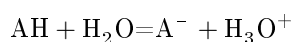


TRANSFORMATIONS CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

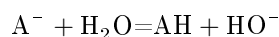
1 ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

1.1 Définitions et constante d'équilibre

Une réaction acido-basique (ou réaction acide/base) est interprétée comme un **transfert de proton** H^+ entre un **donneur**, appelé **acide**, et un **accepteur**, appelé **base**. La réaction d'un acide AH sur l'eau s'écrit :

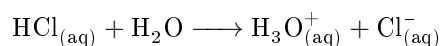


La réaction d'une base A^- sur l'eau s'écrit :

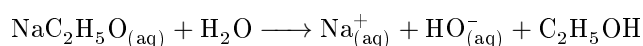


Définitions :

- Donneur et accepteur de protons sont regroupés au sein d'un **couple acido-basique** noté AH/A^- (ou parfois BH^+/B).
- Au sein d'un couple acido-basique, l'espèce A^- est appelée **base conjuguée** de l'acide AH.
- L'eau appartient à deux couples acido-basiques : H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- , et peut jouer à la fois le rôle d'un acide et d'une base : c'est une espèce **amphotère** (ou un **ampholyte**).
- Un **acide fort** est un acide qui est totalement **dissocié** lorsqu'il est en solution aqueuse : la réaction acido-basique avec l'eau est totale (HNO_3 , HCl).

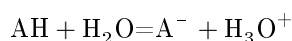


De même, une **base forte** est une base qui réagit totalement avec l'eau (NaC_2H_5O , $NaOH$, KOH).



- On appelle **acide faible** (ou **base faible**) un acide ou une base qui ne réagit pas totalement avec l'eau. Par exemple, l'acide éthanoïque (CH_3COOH) est un acide faible et l'ammoniac (NH_3) est une base faible : lorsqu'on les dissout dans l'eau ces espèces existent dans la solution.
- Une espèce capable de donner plusieurs protons est appelée un **polyacide** : H_3PO_4 est un triacide qui peut donner trois protons pour former $H_2PO_4^-$, puis HPO_4^{2-} , puis PO_4^{3-} .
- Une espèce capable d'accepter plusieurs protons est appelée une **polynase** : CO_3^{2-} est une dibase qui peut accepter deux protons pour former HCO_3^- , puis H_2CO_3 .

La réaction d'un acide faible AH sur l'eau est caractérisée par une constante d'équilibre K_A appelée **constante d'acidité** :



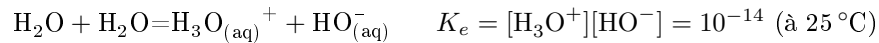
$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]c^0}$$

où c^0 est une concentration standard égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (qui est souvent non explicitée dans les calculs). On définit également le pK_A d'un acide :

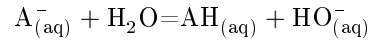
$$pK_A = -\log(K_A)$$

Remarques :

- Même en l'absence d'acide ou de base, une solution aqueuse est **toujours** le siège d'une réaction appelée **autoprotolyse de l'eau**, pour laquelle on définit la constante K_e :



- On définit également $\text{p}K_e = -\log(K_e) = 14$.
- La réaction d'une base faible A^- sur l'eau est caractérisée par une constante d'équilibre K_B appelée **constante de basicité** :



$$K_B = \frac{[\text{AH}][\text{HO}^-]}{[\text{A}^-]c^0}$$

- Là encore on définit $\text{p}K_B = -\log(K_B)$.
- Pour un couple AH/A^- , on a donc les relations suivantes :

$$K_A \times K_B = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e = 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_e = 14 \quad (25^\circ\text{C})$$

Le pH d'une solution est défini par :

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$$

Puisque l'on est en solution aqueuse suffisamment diluée, l'activité des ions oxonium H_3O^+ est égale à leur concentration divisée par c^0 . On peut donc écrire :

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

Le pH d'une solution aqueuse est toujours compris entre 0 et 14.

