

# Chapitre SA2 :

## Études des réaction acido-basiques

### Table des matières

|            |   |    |
|------------|---|----|
| <b>I</b>   | <b>Les couples acide/base</b> . . . . .                             | 2  |
|            | I.1 Acide et base de Brønsted . . . . .                             | 2  |
|            | I.2 Réaction acido-basique . . . . .                                | 3  |
|            | I.3 Constantes thermodynamiques . . . . .                           | 3  |
|            | a) Constante d'acidité d'un couple acide base . . . . .             | 3  |
|            | b) Constante thermodynamique d'une réaction acido-basique . . . . . | 4  |
|            | I.4 Les couples de l'eau . . . . .                                  | 4  |
|            | I.5 Classification des acides et des bases . . . . .                | 5  |
|            | a) Acide fort et base forte . . . . .                               | 5  |
|            | b) Acide faible et base faible . . . . .                            | 6  |
|            | c) Force d'un acide ou d'une base . . . . .                         | 6  |
|            | d) Règle du gamma . . . . .   | 7  |
|            | I.6 Acides et base à connaître . . . . .                            | 9  |
| <b>II</b>  | <b>pH et diagrammes</b> . . . . .                                   | 9  |
|            | II.1 Les expressions du pH . . . . .                                | 9  |
|            | a) Définition . . . . .   | 9  |
|            | b) Expression en fonction de $[\text{HO}^-]$ . . . . .              | 10 |
|            | c) Expression associée à un couple acide base . . . . .             | 10 |
|            | II.2 Solution tampon . . . . .                                      | 10 |
|            | II.3 Diagramme de prédominance . . . . .                            | 11 |
|            | II.4 Diagrammes de distribution . . . . .                           | 12 |
| <b>III</b> | <b>Détermination du pH d'une solution</b> . . . . .                 | 13 |
|            | III.1 Problématique . . . . .                                       | 13 |
|            | III.2 Bilan de matières des espèces actives . . . . .               | 13 |
|            | III.3 Méthode de la réaction prépondérante . . . . .                | 14 |

#### Savoirs-faire

- Reconnaître un acide ou une base.
- Tracer et exploiter des diagrammes de prédominance ou de distribution.
- Faire le bilan des espèces actives d'un point de vue acido-basique.
- Appliquer la méthode de la RP pour déterminer l'état final d'un système.

### Introduction

Il existe différentes classes de transformation chimiques parmi lesquelles on retrouve les réaction acido-basiques, le thème de ce chapitre, mais également les réactions de complexation, les réaction de précipitation ou de solubilisation ou encore les réactions d'oxydo-réduction. L'ensemble de ces types de réaction seront vues cette année. Dans tous les cas, quelque soit la classe de la réaction étudiée, la méthode sera toujours celle du chapitre sur l'étude des réactions chimiques. Il convient donc de bien le maîtriser pour éviter les difficultés par la suite.

## I Les couples acide/base

### I.1 Acide et base de Brønsted

#### Définition: Acide et Base

- Un acide de Brønsted est une espèce susceptible de céder un ion  $H^+$ .
- Une base de Brønsted est une espèce susceptible de capter un ion  $H^+$ .

#### Remarque

Lorsqu'une base capte un proton, elle devient alors un acide, et vice-versa. On dit alors que la base s'est transformée en son acide conjugué.

#### Exemple

L'acide nitreux  $HNO_2$  est un acide car il peut céder un proton  $H^+$  et devenir l'ion nitrite  $NO_2^-$  qui est sa base conjuguée.

#### Définition: Couple acido-basique

Un acide et sa base conjuguée (ou une base et son acide conjugué) forment un couple acido-basique. On le note  $AH/A^-$ .

A chaque couple est associée une demi-équation acido-basique. Il ne s'agit pas d'une réaction à proprement parler mais d'un outil théorique.

#### Exemple

L'acide nitreux et l'ion nitrite forment le couple  $HNO_{2(aq)}/NO_{2^- (aq)}$ . La demi-équation acido-basique associée est :



#### Définition: Polyacide et Polybase

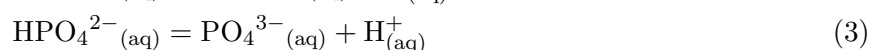
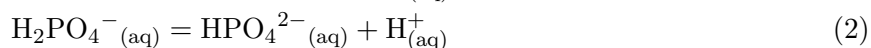
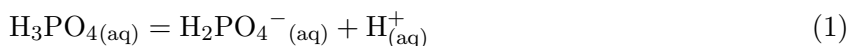
- Un polyacide est une espèce capable de céder plusieurs ions  $H^+$ .
- Une polybase est une espèce capable de capter plusieurs ions  $H^+$ .
- Un ampholyte est une espèce à la fois acide et base.

