

AQ1 REACTIONS ACIDE-BASE EN SOLUTION AQUEUSE

I. Rappel : concept acide-base

I.1. la théorie de Brönsted (1923)

Un **acide** est une espèce chimique susceptible de libérer un proton H^+ ,
 Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ ,

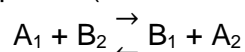
I.2. Couple acide-base

- AH un acide : par définition $AH \xrightleftharpoons{\quad} A^- + H^+$ (notation symbolique)
 $\Rightarrow A^-$ est la base conjuguée de AH,
 $\Rightarrow AH / A^-$ est un couple acide / base
 (type: HCO_2H / HCO_2^-).
- B une base : par définition $B + H^+ \xrightleftharpoons{\quad} BH^+$ (notation symbolique)
 $\Rightarrow BH^+$ est l'acide conjugué de B,
 $\Rightarrow BH^+ / B$ est un couple acide / base
 (type: NH_4^+ / NH_3).

II. Les réactions acide-base

II.1. Définition

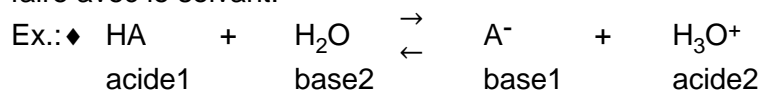
Une réaction acide-base est une réaction d'échange protonique entre un donneur de proton (forme acide du couple n°1: A_1 / B_1) et un accepteur de proton (forme basique du couple n°2: A_2 / B_2) :



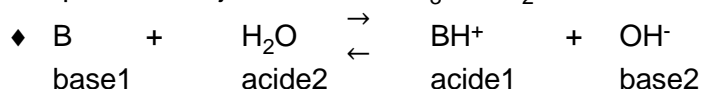
Un acide ne peut libérer un proton que s'il y a en solution une base pour le capter.

II.2. Réactions avec l'eau

H^+ n'existe pas en solution aqueuse il ne peut être qu'échangé; l'échange protonique peut aussi se faire avec le solvant.



couples mis en jeu: HA / A^- et H_3O^+ / H_2O



couples mis en jeu: BH^+ / B et H_2O / OH^-

II.3. H_2O solvant amphotère

♦ Un corps amphotère ou un ampholyte est une espèce chimique possédant à la fois un caractère acide et un caractère basique.

- ♦ Réaction d'auto ionisation de H_2O : $H_2O + H_2O \xrightleftharpoons{\quad} H_3O^+ + OH^-$
 \Rightarrow réaction acide-base: base1 acide2 acide1 base2
 \Rightarrow couples mis en jeu : H_2O / OH^- et H_3O^+ / H_2O .
 \Rightarrow constante de l'équilibre = produit ionique de l'eau

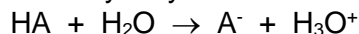
$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C$$

La réaction est aussi appelée réaction d'autoprotolyse de l'eau.

III. Forces des acides et des bases

III.1. Acide fort - base forte

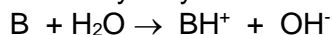
- ♦ Acide fort = acide pour lequel la réaction d'hydrolyse est totale:



- une solution aqueuse de HA ne contient pas de molécule de HA.
- base conjuguée d'un acide fort = base indifférente (aucune aptitude à capter des H^+)

Exemples: HCl , HNO_3 .

- ♦ Base forte = base pour laquelle la réaction d'hydrolyse est totale:

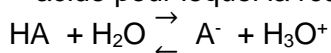


- une solution aqueuse de B ne contient pas de molécule de B.
- acide conjugué d'une base forte = acide indifférent.

Exemples : NaOH , NH_2^- .

III.2. Acide faible - Base faible

- ♦ Acide faible = acide pour lequel la réaction d'hydrolyse n'est que partielle:



D'après la loi d'action de masse cet équilibre est caractérisé par la constante:

$$K_A = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{soit: } K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

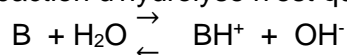
K_A = constante d'acidité du couple AH / A^-

On définit aussi $\text{p}K_A = -\log_{10} K_A$ (donné dans les tables).