Remarques :

- Parallèlement, on définit également le pOH d'une solution par :

$$\text{pH} = -\log([\text{HO}^-])$$

- En raison de l'autoprotolyse de l'eau, les concentrations en ions oxonium (H_3O^+) et hydroxyde (HO^-) sont liées par la relation :

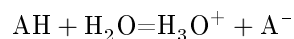
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e$$

Donc le pH et le pOH d'une solution sont reliés par la relation suivante :

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14 \quad (25^\circ\text{C})$$

1.2 Force d'un acide ou d'une base : échelle de $\text{p}K_A$

Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement son proton H^+ lorsqu'il réagit avec l'eau. Le cas limite étant un acide fort qui réagit totalement avec l'eau. Considérons un acide faible AH dans l'eau, on peut écrire l'équilibre suivant :



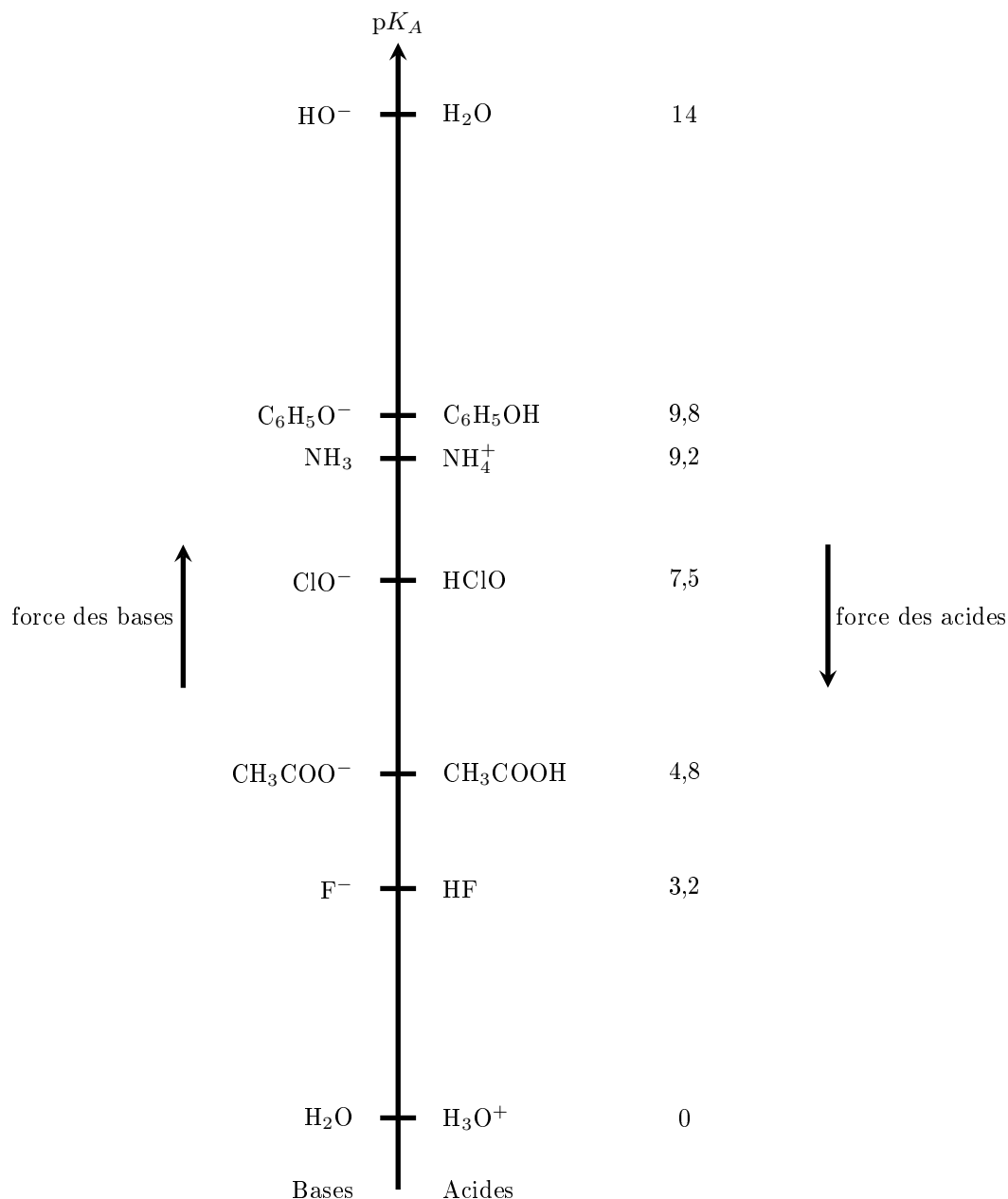
Plus l'acide AH est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens gauche \rightarrow droite : on forme beaucoup de produits. Or on sait que la constante d'acidité s'exprime :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Donc **plus un acide est fort, plus sa constante d'acidité K_A est grande, et plus sont $\text{p}K_A$ est faible.**

