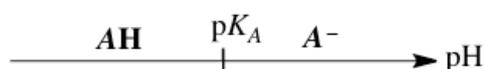
Soit

$$[H_3O^+] = \frac{[AH]K_a}{[A^-]} \Leftrightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

Il s'ensuit qu'on a :

- si  $pH > pK_a$  alors  $[A^-] > [AH]$  : l'espèce basique prédomine
- si  $pH < pK_a$  alors  $[A^-] < [AH]$  : l'espèce acide prédomine

On obtient ainsi le diagramme de prédominance suivant :



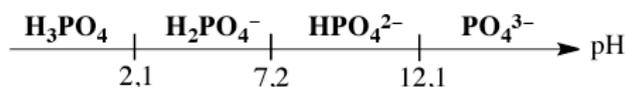
On dit d'une espèce qu'elle est majoritaire par rapport à l'autre s'il existe un rapport d'au moins 10 entre leurs concentrations. Ainsi, on a :

- si  $pH > pK_a + 1$  alors  $[A^-] > 10[AH]$  : l'espèce basique est majoritaire ; on supposera alors dans les calculs que  $[A^-] \gg [AH]$
- si  $pH < pK_a - 1$  alors  $10[A^-] < [AH]$  : l'espèce acide est majoritaire ; on supposera alors dans les calculs que  $[A^-] \ll [AH]$

Exercice : tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques dérivées de l'acide phosphorique (triacide).

Données :  $pK_1(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1$  ;  $pK_2(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2$  ;  $pK_3(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1$

Correction : on obtient



Exercice : on dissout du carbonate de sodium solide  $Na_2CO_3$  (concentration totalement dissoute notée  $C_0$ ) dans un litre d'eau. On mesure le  $pH$  et on obtient  $pH \approx 8$ . Quelle est la composition de la solution.

Données :  $pK_1(CO_2, H_2O/HCO_3^-) = 6,3$  ;  $pK_2(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

Correction : à ce  $pH$ , l'espèce  $HCO_3^-$  est majoritaire donc  $[HCO_3^-] \approx C_0$

Par ailleurs :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 \times C_0}{h} = 10^{-2,3} \times C_0 \text{ et } [\text{CO}_{2(aq)}] = \frac{h \times C_0}{K_1} = 10^{-1,7} \times C_0$$

On s'intéresse maintenant au cas des ions de l'eau : ions oxonium et hydroxyde. On a toujours :

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

- si  $h > \omega = \frac{K_e}{h} \Leftrightarrow h^2 > K_e$  alors  $pH < 7$  : on a prédominance des ions oxonium donc une solution acide
- si  $h < \omega = \frac{K_e}{h} \Leftrightarrow h^2 < K_e$  alors  $pH > 7$  : on a prédominance des ions hydroxyde donc une solution basique
- si  $h > 10\omega = 10 \frac{K_e}{h} \Leftrightarrow h^2 > 10K_e = 10^{-13}$  alors  $pH < 6,5$  : on a majoritairement des ions oxonium et on supposera dans le calculs  $h \gg \omega$
- si  $10h < \omega = \frac{K_e}{h} \Leftrightarrow h^2 < \frac{K_e}{10} = 10^{-15}$  alors  $pH > 7,5$  : on a majoritairement des ions hydroxyde et on supposera dans le calculs  $h \ll \omega$

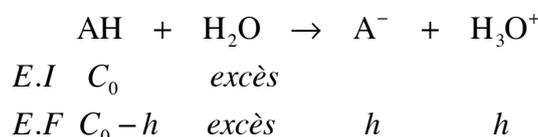
Remarque : nous verrons par la suite que les cas  $pH > 7,5$  et  $pH < 6,5$  permettent de négliger la réaction d'autoprotolyse de l'eau vis à vis d'autres réactions acido-basiques.

#### 2.4. Coefficient de dissociation - Loi de dilution d'Ostwald

On considère l'introduction d'un acide AH dans l'eau à la concentration initiale  $C_0$ . Le coefficient de dissociation  $\alpha$  est défini comme la proportion d'acide ayant réagi avec l'eau afin de donner la base conjuguée  $A^-$ .