L'acide HA est d'autant plus fort que son $\text{p}K_A$ est petit.

Exemples : HF/F^- $\text{p}K_A = 3,2$
 HCN/CN^- $\text{p}K_A = 9,3$

- ♦ Base faible = base pour laquelle la réaction d'hydrolyse n'est que partielle:



Cet équilibre est caractérisé par la constante $K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$

K_B = constante de basicité du couple BH^+ / B

On définit aussi $\text{p}K_B = -\log_{10} K_B$.

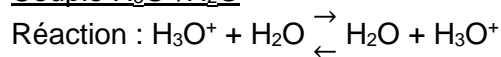
La base B est d'autant plus forte que son $\text{p}K_B$ est petit.

Exemples : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $\text{p}K_B = 4,8$
 $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ $\text{p}K_B = 10,7$

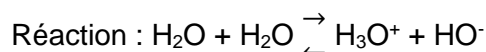
III.3. Cas de l'eau .

- ♦ $\text{p}K_A$ et $\text{p}K_B$ de H_2O .

Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$



Constante d'acidité $K_A = 1 \Rightarrow \text{p}K_A(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$



Constance de basicité $K_B = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e \Rightarrow \text{p}K_B(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 14$

Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

Réaction : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Constante d'acidité $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e \Rightarrow \text{p}K_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$

Réaction : $\text{HO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^-$

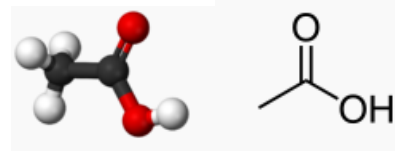
Constance de basicité $K_B = 1 \Rightarrow \text{p}K_B(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 0$

♦ Relation entre le $\text{p}K_A$ et $\text{p}K_B$ d'un même couple acide-base (ex: AH/A^-):

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

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

D'où à 25°C $\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_e = 14$



III.4. Cas des polyacides ou des polybases.

Soit H_nA un polyacide, on peut appliquer la loi d'action de masse à chacun des équilibres relatif à une de ces acidités, on définit ainsi n constantes d'acidité.

Exemple :

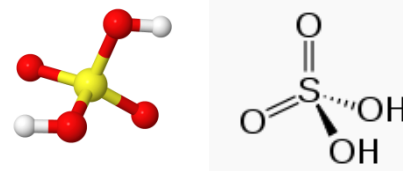
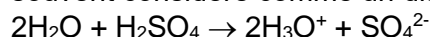
$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ $\text{p}K_{A1} = 7,0$ et $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ $\text{p}K_{A2} = 13,0$

III.5. Quelques acides-bases à connaître.

• Acide sulfurique

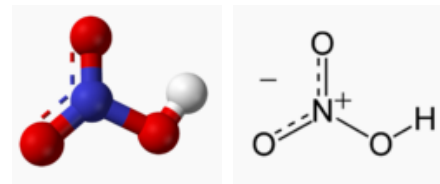
L'acide sulfurique, appelé jadis huile de vitriol ou vitriol, est un composé chimique de formule H_2SO_4 .

C'est un acide minéral dont la première acidité est forte (la deuxième a un $\text{p}K_A$ très faible de 1.9) est seulement dépassée par quelques super acides. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, où il se dissocie en libérant des cations hydronium. En première approximation il est souvent considéré comme un diacide fort dans l'eau :



• Acide nitrique

L'**acide nitrique**, parfois appelé *acide azotique*, est un composé chimique de formule HNO_3 . Liquide incolore lorsqu'il est pur, il s'agit d'un acide fort, généralement utilisé en solution aqueuse, jadis appelée « eau-forte » par les alchimistes puis les graveurs sur cuivre.

