

Chapitre II : Réactions Acido-Basique.

1. DEFINITIONS

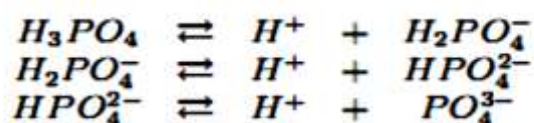
1.1. Acides et bases de Bronsted

En 1923, Bronsted (chimiste Danois) et Lowry (chimiste anglais) proposent la définition suivante :

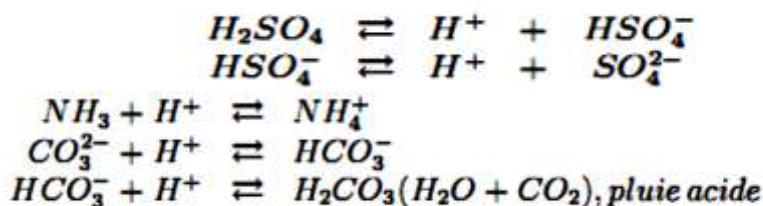
Un acide est une espèce chimique susceptible de libérer un ion H^+ .

Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ion H^+ .

Cette définition engendre la notion de couple acide/base : à tout acide correspond une base conjuguée et réciproquement. Ils sont liés par l'équilibre : **acide = base + H^+** .



- ▷ *L'acide phosphorique est un triacide (polyacide).*
- ▷ *l'acide sulfurique H_2SO_4 est diacide.*



- $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} jouent le rôle d'un acide et d'une base : **ampholytes**
- CO_3^{2-} est une **dibase**.

1.2 Acides et bases courants du laboratoire et de la vie courante, au programme

NOM	FORMULE MOLECULAIRE	NATURE
Acide sulfurique	H_2SO_4	Diacide Première acidité forte
Acide nitrique	HNO_3	Acide fort
Acide chlorhydrique	HCl	Acide fort
Acide phosphorique	H_3PO_4	Triacide Première acidité faible assez forte
Acide acétique = acide éthanóïque	CH_3COOH	Acide faible
Potasse	KOH	Base forte
Soude	$NaOH$	Base forte
Ammoniac	NH_3	Base faible
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	Espèce amphotère

1.3 couples Acide - base de l'eau

L'eau a des propriétés acido-basiques :

* c'est un acide : $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ couple H_2O / OH^-

* c'est une base $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$ couple H_3O^+ / H_2O

Une espèce chimique qui appartient à deux couples acide / base en étant tantôt l'acide tantôt la base est un ampholyte (on dit aussi amphotère).

L'eau est un ampholyte

1.4 Acides forts bases fortes.

- Pour un acide fort, la réaction d'hydrolyse qui produit des ions hydroniums est totale

Exemples : HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, H₃CCOOH²⁺, H₂SO₄ sont des acides forts.

- Pour une base forte la réaction d'hydrolyse qui produit des ions hydroxydes est totale

Exemples : NH₂⁻, O²⁻ ; C₂H₅O⁻, (NaOH, KOH) sont des bases fortes.

Lorsque leur réaction d'hydrolyse n'est pas totale, on a affaire à des acides faibles (resp des bases faibles).

Exemples : HF, HCN, HCOOH, CH₃COOH, H₃PO₄, HSO₄⁻, HSO₃⁻ ; HCO₃⁻, sont des acides faibles

NH₃, HCOO⁻, CH₃COO⁻, C₂H₅NH₂, F⁻, CN⁻, HCO₂⁻, CO₃²⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻ sont des bases faibles

1.5 pH d'une solution aqueuse.

On définit le pH d'une solution diluée par

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C_0}$$

Avec $C_0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$; Qu'on peut écrire :

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

Avec $h = [H_3O^+]$.