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0}$$

- s'il s'agit d'un acide fort, alors ce dernier est totalement hydrolysé et converti en  $A^-$ . On a alors :  $\alpha = 1$
- s'il s'agit d'un acide faible, alors on a



Ainsi

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{h}{C_0}$$

Or, on a également :

$$K_a = \frac{h[A^-]}{[AH]} = \frac{h^2}{C_0 - h} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C_0$$

Pour de faible taux de dissociation ( $\alpha \ll 1$ ), on peut écrire :

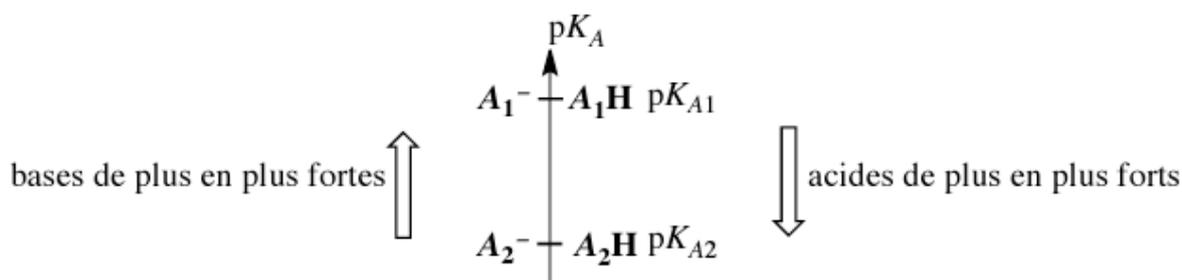
$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$$

On obtient ainsi la loi de dilution d'Ostwald : plus un acide faible est dilué ( $C_0 \rightarrow 0$ ), plus il se comporte comme un acide fort ( $\alpha \rightarrow 1$ ). Il en est de même pour une base faible.

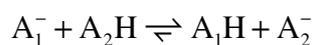
### 2.5. Prédiction du sens d'échange de protons - Règle du gamma

Le transfert de proton s'effectue toujours de l'acide le plus fort (le plus donneur de proton) vers la base la plus forte (la plus apte à accepter le proton).

Soient deux couples  $A_1H/A_1^-$  et  $A_2H/A_2^-$  de constantes d'acidité respectives  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ .



L'échange de proton susceptible d'intervenir s'écrit :

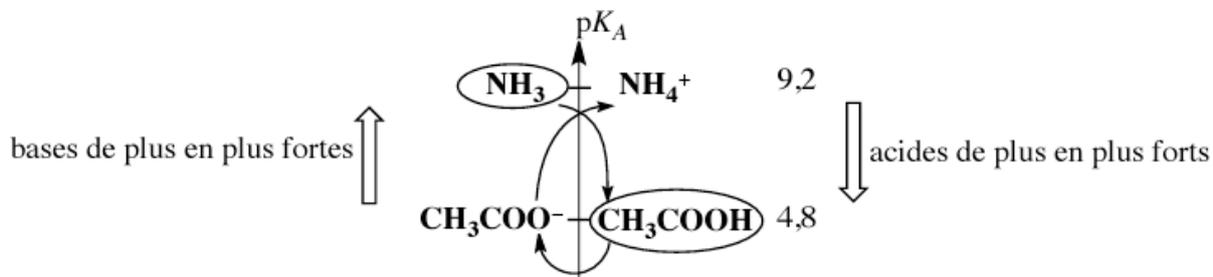


Ceci peut se vérifier à l'aide de la constante d'équilibre de la réaction :

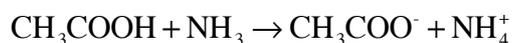
$$K_T^o = \frac{[A_1H][A_2^-]}{[A_1^-][A_2H]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

On a bien que  $K_T^o > 1 \Leftrightarrow K_{a2} > K_{a1} \Leftrightarrow pK_{a1} > pK_{a2}$

Il s'ensuit la règle dite « du gamma ». Par exemple, la réaction entre les couples  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  et  $NH_4^+/NH_3$ .



On retrouve la réaction



Exercice : Calculer la constante d'équilibre de la réaction précédente et vérifier que celle-ci est quantitative.

Données :  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  et  $pK_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

Correction : on obtient

$$K_T^\circ = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{4,4} \gg 1$$

La réaction est donc bien quantitative.