#### Remarque

Un ampholyte appartient donc à deux couples acide-base différents : dans l'un il est la base, dans l'autre il est l'acide. On parle aussi d'espèce amphotère.

#### Exemple

Considérons l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ . Il peut céder 3 protons au total. C'est donc un polyacide. A l'opposé,  $PO_4^{3-}$  est une polybase. La première base conjuguée est  $H_2PO_4^-$ . C'est une base car elle peut capter un proton pour redevenir  $H_3PO_4$  mais c'est aussi un acide car elle peut céder un proton pour devenir  $HPO_4^{2-}$ . Finalement  $H_2PO_4^-$  est un ampholyte. On peut écrire les demi-équations acido-basiques suivantes :



## I.2 Réaction acido-basique

### Définition: Réaction acido-basique

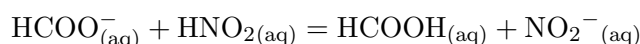
Une réaction acido-basique est une transformation chimique en une étape dans laquelle un  $H^+$  (proton) est échangé entre un acide et une base.

### Remarque

Les protons ne sont pas disponibles seuls à l'état  $H^+$ . Il y a donc toujours un don entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Toute réaction acido-basique met donc en jeu deux couples acide-base.

### Exemple

La réaction entre l'ion formiate et l'acide nitreux s'écrit :



Les réactions acido-basiques sont des transformations très rapides par rapport aux autres réactions en chimie organique. Elle sont considérées comme instantanées.

### Propriété

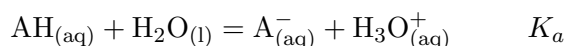
Une réaction acido-basique est toujours en équilibre thermodynamique.

## I.3 Constantes thermodynamiques

### a) Constante d'acidité d'un couple acide base

#### Définition: Constante d'acidité

La constante de réaction de l'acide avec l'eau s'appelle la constante d'acidité du couple  $AH/A^-$ . On la note  $K_a$ .



#### Propriétés

— On peut appliquer la loi d'action des masses :

$$K_a = Q_r^{eq} = \frac{a_{A^-} \times a_{H_3O^+}}{a_{AH} \times a_{H_2O}} \simeq \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \times C^o}$$

—  $K_a$  ne dépend que de la température.

#### Définition: pKa

On définit la grandeur sans unité notée  $pK_a$  par :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

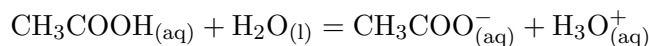
#### Remarque

On a dans l'autre sens :

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

**Exemple**

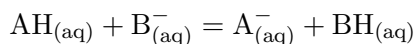
Le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  a un  $pK_a = 4,8$  c'est à dire  $K_a = 10^{-4,8}$ . Cela signifie que la réaction :



a une constante de réaction  $K_a = 10^{-4,8}$ .

**b) Constante thermodynamique d'une réaction acido-basique**

On considère une réaction acido-basique entre deux couples  $\text{AH}/\text{A}^-$  et  $\text{BH}/\text{B}^-$  :

**Formule**

La constante de cette réaction est :

$$K_{AB}^o = \frac{K_{a,A}}{K_{a,B}} = 10^{pK_{a,B} - pK_{a,A}}$$

Démonstration :

A l'équilibre, on peut appliquer la loi d'action des masses :

$$K_{AB}^o = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{BH}]}{[\text{AH}] \times [\text{B}^-]}$$

Or on a toujours :

$$K_{a,A} = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \times C^o}$$

Et :

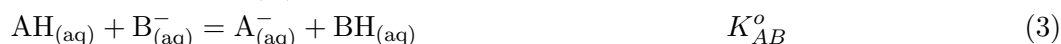
$$K_{a,B} = \frac{[\text{B}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}] \times C^o}$$

On retrouve donc bien :

$$K_{AB}^o = \frac{K_{a,A}}{K_{a,B}}$$

Démonstration (2) :

On peut écrire les réactions acido-basiques avec l'eau :



On remarque que :

$$(3) = (1) - (2)$$

On en déduit d'après les propriétés des constantes de réaction :

$$K_{AB}^o = \frac{K_{a,A}}{K_{a,B}}$$

**I.4 Les couples de l'eau**

**Définition: Les couples de l'eau**

L'eau est un ampholyte dont les couples sont :

| Couple                                    | Demi-équation  | pKa         |
|---|--|-------------|
| $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | $pK_a = 0$  |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$          | $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$          | $pK_a = 14$ |

Dans le cadre de la chimie des solutions, les systèmes sont toujours dans l'eau. Celle-ci est donc le solvant. Il faut donc toujours penser à ces deux couples.