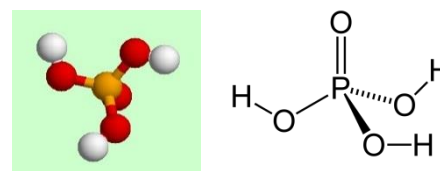


• Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse ayant pour solutés des ions oxonium (H_3O^+) et des ions chlorure (Cl^-). On peut l'obtenir par dissolution dans l'eau du chlorure d'hydrogène (HCl) qui est un gaz. Le gaz HCl est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse. L'acide chlorhydrique est le principal constituant des acides gastriques. C'est un acide couramment utilisé comme réactif dans l'industrie chimique.

• Acide phosphorique

L'acide phosphorique est un triacide de formule H_3PO_4 . Ses trois acidités sont faibles ($\text{p}K_{A1} = 2.1$; $\text{p}K_{A2} = 7.2$ et $\text{p}K_{A3} = 12.7$)



• Acide acétique

L'acide acétique ou acide éthanóïque est un acide carboxylique de formule chimique : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ou CH_3COOH .

C'est un acide faible dans l'eau ($pK_A = 4.8$)

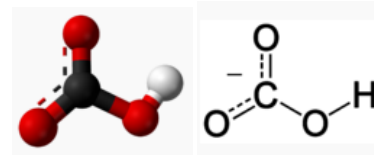
- La soude

La solution d'hydroxyde de sodium, souvent appelée soude, est une solution aqueuse transparente. Concentrée, elle est corrosive et souvent appelée lessive de soude. L'hydroxyde de sodium, appelé également soude ou soude caustique, est un solide ionique de formule chimique NaOH. Il se présente généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches, corrosives. Il est très soluble dans l'eau

- L'ion hydrogénocarbonate

L'ion hydrogénocarbonate est un ion polyatomique dont la formule chimique est HCO_3^- . Il a une double propriété, il est à la fois acide et base appartenant à deux couples acido-basiques différents, on appelle cela une espèce amphotère.

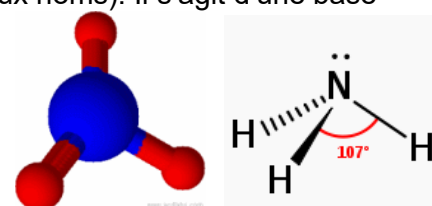
($pK_{A1} = 6.3$ et $pK_{A2} = 10.3$)



- L'ammoniac

L'ammoniac est un composé chimique de formule NH_3 (groupe générique des *nitrures d'hydrogène*). Dans les conditions de température et de pression ordinaire, c'est un gaz fortement soluble dans l'eau. La solution correspondant est appelée ammoniacque (mais on confond souvent les deux noms). Il s'agit d'une base faible

($pK_A = 9.2$)



III.6. Echelle d'acidité

- ♦ Effet de nivellement du solvant:

- d'après les définitions d'un acide fort et d'une base forte, H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister en solution aqueuse et OH^- est la base la plus forte qui puisse exister en solution aqueuse.

- l'échelle d'acidité est donc limitée:

Seuls les couples pour lesquels $0 \leq pK_A \leq 14$ peuvent être différenciés en solution aqueuse.

♦ Exemples

Bases de plus en plus fortes ↑	Bases Fortes	CH ₃ CH ₂ O ⁻	16	CH ₃ CH ₂ OH	Acides indifférents
		HO ⁻	14	H ₂ O	
	Bases faibles	CO ₃ ²⁻	10.3	HCO ₃ ⁻	Acides faibles
		NH ₃	9.2	NH ₄ ⁺	
		HCO ₃ ⁻	6.3	H ₂ CO ₃	
		CH ₃ CO ₂ ⁻	4.8	CH ₃ CO ₂ H	
	Bases indifférentes	H ₂ O	0	H ₃ O ⁺	Acides Forts
		Cl ⁻	-7	HCl	
↓ Acides de plus en plus forts					