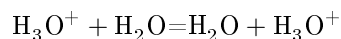
De même, la force d'une base faible est mesurée en considérant sa capacité à accepter des protons. **Plus une base est forte, plus sa constante de basicité K_B est grande et plus sont $\text{p}K_B$ est faible.**

On utilise une échelle d'acidité pour disposer les couples acido-basiques en fonction de leur pK_A :



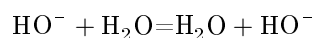
Remarques :

- Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible (et réciproquement).
- L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau. La réaction de l'ion oxonium sur l'eau est la suivante :



Ainsi, la constante d'acidité du couple H_3O^+/H_2O est $K_A = 1$ et son pK_A est nul.

- L'ion hydroxyde HO^- est la base la plus forte qui existe dans l'eau. La réaction de l'ion hydroxyde sur l'eau est la suivante :



Ainsi, la constante de basicité du couple H_2O/HO^- est $K_B = 10^{-14}$ et son pK_A est égal à 14 ($pK_B = 0$).

- Ainsi les échelles d'acidité dans l'eau sont limitées entre 0 et 14. Les acides forts ont un pK_A inférieur à 0 et les bases fortes ont un pK_A supérieur à 14, mais la détermination expérimentale de ces valeurs est très difficile : on ne distingue pas deux acides forts, ou deux bases fortes dans l'eau, ils sont équivalents à H_3O^+ ou HO^- respectivement.

1.3 Diagrammes de prédominance

Un **diagramme de prédominance** fait apparaître l'espèce acido-basique **majoritaire** selon le pH de la solution. Pour un couple AH/A^- , la constante d'acidité s'écrit :

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

En prenant le logarithme de cette expression, on obtient :

$$\log(K_A) = \log([\text{A}^-]) + \log([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log([\text{AH}])$$

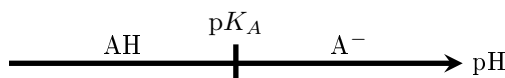
soit

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(K_A) + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

Finalement, on obtient :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

Ainsi, si $\text{pH} > \text{p}K_A$, la relation précédente indique que $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$, donc l'espèce basique est majoritaire. Si $\text{pH} < \text{p}K_A$, la relation précédente indique que $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$, donc l'espèce acide est majoritaire. On représente cela sur un diagramme de prédominance :



Une espèce est dite **prédominante** si sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle des autres espèces. Les autres espèces sont alors **négligeables**.

- Acide AH prédominant : $[\text{AH}] \geq 10 \times [\text{A}^-]$, ce qui donne en utilisant cette condition dans l'expression précédente :

$$\frac{1}{[\text{AH}]} \leq \frac{1}{10 \times [\text{A}^-]}$$

soit

$$\text{pH} \leq \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{10[\text{A}^-]}\right)$$

d'où

$$\text{pH} \leq \text{p}K_A - 1$$

- Base A^- prédominante : $10 \times [\text{AH}] \leq [\text{A}^-]$, ce qui donne en utilisant cette condition dans l'expression précédente :

$$\frac{1}{10 \times [\text{AH}]} \geq \frac{1}{[\text{A}^-]}$$

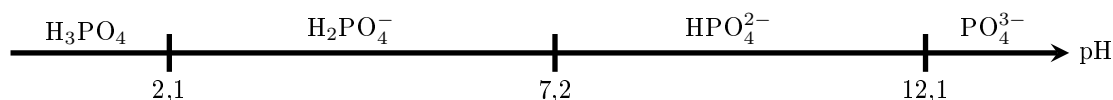
soit

$$\text{pH} \geq \text{p}K_A + \log\left(\frac{10[\text{AH}]}{[\text{AH}]}\right)$$

$$\text{pH} \geq \text{p}K_A + 1$$

Ainsi le $\text{p}K_A$ marque la frontière entre le domaine où l'acide est **majoritaire** et celui où la base est **majoritaire**, mais il faut s'éloigner de cette frontière d'au moins une unité de pH pour avoir une des espèces **prédominante** et l'autre **négligeable**. Les espèces AH et A^- ne coexistent dans des proportions significatives que dans l'intervalle $[\text{p}K_A - 1, \text{p}K_A + 1]$.