**Définition: Autoprotolyse de l'eau**

L'eau étant un acide et une base à la fois, elle peut réagir sur elle-même :



Cette réaction s'appelle l'autoprotolyse de l'eau. Sa constante de réaction, notée  $K_e$ , est nommée produit ionique de l'eau.

**Remarque**

Par conséquent, l'eau pure n'existe pas. Il y a toujours au moins une concentration résiduelle en  $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$  et en  $\text{HO}^-_{(aq)}$  telle que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Propriété**

L'autoprotolyse de l'eau est toujours présente et en équilibre. On a donc toujours :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}{C^2}$$

Ainsi, si on connaît la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$ , on peut en déduire celle en  $\text{HO}^-$  et inversement.

**I.5 Classification des acides et des bases****a) Acide fort et base forte****Définition: Acide fort et Base forte**

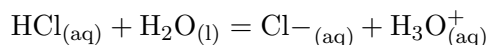
- Un acide fort l'acide d'un couple dont le  $pK_a$  est négatif. La réaction de cet acide avec l'eau est alors quantitative. La base conjuguée de l'acide fort est dite indifférente dans l'eau.
- Une base forte est la base d'un couple donc le  $pK_a$  est plus grand que 14. La réaction de cette base avec l'eau est alors quantitative. L'acide conjuguée de la base forte est dit indifférent dans l'eau.

**Remarque**

Par conséquent, ni un acide fort ni une base forte ne peuvent exister dans l'eau. Il n'est pas non plus utile de connaître les  $pK_a$  des acides forts et des bases fortes.

**Exemple**

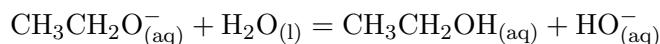
L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort. Lorsque l'on le verse dans l'eau à la concentration C, il se passe :



Cette réaction est quantitative. Ainsi, à l'équilibre il y a en solution :

|                            |     |                 |                  |                               |
|----------------------------|-----|-----------------|------------------|-------------------------------|
| EF                         | HCl | Cl <sup>-</sup> | H <sub>2</sub> O | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> |
| C (mol · L <sup>-1</sup> ) | 0   | C               | Solvant          | C                             |

De même les ions éthanolates CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> sont des bases fortes. Il réagissent avec l'eau :



De même que précédemment, cette réaction est quantitative. On obtient alors :

|                            |  |                                    |                  |                 |
|----------------------------|--|------------------------------------|------------------|-----------------|
| EF                         | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup> | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | H <sub>2</sub> O | HO <sup>-</sup> |
| C (mol · L <sup>-1</sup> ) | 0  | C                                  | Solvant          | C               |

### Propriété

- L'ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau.
- L'ion hydroxyde HO<sup>-</sup> est la base la plus forte qui existe dans l'eau.

## b) Acide faible et base faible

### Définition: Acide faible et base faible

- Un acide faible est l'acide d'un couple dont le  $pK_a$  est compris entre 0 et 14. La réaction avec l'eau n'est pas quantitative.
- Une base faible est la base d'un couple dont le  $pK_a$  est compris entre 0 et 14. La réaction avec l'eau n'est pas quantitative.

### Remarque

Un acide faible est toujours conjugué à une base faible.

### Exemple

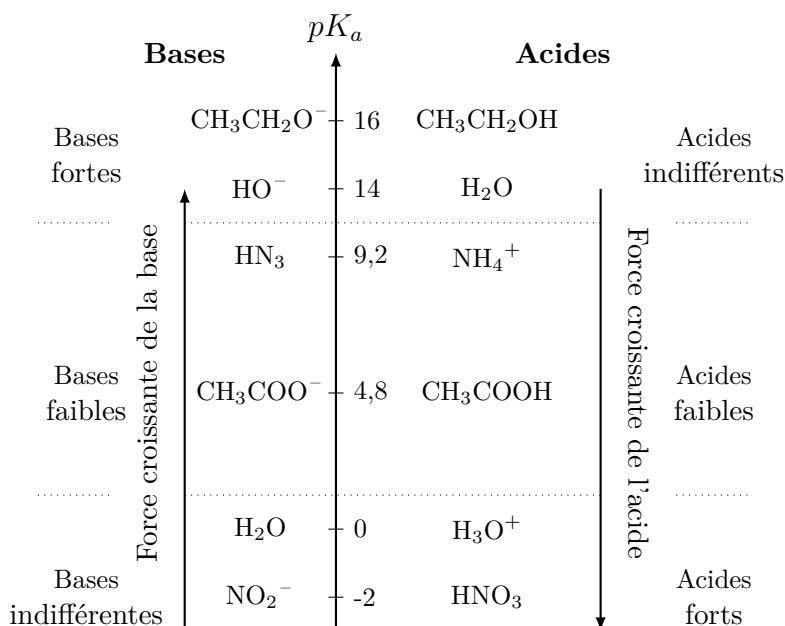
L'acide éthanöique mentionné précédemment CH<sub>3</sub>COOH est un acide faible car il appartient au couple CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> de  $pK_a = 4,8$ .