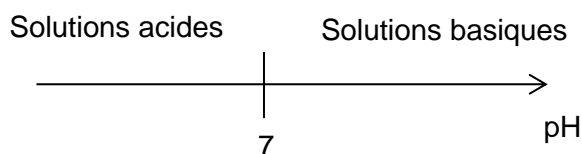
IV. Domaines de prédominance**IV.1. Définition du pH d'une solution aqueuse**

♦ Définition : $\text{pH} = -\text{Log}_{10}(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$ où $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ = activité de H_3O^+

Cas des solutions diluées = cas usuel : $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

♦ Cas de l'eau pure : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log}_{10}(\sqrt{K_e}) = 7$ (à 25°C)
 \Rightarrow solution dite neutre.

♦ Conséquence: une solution est dite acide si $\text{pH} < 7$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$)
 une solution est dite basique si $\text{pH} > 7$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$)



Remarque :

On définit $\text{pOH} = -\text{Log}_{10}(a_{\text{HO}^-})$ comme à l'équilibre on a toujours $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-]$, on obtient $\text{pOH} + \text{pH} = \text{p}K_e$.

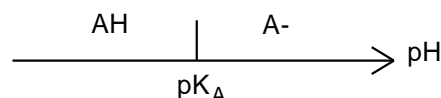
IV.2. Domaines de prédominance

♦ Considérons le couple AH / A^- de constante d'acidité $K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ soit $pH = pK_A + \text{Log} \frac{[A^-]}{[AH]}$

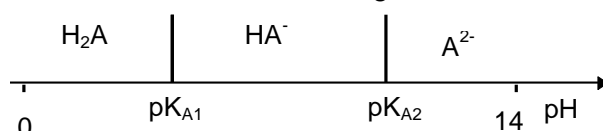
On en déduit:

- Si $pH < pK_A$ alors $[A^-] < [AH]$ AH prédomine sur A^- .
- Si $pH = pK_A$ alors $[A^-] = [AH]$
- Si $pH > pK_A$ alors $[A^-] > [AH]$ A^- prédomine sur AH .

⇒ Diagramme (simplifié) de prédominance :



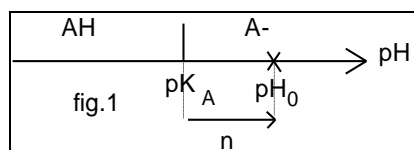
♦ Pour les polyacides il est possible de superposer les diagrammes de prédominances relatifs à chaque couple; ce qui donne dans le cas d'un diacide le diagramme ci-dessous:



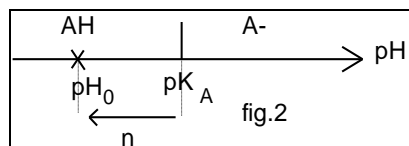
IV.3. Lecture d'un diagramme

Exemples :

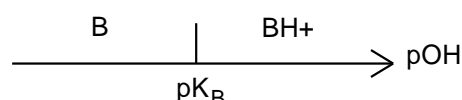
- $\frac{[A^-]}{[AH]} > 10^n \Leftrightarrow pH_0 \geq pK_A + n$ (fig.1)



- $\frac{[A^-]}{[AH]} < 10^{-n} \Leftrightarrow pH_0 \leq pK_A - n$ (fig.2)



Rq : Un raisonnement totalement analogue peut être mené sur les couples BH^+ / B en remplaçant pK_A par pK_B et pH par $pOH = -\log_{10}([HO^-])$.



V. Diagrammes de distribution

V.1. Présentation

On peut tracer le diagramme de distribution pour des espèces acido-basiques. Il s'agit de tracer le graphe du pourcentage de chacune des espèces en fonction pH.