### 3. Analyse chimique d'une solution

#### 3.1. Description du problème

On se propose de déterminer à l'état d'équilibre les concentrations des différentes espèces chimiques en partant de conditions initiales précises. Pour cela, on dispose :

- des expressions des constantes d'équilibre des différentes réactions ayant lieu
- des équations traduisant la conservation de la matière
- de l'équation de conservation de la charge électrique (la solution initialement neutre électriquement le reste après transformation)

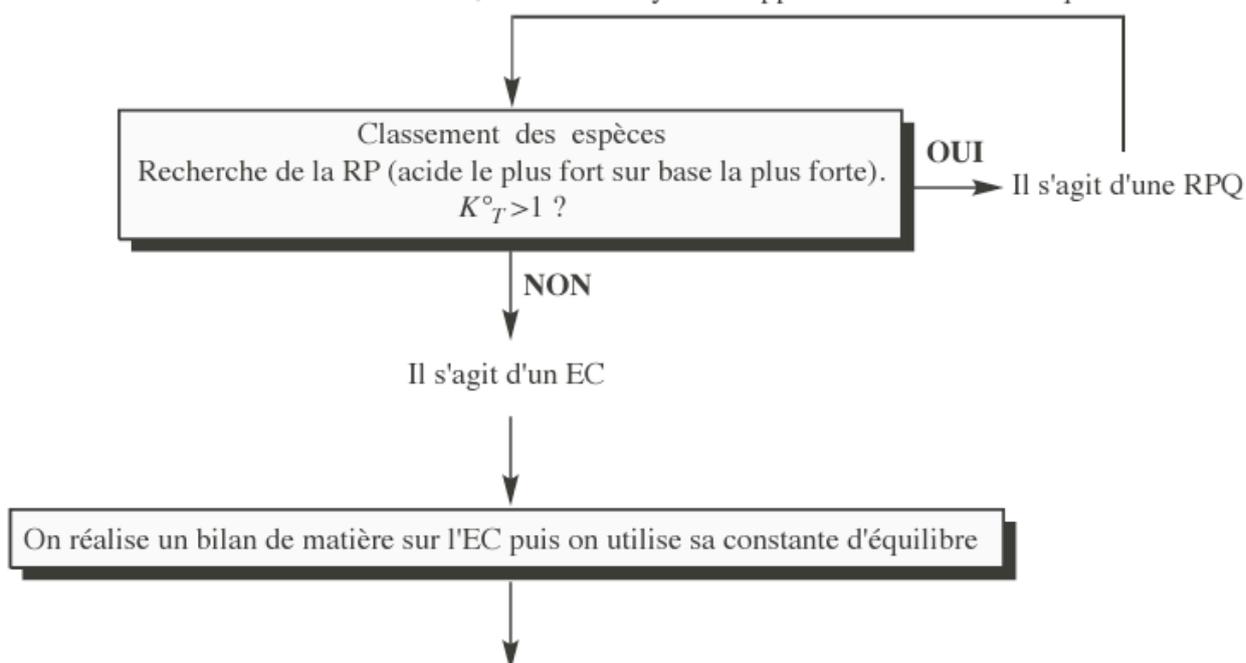
Toutefois, le traitement mathématique est très compliqué (système de  $N$  équations à  $N$  inconnues). On utilise ainsi la méthode de la réaction prépondérante.

#### 3.2. Méthode de la réaction prépondérante

La méthode suivante repose sur le principe suivant : le  $pH$  et les concentrations ne dépendent que de l'état d'équilibre et des conditions initiales et non du chemin emprunté.

Il s'agit donc de considérer le chemin le plus simple possible. Pour cela, on procèdera de la manière suivante :

La réaction a lieu totalement, un nouveau système apparaît : une solution "équivalente".



- État initial (E.I) : on commence par lister l'ensemble de toutes les espèces acido-basiques présentes à l'état initial en supposant celles-ci non dissociées. Tous les couples acido-basiques engagés (y compris les couples de l'eau) sont placés sur une échelle des  $pK_a$ . Les espèces présentes sont entourées
- Réaction prépondérante : on identifie la réaction prépondérante, réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte et on établit la valeur de sa constante d'équilibre  $K$ . La réaction prépondérante est dite :
  - quantitatives (R.P.Q) si  $K_r^\circ > 1$  (dans ce cas, la règle du gamma est vérifiée) ; la réaction est alors supposée totale aboutissant à la disparition complète du réactif limitant et conduisant à un nouveau système appelé système équivalent (S.E). Ce dernier définit un nouvel E.I pour lequel on recherche une nouvelle réaction prépondérante aboutissant éventuellement à un nouveau système équivalent, cela jusqu'à épuisement des R.P.Q.
  - d'équilibre ou équilibre de contrôle (E.C) si  $K_r^\circ \leq 1$  (sens inverse du gamma) ; cette réaction traduit l'équilibre final du système
- Système à l'équilibre (E.F) : à l'aide de la constante d'équilibre de l'E.C et d'un bilan de matière, on obtient les concentrations et le  $pH$  à l'état final d'équilibre