## c) Force d'un acide ou d'une base

### Propriété

- Une entité chimique est d'autant plus acide qu'elle libère facilement un ion H<sup>+</sup>. C'est-à-dire que sa base conjuguée est stable. La réaction avec l'eau est alors plus avancée. Son  $pK_a$  est alors faible.
- Une entité chimique est d'autant plus basique qu'elle capte facilement un ion H<sup>+</sup>. C'est-à-dire que son acide conjugué est stable. La réaction avec l'eau est alors plus avancée. Son  $pK_a$  est alors grand.

On compare donc les acides et les bases en comparant les valeurs de leur  $pK_a$  respectifs. On peut alors tracer une échelle d'acidité :



#### d) Règle du gamma

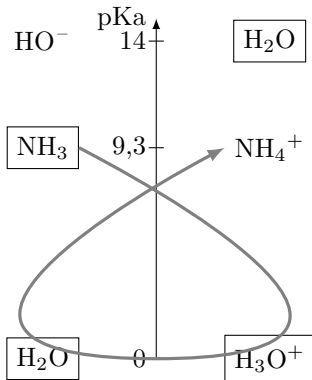
##### Méthode: Règle du gamma

A partir de l'échelle d'acidité, on peut voir rapidement si une réaction entre un acide et une base est favorisée ( $K^o > 1$ ) ou non ( $K^o < 1$ ).

- 1) On place les deux couples en jeu sur l'échelle d'acidité, avec la base à gauche.
- 2) On entoure l'acide et la base qui réagissent.
- 3) Si, en partant de la base entourée, on peut relier réactifs et produits par un  $\gamma$  direct alors la réaction est favorisée :  $K^o > 1$ .
- 4) Si, en partant de la base entourée, on peut relier réactifs et produits par un  $\gamma$  indirect alors la réaction est défavorisée :  $K^o < 1$ .

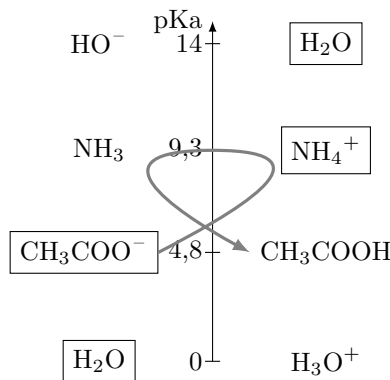
##### Exemple

On cherche à savoir si la réaction de  $\text{NH}_3$  avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  est favorisée. On trace alors le diagramme des  $pK_a$  et on entoure les espèces présentes :



La réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  est donc favorisée.

On cherche à savoir si la réaction de  $\text{NH}_4^+$  avec  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est favorisée. On trace alors le diagramme des  $pK_a$  et on entoure les espèces présentes :



La réaction de  $\text{NH}_4^+$  avec  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  n'est donc pas favorisée.

**Formule: Constante de réaction acido-basique**

On en déduit une nouvelle formule de la constante d'une réaction acido-basique :

$$K^o = 10^{\pm|\Delta pK_a|}$$

Le signe est déterminé selon le gamma : + si gamma direct, - si gamma inverse.

**Exemples**

— Si on reprend la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ , on peut calculer la constante de réaction :

$$K^o = 10^{9,3-0} = 10^{9,3}$$

— Et de même on a pour la réaction de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  avec  $\text{NH}_4^+$  :