Exemple Diagramme de distribution de l'acide acétique CH_3COOH

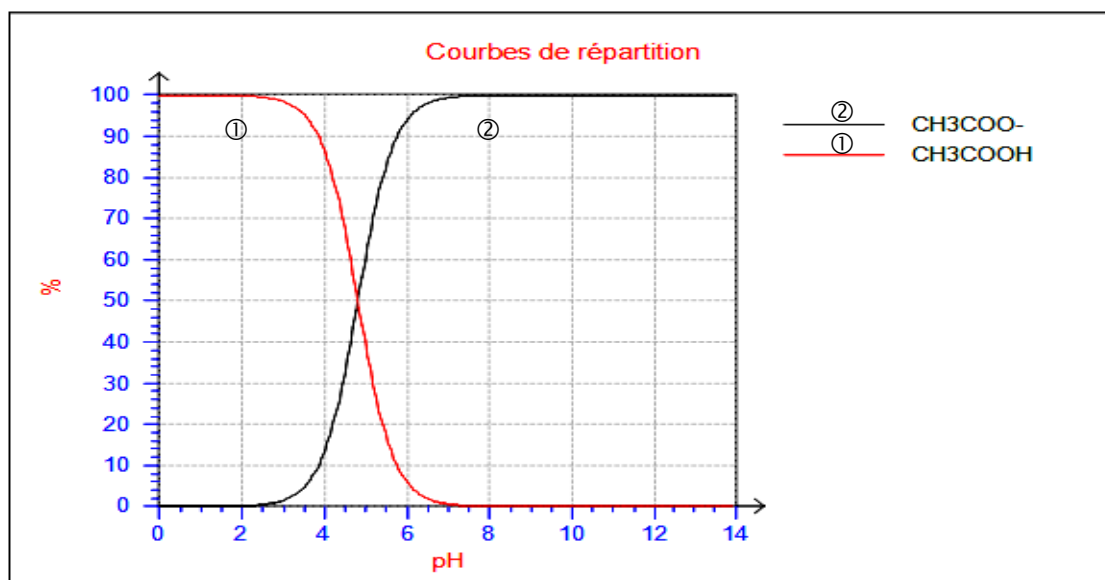
Le pH de la solution d'acide acétique de concentration initiale C_0 peut varier de manière continue par addition de soude concentrée de sorte que la variation de volume puisse être négligée.

Si on note C_A la concentration en acide acétique CH_3COOH et C_B celle en acétate CH_3COO^- , C_A et C_B vérifient les deux équations suivantes :

La conservation de la matière $C_0 = C_A + C_B$

La constante d'acidité : $K_A = \frac{hC_B}{C_A}$ (pour simplifier on note $h = [H_3O^+]_{eq}$)

On calcule alors $\alpha_A = \frac{C_A}{C_0}$ et $\alpha_B = \frac{C_B}{C_0}$ correspondant aux pourcentages respectifs de l'acide acétique et de l'acétate présents en solution.



Calcul :