Remarque :

- $[H_3O^+]$ en mol. l⁻¹.
- H₃O⁺ représente H⁺ solvaté en effet $H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$
- Le pH de l'eau pure à 25°C est égal à 7. Donc $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$
- Le produit ionique de l'eau $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ ne dépend que de la température

• $pK_e = -\log K_e = pH + pOH (= 14 \text{ à } 25^\circ C)$ avec $pOH = -\log[OH^-]$ $pH + pOH = pK_e$

2. REACTIONS ACIDO BASIQUES

2.1. Définition

• Une réaction acido-basique est un **échange de proton** entre l'acide d'un couple A_1/B_1 et la base d'un autre couple A_2/B_2 . Son équation chimique est donc de la forme :

$A_1 + B_2 \rightarrow A_2 + B_1$. On peut l'établir en « additionnant » les demi-équations protoniques (en inversant celle du couple dont est issu la base B_2).

• Exemple : réaction entre l'acide éthanoïque (couple

CH_3COOH/CH_3COO^-) et l'ion $CH_3COOH(aq) = CH_3COO^-(aq) + H^+$

hydroxyde (couple H_2O/HO^-). Demi-

équation du couple A_1/B_1 :

Demi-équation du couple A_2/B_2 $HO^-(aq) + H^+ = H_2O(l)$

(inversée) :

Équation de la réaction acido-basique : $CH_3COOH(aq) + HO^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$

2.2 Constante d'acidité K_A

Soit la réaction acide-base : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ les concentrations en mol.l^{-1} et le solvant est l'eau. K_A constante d'acidité fonction uniquement de la température.

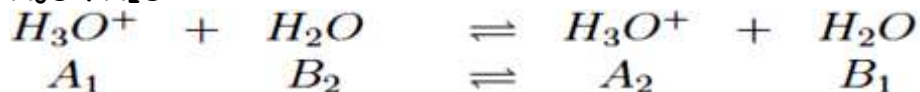
On définit le pK_A d'un couple A/B comme :

$$K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_A$$

$$pK_A = -\log K_A \Rightarrow K_A = 10^{-pK_A}$$

Exemple : l'eau est un amphotère

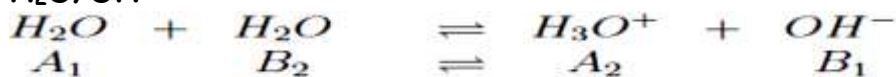
H_3O^+/H_2O :



$$K_A(H_3O^+/H_2O) = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \Rightarrow$$

$$pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$$

H_2O/OH^- :



$$K_A(H_2O/OH^-) = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow$$

$$pK_A(H_2O/OH^-) = 14$$

Remarque :

- Pour les acides plus forts que H^+ ($[HA] \rightsquigarrow 0$, $pK_A < 0$) et les bases plus fortes que OH^- ($[A^-] \rightsquigarrow 0$, $pK_A > 14$), on ne peut pas déterminer leur pK_A dans l'eau, on dit qu'ils sont nivelés par l'eau, il faut utiliser un solvant autre que l'eau. Seules les couples ayant un $pK_A \in [0, 14]$ peuvent être étudiés dans l'eau.

2.3 Classement des couples acides bases

Un acide est d'autant plus fort qu'il est capable de céder des protons.