### 3.3. Exemple

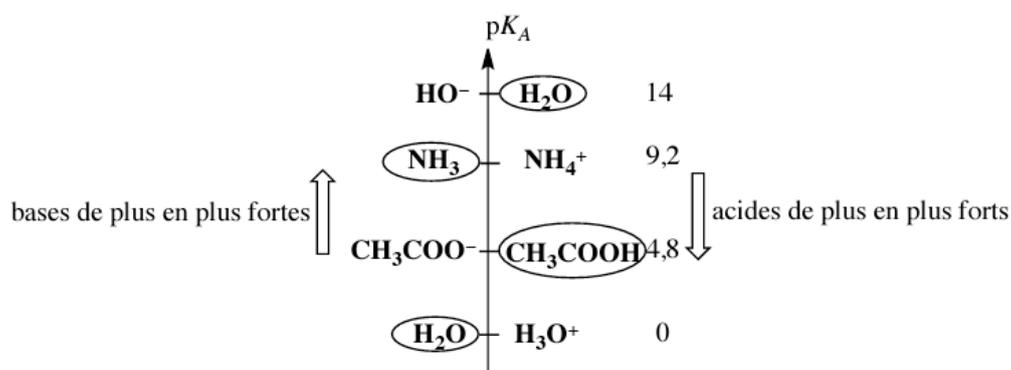
On considère un mélange d'acide acétique et d'ammoniac de concentrations respectives

$$C_{0,1} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_{0,2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

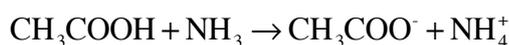
On cherche la composition finale du mélange sachant que

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8 \text{ et } pK_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$$

✓ Etat initial et recherche d'une réaction prépondérante quantitative



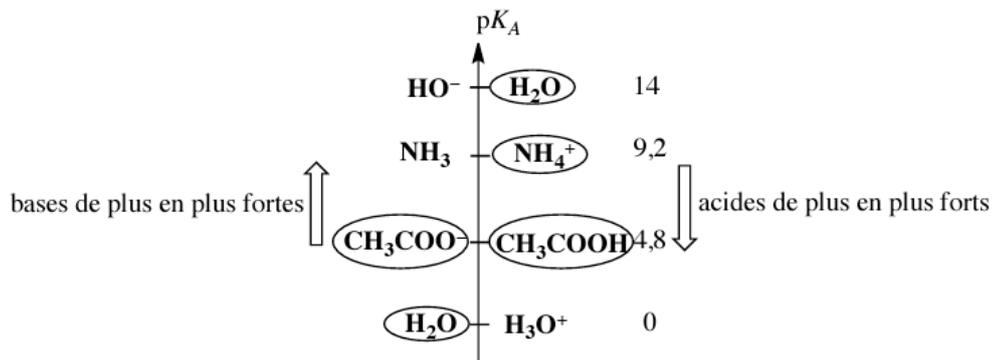
On a la R.P.Q



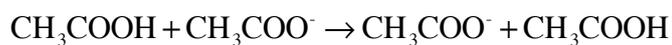
de constante :  $K_r^\circ = 10^{4,4} \gg 1$

- ✓ Solution équivalente et nouvelle recherche d'une réaction prépondérante : la réaction précédente conduit à la solution équivalente pour laquelle on a à l'état initial un mélange d'acide acétique, d'ions ammonium et d'ions acétate, tous à la concentration  $C_{0,2}$ .

On a alors :



On n'a plus de réaction prépondérante quantitative mais un état de contrôle



de constante :  $K_T^\circ = 1$

- ✓ Bilan de matière sur l'état de contrôle et utilisation de la constante d'équilibre : comme  $K_T^\circ = 1$ , la réaction prépondérante ne modifie pas les concentrations des espèces en présence. Ainsi, on trouve :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 10^{-4,8} \text{ soit } pH = 4,8$$