Par la conservation de la matière : $\frac{1}{\alpha_A} = 1 + \frac{C_B}{C_A}$

Constant d'acidité : $\frac{C_B}{C_A} = \frac{K_A}{h}$

D'où $\alpha_A = \frac{h}{h+K_A}$

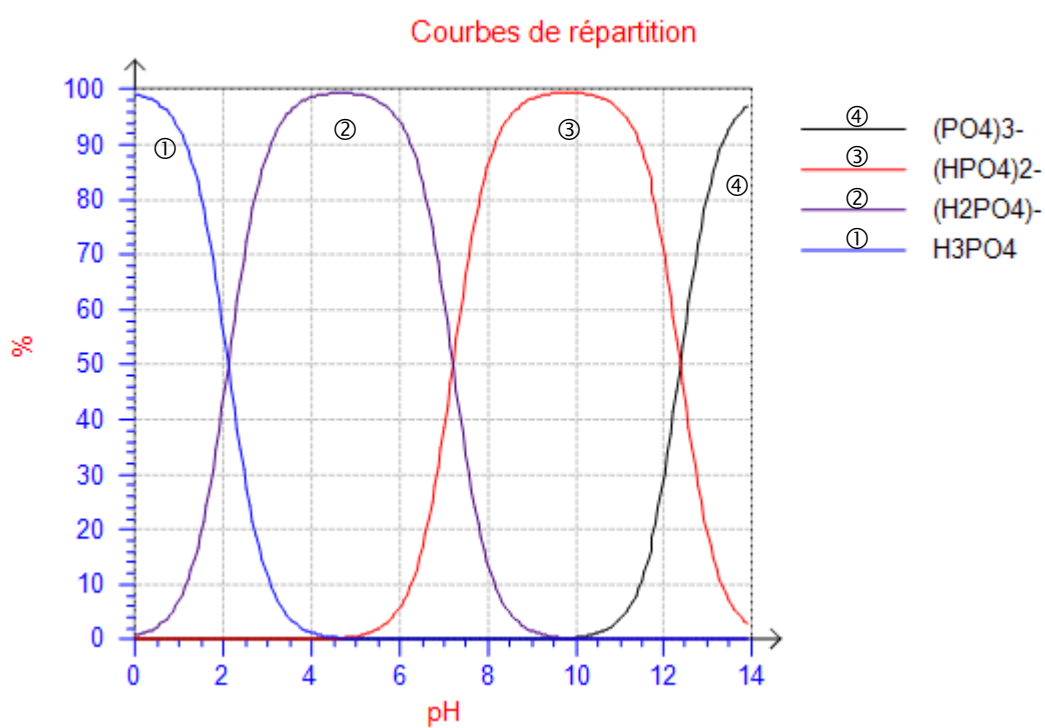
De même on trouve $\alpha_B = \frac{K_A}{h+K_A}$