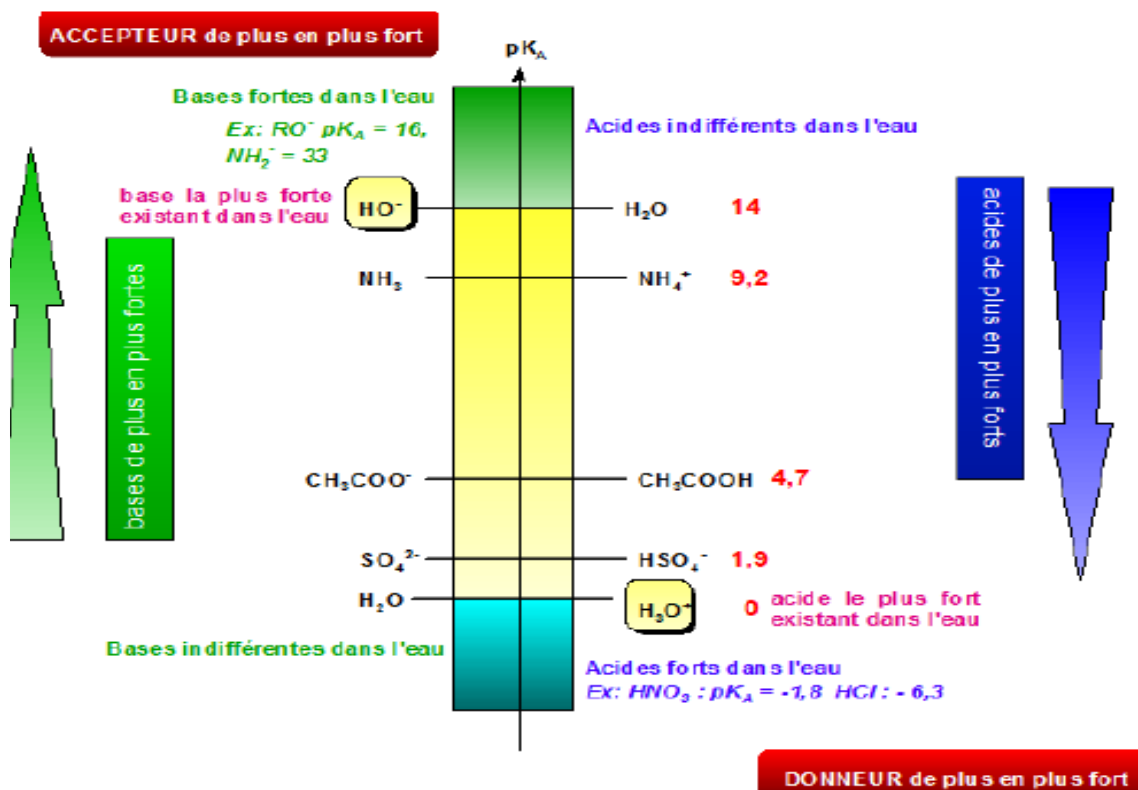
Cette propriété peut être associée à la valeur de la constante d'acidité : en solution aqueuse, plus K_a est élevée et plus la réaction $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ est déplacée vers la droite.

De même, une base est d'autant plus forte qu'elle est capable de capter des protons et toujours à partir de la même réaction $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$:

On retiendra que :

Plus la constante d'acidité K_A d'un couple AH/A^- est grande, plus pK_A est petit, plus l'acide AH est fort et sa base conjuguée A^- faible

Plus la constante d'acidité d'un couple AH/A^- est petite, plus pK_A est grand, plus l'acide AH est faible et sa base conjuguée A^- forte
Les couples acide-base peuvent être placés sur une échelle verticale de pK_A , les bases étant placés à gauche, de plus en plus fortes de bas en haut et les acides à droite, de plus en plus forts de haut en bas.



3. DIAGRAMME DE PREDOMINANCE

3.1. Définition

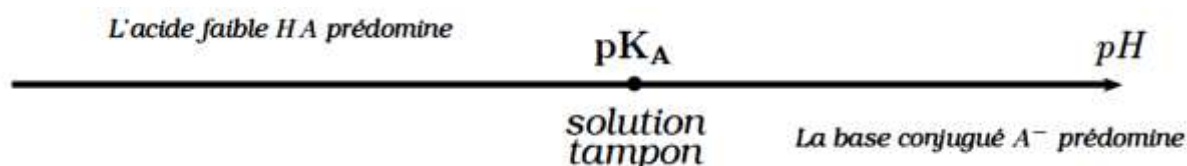
Un diagramme de prédominance indique en fonction du pH l'espèce acido-basique majoritaire.

Soit le couple HA/A^- :

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \log K_A = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

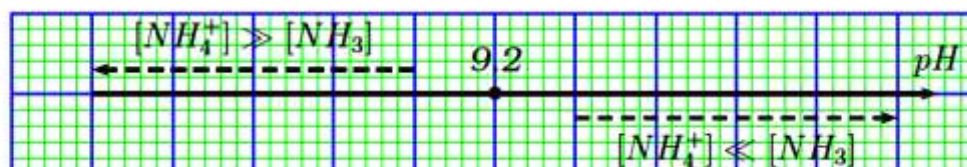
$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- ★ si $[A^-] = [HA] \Rightarrow pH = pK_A$.
- ★ si $[A^-] > [HA]$ (la base prédomine) $\Rightarrow pH > pK_A$.
- ★ si $[A^-] < [HA]$ (l'acide prédomine) $\Rightarrow pH < pK_A$.