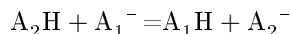
Exemple : Diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H_3PO_4 . Les trois acidités de cet acide sont : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$: $\text{p}K_A = 2,1$; $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$: $\text{p}K_A = 7,2$; $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$: $\text{p}K_A = 12,1$.



1.4 Échange de proton H^+

Une réaction acido-basique résulte d'un **échange de proton H^+** . On peut prévoir quantitativement le sens de cet échange : le transfert de proton H^+ a toujours lieu de l'acide le plus fort (celui qui donne le plus facilement des protons) vers la base la plus forte (celle qui accepte le plus facilement les protons).

Prenons deux couples acido-basiques A_1H/A_1^- (pK_{A1}) et A_2H/A_2^- (pK_{A2}). On mélange l'acide A_2H et la base A_1^- . La réaction qui peut avoir lieu s'écrit :



Afin de juger du caractère favorable de la réaction, on calcule la constante d'équilibre relative à l'équation précédente K^0 :

$$K^0 = \frac{[A_2^-][A_1H]}{[A_1^-][A_2H]}$$

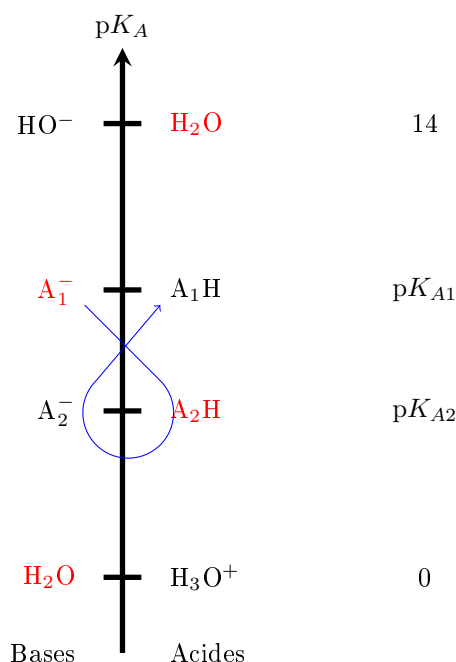
En multipliant en haut et en bas par la concentration en ion oxonium $[H_3O^+]$, on fait apparaître les constantes d'acidité des deux couples :

$$K^0 = \frac{[A_1H]}{[A_1^-][H_3O^+]} \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(pK_{A1} - pK_{A2})}$$

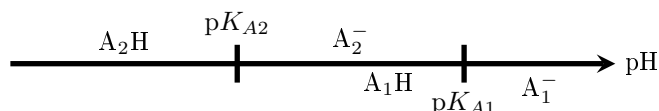
L'échange de protons est favorable si $K^0 > 1$, soit si le pK_A du couple engageant la base (ici pK_{A1}) est supérieur au pK_A du couple engageant l'acide (ici pK_{A2}).

Remarques :

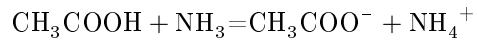
- Il est possible de prévoir le caractère favorable d'une réaction acido-basique grâce à une échelle de pK_A , on met en évidence les espèces présentes (en rouge), si en reliant les espèces en présence et les produits formés, on dessine un γ (en bleu), la réaction est favorable :



- Il est également possible de prévoir le résultat en dessinant un diagramme de prédominance : la réaction est favorable s'il existe un domaine de pH où les espèces A_2^- et A_1H sont toutes les deux majoritaires, et qu'il n'existe pas de domaine de pH où A_1^- et A_2H sont tous les deux majoritaires.



Exemple : Considérons le mélange d'ammoniac NH_3 et d'acide éthanoïque (CH_3COOH). Le couple $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ est caractérisé par $\text{p}K_{A1} = 9,2$, le couple $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ est caractérisé par $\text{p}K_{A2} = 4,8$. Calculons la constante d'équilibre associée à la réaction acido-basique entre l'ammoniac et l'acide éthanoïque :



$$K^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

On multiplie en haut et en bas par la concentration en ion oxonium :

$$K^0 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{(\text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2})}$$

On trouve donc une constante $K^0 = 10^{4,4} \gg 1$. On en conclut que la réaction est favorable.