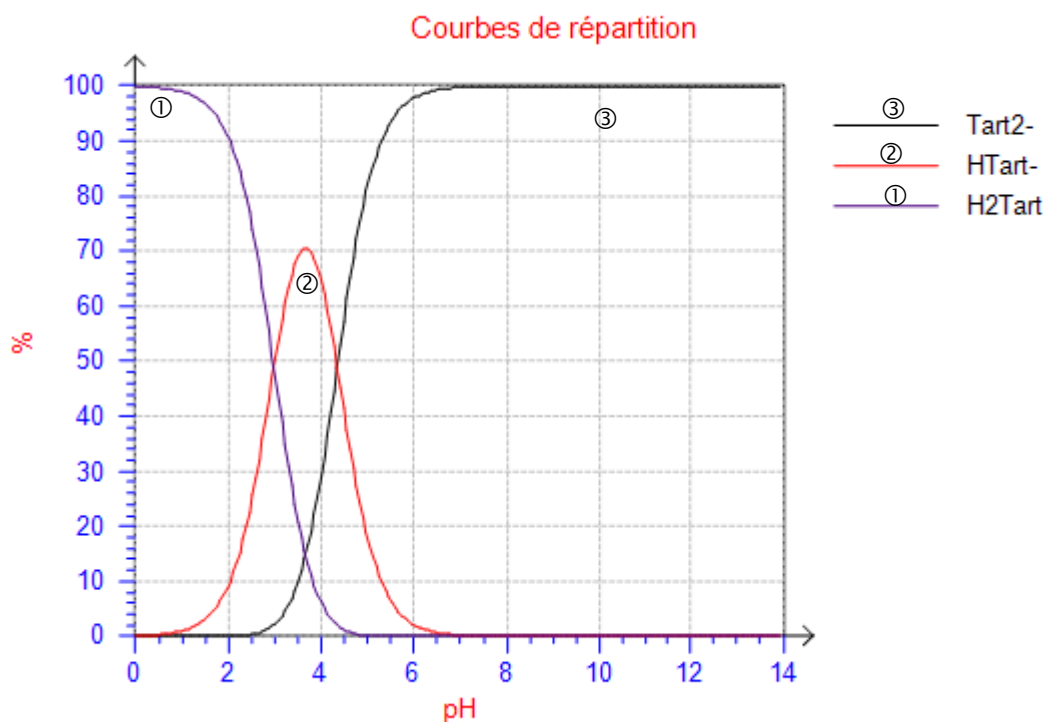
Remarque

Sur le diagramme les courbes se coupent pour $\text{pH} = \text{pK}_A$

V.2. Exemples

Acide ortho phosphorique $\text{pK}_{A1} = 2.1$ $\text{pK}_{A2} = 7.2$ $\text{pK}_{A3} = 12.4$





VI. Etude d'une réaction acidobasique

VI.1. Calcul de la constante d'équilibre

Soit la réaction acide base symbolique : $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$

On applique la loi d'action de masse pour trouver la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]} \cdot \frac{[A_2]}{[B_2][H_3O^+]}$$

$$\text{D'où } K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{\Delta pK_A}$$

$$\text{soit } \Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1}$$

Si $\Delta pK_A > 0$ alors $K > 1$ la réaction se fera effectivement dans le sens écrit.

Si $\Delta pK_A < 0$ alors $K < 1$ la réaction se fera en sens inverse de celui écrit.

VI.2. La réaction prépondérante

Lorsque plusieurs acides et plusieurs bases sont mélangés, pour connaître l'état d'équilibre du système on cherche à déterminer la réaction prépondérante, c'est-à-dire celle qui a la constante d'équilibre la plus grande et donc celle qui modifiera l'état initial.

D'après les résultats précédents :

♦ Réaction prépondérante = action de l'acide le fort sur la base la plus forte tous deux en quantités non négligeables dans la solution.

⇒ C'est la réaction de plus grande constante d'équilibre (ce qui correspond à une valeur maximale pour ΔpK_A).

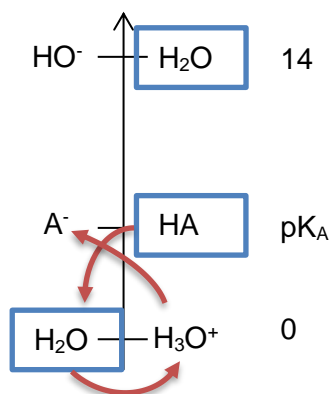
Ainsi connaissant la réaction prépondérante, sa constante d'équilibre, par un tableau d'avancement dans des cas simples on pourra trouver l'état d'équilibre de la solution.

VI.3. Exemples

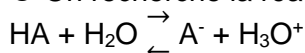
- Mise en solution d'un acide faible

On met en solution un acide faible de constante d'acidité pK_A tel que sa concentration soit C_0 . Déterminer l'état d'équilibre de la solution.

① On trace l'échelle d'acidité en entourant les espèces présentes



② On recherche la réaction prépondérante : l'action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte :



③ On calcule sa constante d'équilibre : $K = K_A = 10^{-pK_A}$

④ On fait un tableau d'avancement

	HA	H ₂ O	\rightleftharpoons	A ⁻	H ₃ O ⁺
Etat initiale	C_0	Solvant		-	-
Equilibre	$C_0 - x$	Solvant		x	x

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

$$\text{Soit } x^2 + K_A x - C_0 K_A = 0$$

On ne retient que la racine positive.

Le pH de la solution est donné par $pH = -\text{Log}[H_3O^+] = -\text{Log}(x)$

Remarque :

La plupart du temps $K_A \ll 1$ la réaction est donc peu déplacée. On a alors $x \ll C_0$

$$\text{D'où } K_A \approx x^2/C_0$$

$$\text{Ainsi } x = \sqrt{K_A C_0}$$

$$\text{Et } pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0)$$

Exemple : L'acide acétique $pK_A = 4.8$ et $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

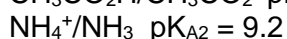
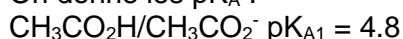
On a alors $pH = 3.4$

D'où $x = 10^{-3.4} \text{ mol.L}^{-1}$ qui est bien très petit devant C_0 .