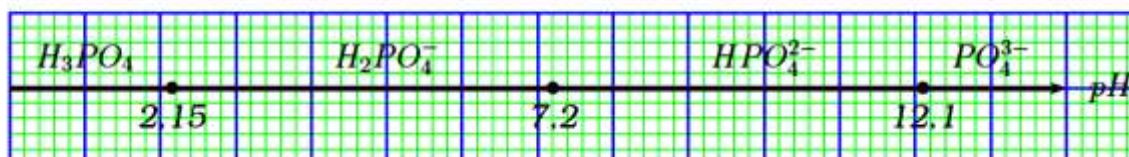
3.2 Exemples

Exemple : le couple NH_4^+/NH_3 on a : $pK_A = 9.2 \Rightarrow pK_B = 14 - 9.2 = 4.8$



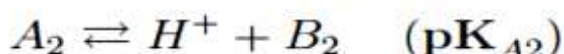
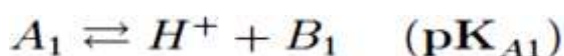
Exemple 2

Le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique.

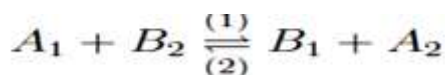


4. Aspect thermodynamique de l'équilibre Acido - Basique

Soient deux couples acide-bases $A_1/B_1(pK_{A1})$ et $A_2/B_2(pK_{A2})$



Donc :



Appliquons la relation **Guldberg et Waage** :

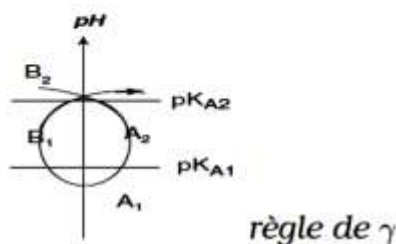
$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[B_2][A_1]}$$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{pK_A(\text{Base}) - pK_A(\text{acide})}$$

Conséquences

- ★ Si $pK_{A2} > pK_{A1} \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ la réaction est favorisée dans le sens (1).
- ★ Si $pK_{A2} < pK_{A1} \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ la réaction est favorisée dans le sens (2).

On retrouve la règle de gamma



A_1 et B_2 ne peuvent pas coexister tous les deux par contre A_2 et B_1 peuvent coexister, donc le sens (1).

Remarque :

Si on a une réaction entre plusieurs couples A/B alors la réaction favorisée est celle entre l'acide le plus fort (pK_A le plus petit) et la base la plus forte (pK_A le plus grand)

EXERCICE D'APPLICATION :

On considère les couples suivants :

HA/A ⁻	HNO ₂ /NO ₂ ⁻	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ /C ₆ H ₅ NH ₂	NH ₄ ⁺ /NH ₃	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻
pK _A	3.3	4.5	9.2	4.75

1- Tracer le diagramme de prédominance des huit espèces chimiques.

2- Écrire les équations bilans et en déduire les constantes d'équilibre K des réactions entre les espèces :

a- CH₃COOH et C₆H₅NH₂.

b- NO₂⁻ et NH₄⁺

c- C₆H₅NH₂ et NH₄⁺

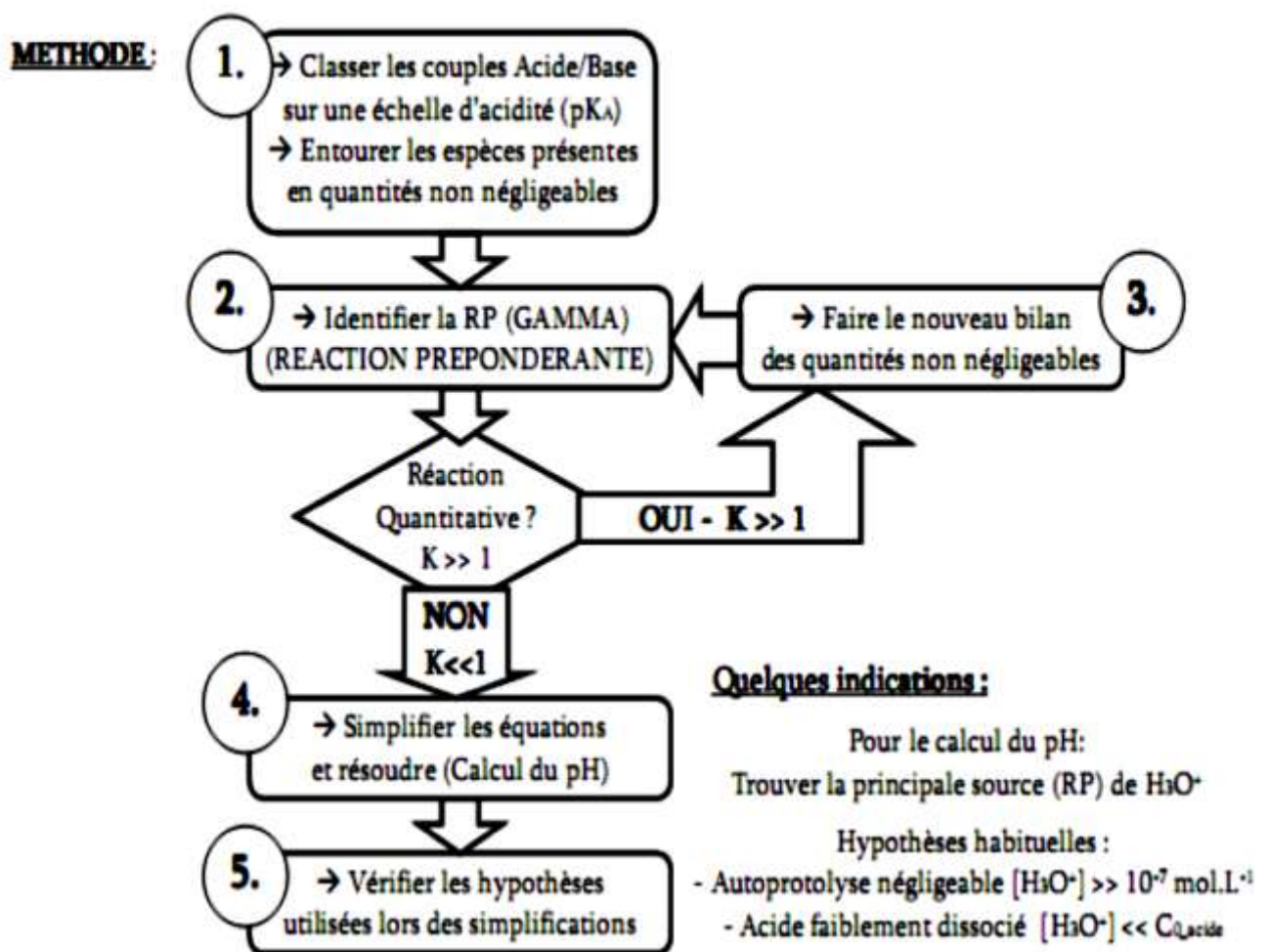
5 Réaction Prépondérante.

On introduit une ou plusieurs espèce(s) chimique(s) ayant des propriétés acido-basiques en solution aqueuse. On cherche à connaître les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre, en particulier celle de H_3O^+ .

Partant d'un système de composition connue, la **réaction prépondérante (notée RP)** est la réaction qui **modifie de façon la plus significative l'état du système**. Il s'agit de la réaction la plus avancée. En pratique, la réaction prépondérante engage très souvent le meilleur acide et la meilleure base introduite initialement (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

Lorsqu'il y a **PLUSIEURS** couples présents :

- Plusieurs réactions sont possibles, mais cela peut devenir très complexe de tout prendre en compte
- On ne choisit **QUE** la plus importante **— LA REACTION PREPONDERANTE —**



EXERCICES

- **Exemple 1 :** Dans un litre d'eau à 298K, on introduit 0,15mol de chlorure d'hydrogène HCl, 0,10mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15mol d'acétate de sodium CH_3COONa , noté de manière abrégé AcONa. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

Données à 298K : $\text{pK}_{\text{a}1} = \text{pK}_{\text{a}}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$; $\text{pK}_{\text{a}2} = \text{pK}_{\text{a}}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$ et $\text{pK}_{\text{a}3} = \text{pK}_{\text{a}}(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) = 4,8$.