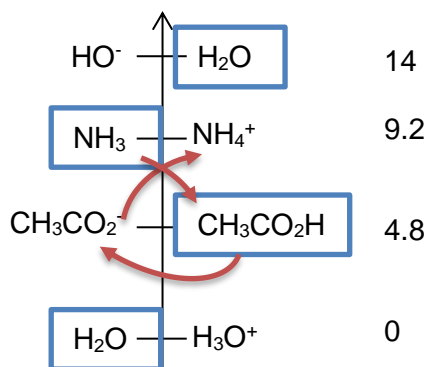
- Mélange d'un acide et d'une base.

On mélange de l'ammoniaque NH_3 à la concentration C_0 et de l'acide acétique de concentration $2C_0$.

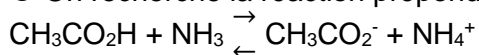
On donne les pK_A :



① On trace l'échelle d'acidité en entourant les espèces présentes



② On recherche la réaction prépondérante : l'action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte :



③ On calcul sa constante d'équilibre : $K = 10^{(\text{p}K_{\text{A}2} - \text{p}K_{\text{A}1})} = 10^{4.4}$

④ On fait un tableau d'avancement

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	NH_3	$\begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix}$	CH_3CO_2^-	NH_4^+
Etat initiale	$2C_0$	C_0		-	-
Equilibre	$2C_0 - x$	$C_0 - x$		x	x

$K \gg 1$ donc la réaction est quasiment totale

Le réactif limitant est NH_3 donc $x = C_0$

A l'équilibre $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{NH}_4^+] = C_0$ et $[\text{NH}_3] = \varepsilon$

Le pH de la solution est donné par $\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}1} + \text{Log} \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \text{p}K_{\text{A}1}$.

AQ1 REACTIONS ACIDE-BASE EN SOLUTION AQUEUSE

<u>I. Rappel : concept acide-base</u>	<u>1</u>
<u>I.1. la théorie de Brønsted (1923)</u>	<u>1</u>
<u>I.2. Couple acide-base</u>	<u>1</u>
<u>II. Les réactions acide-base</u>	<u>1</u>
<u>II.1. Définition</u>	<u>1</u>
<u>II.2. Réactions avec l'eau</u>	<u>1</u>
<u>II.3. H₂O solvant amphotère</u>	<u>1</u>
<u>III. Forces des acides et des bases</u>	<u>2</u>
<u>III.1. Acide fort - base forte</u>	<u>2</u>
<u>III.2. Acide faible - Base faible</u>	<u>2</u>
<u>III.3. Cas de l'eau</u>	<u>2</u>
<u>III.4. Cas des polyacides ou des polybases</u>	<u>3</u>
<u>III.5. Quelques acides-bases à connaître</u>	<u>3</u>
<u>III.6. Echelle d'acidité</u>	<u>4</u>
<u>IV. Domaines de prédominance</u>	<u>5</u>
<u>IV.1. Définition du pH d'une solution aqueuse</u>	<u>5</u>
<u>IV.2. Domaines de prédominance</u>	<u>6</u>
<u>IV.3. Lecture d'un diagramme</u>	<u>6</u>
<u>V. Diagrammes de distribution</u>	<u>6</u>
<u>V.1. Présentation</u>	<u>6</u>
<u>V.2. Exemples</u>	<u>7</u>
<u>VI. Etude d'une réaction acidobasique</u>	<u>8</u>
<u>VI.1. Calcul de la constante d'équilibre</u>	<u>8</u>
<u>VI.2. La réaction prépondérante</u>	<u>8</u>
<u>VI.3. Exemples</u>	<u>9</u>