■ Exemple pratique :

On mélange de l'acide éthanoïque (CH_3COOH), de l'acide méthanoïque ($HCOOH$) et de l'ammoniac (NH_3) en solution aqueuse (initialement neutre).

Les espèces acido-basiques (en quantité non négligeable) susceptibles de réagir sont CH_3COOH , $HCOOH$, NH_3 et H_2O .

Étape ① : On doit considérer les couples acido-basiques suivants et les classer sur un axe gradué en pK_a :

(CH_3COOH/CH_3COO^-)	$pK_{a1} = 4,7$
$(HCOOH/HCOO^-)$	$pK_{a2} = 3,8$
(NH_4^+/NH_3)	$pK_{a3} = 9,3$
(H_3O^+/H_2O)	$pK_{a4} = 0$
(H_2O/HO^-)	$pK_{a5} = 14$

Étape ② : La réaction prépondérante attendue consiste en un échange de proton entre l'acide le plus fort présent en solution ($HCOOH$) et la base la plus forte présente en solution (NH_3) :



de constante d'équilibre thermodynamique :

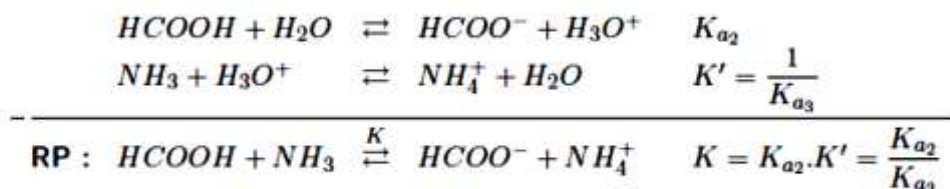
$$K = \frac{[HCOO^-] \cdot [NH_4^+]}{[HCOOH] \cdot [NH_3]}$$

qu'on peut facilement calculer (→ Cf Cours SA0, §II.1, p.3-4) :

$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a3}} = \frac{10^{-pK_{a2}}}{10^{-pK_{a3}}} = 10^{\Delta pK_a} = 10^{5,5}$$

Démonstration :

(a)

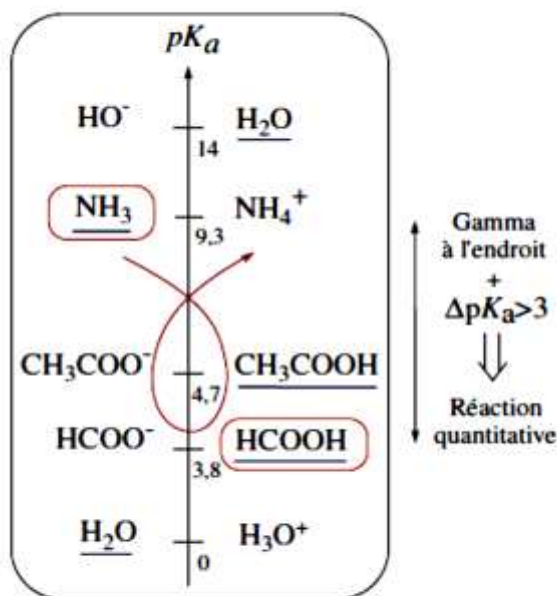


(b) ou bien :

$$K = \frac{[HCOO^-] \cdot [NH_4^+]}{[HCOOH] \cdot [NH_3]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \underbrace{\frac{[HCOO^-] \cdot h}{[HCOOH]}}_{K_{a2}} \cdot \underbrace{\frac{[NH_4^+]}{[NH_3] \cdot h}}_{\frac{1}{K_{a3}}} = \frac{K_{a2}}{K_{a3}}$$

CI : Puisque $K = 10^{5,5} > 10^3 \gg 1$, la réaction prépondérante peut être considérée comme (quasi-)totale.

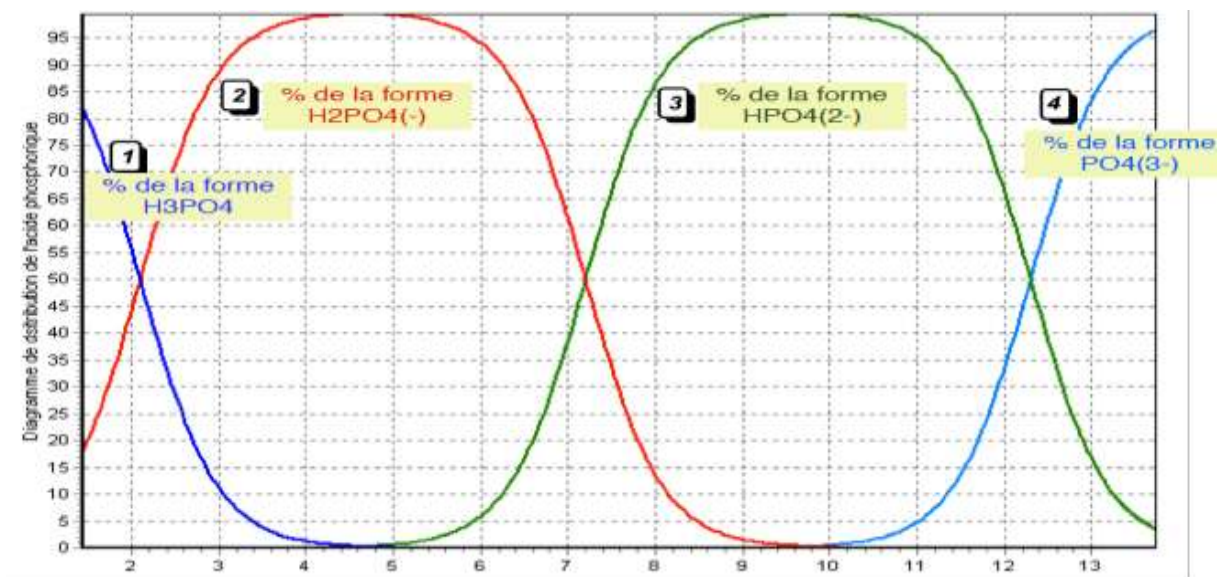
Étape ③ : en fonction des données de l'énoncé, déterminer le réactif limitant, faire le nouveau bilan de matière et reprendre l'étape ② pour établir la réaction de contrôle (RC), le bilan final de matière (étape ③) et vérifier les hypothèses (étape ④)...



6 Diagramme de Distribution

Par ailleurs, l'utilisation de logiciels de simulation (tel que le logiciel SIMULWIN) ou tout simplement de calculs (comme EXCEL, MAPLE) permet d'obtenir **des diagrammes de distribution**, donnant le pourcentage des différentes formes des espèces en fonction du pH.

Ainsi, dans le cas de l'acide phosphorique, on obtient le diagramme de distribution suivant :



Rem : on limite généralement l'intervalle de pH au domaine pH = 0 ($a_{H_3O^+} = 1$) à pH = 14 ($a_{HO^-} = 1$).

L'intersection des courbes de la forme AH_n/AH_{n-1} permet de déterminer pK_{An} .

EXERCICE TROUVER LES pKa de ce triacide.

7 Solution Tampon

7.1 Propriété et définition.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par apport modéré d'acide ou de base (forte ou faible) ou par dilution modérée de cette solution

7.2 Exemple.

- Le sang et autres fluides cellulaires sont tamponnés à pH= 7.4.
- Les océans sont maintenus à pH = 8.4.
- Lors de l'étude du titrage d'un acide faible par la soude ou d'une base faible par l'acide chlorhydrique nous remarquons qu'au voisinage de la demi-équivalence, le pH varie beaucoup moins par ajout modéré de petite quantité d'acide ou de base.