$$K^o = 10^{-9,3+4,8} = 10^{-4,5}$$

**I.6 Acides et base à connaître**

| Acide  | Base conjuguée                                 | pKa         |
|--|--|-------------|
| Acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$       | Hydrogénosulfate $\text{HSO}_4^-$              | Fort (-1,9) |
| Hydrogénosulfate $\text{HSO}_4^-$              | Sulfate $\text{SO}_4^{2-}$                     | 1,9         |
| Acide nitrique $\text{HNO}_3$                  | Nitrate $\text{NO}_3^-$                        | Fort (-1,4) |
| Acide chlorhydrique $\text{HCl}$               | Chlorure $\text{Cl}^-$                         | Fort (-6,3) |
| Acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4$     | Dihydrogénophosphate $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ | 2,2         |
| Dihydrogénophosphate $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ | Hydrogénophosphate $\text{HPO}_4^{2-}$         | 7,2         |
| Hydrogénophosphate $\text{HPO}_4^{2-}$         | Phosphate $\text{PO}_4^{3-}$                   | 12,4        |
| Acide acétique $\text{CH}_3\text{COOH}$        | Acétate $\text{CH}_3\text{COO}^-$              | 4,8         |
| Acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_3$       | Hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-$            | 6,4         |
| Hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-$            | Carbonate $\text{CO}_3^{2-}$                   | 10,3        |
| Ammonium $\text{NH}_4^+$                       | Ammoniac $\text{NH}_3$                         | 9,3         |

**Remarque**

De ce tableau, il faut connaître tous les couples (mais pas leur pKa) et savoir reconnaître les 3 acides forts.

**II pH et diagrammes****II.1 Les expressions du pH****a) Définition****Définition: pH**

Le pH ou potentiel Hydrogène est une grandeur sans unité associée à une solution. Elle caractérise l'acidité ou la basicité d'une solution et est définie par :

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



**Formule: Formule du pH en solution diluée**

Dans une solution diluée, on peut bien sûr faire l'approximation :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^o}\right)$$

On rappelle que l'acide le plus fort dans l'eau est  $H_3O^+$  (pKa du couple : 0) et la base la plus forte dans l'eau est  $HO^-$  (pKa du couple 14).

**Propriété**

Par conséquent, le pH dans l'eau est compris entre 0 et 14.

Une solution de pH inférieur à 7 est acide. Une solution de pH supérieur à 7 est basique. Une solution de pH égal à 7 est neutre.

**b) Expression en fonction de  $[HO^-]$** **Formule**

$$pH = pK_e + \log\left(\frac{[HO^-]}{C^o}\right)$$

Démonstration :

On sait que :

$$K_e = \frac{[H_3O^+] \times [HO^-]}{C^o}$$

On peut donc remplacer dans la formule du pH :

$$pH = -\log\left(\frac{K_e \times C^o}{[HO^-]}\right) = pK_e + \log\left(\frac{[HO^-]}{C^o}\right)$$

**c) Expression associée à un couple acide base****Formule**

En présence d'un couple acide-base clairement identifié dont les concentrations des deux formes sont connues, on a :

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

Démonstration :

On sait que :

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

On peut donc remplacer dans la formule du pH :

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

**Remarque**

On en déduit que lorsqu'il y a égalité entre la concentration de l'acide et la concentration de la base ( $[A^-] = [AH]$ ), on peut écrire :

$$pH = pK_a$$

## II.2 Solution tampon

### Définition: Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré de base ou d'acide.

### Propriété

Une solution tampon est une solution de concentration égale en un acide et sa base conjuguée. Le pH est alors fixé au pKa du couple utilisé.

En effet, on a :

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

Or :

$$[A^-] = [AH]$$

Donc :

$$pH = pK_a$$

On crée alors expérimentalement une solution tampon en réalisant le mélange équimolaire :

- d'un acide faible et de sa base conjuguée ;
- d'un acide faible et d'une base forte ;
- d'une base faible et d'un acide fort.

## II.3 Diagramme de prédominance

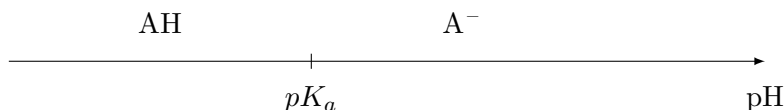
### Définition: Prédominance

On considère qu'il y a prédominance d'une forme X sur une forme Y si :

$$[X] > [Y]$$

### Définition: Diagramme de prédominance

Le diagramme de prédominance d'une espèce est un axe orienté et gradué en pH. On y place les pKa des couples acido-basiques associés à cette espèce. La zone de prédominance d'une forme acido-basique est la zone où cette forme est prédominante sur toutes les autres formes. Il faut donc y placer les zones de prédominance.



### Propriété

Pour pH inférieur à pKa, l'acide est prédominant. Pour pH supérieur à pKa, la base est prédominante.

Démonstration :

On sait que :

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

Sous l'hypothèse  $pH < pK_a$ , on a alors :

$$\log \left( \frac{[A^-]}{[AH]} \right) < 0$$

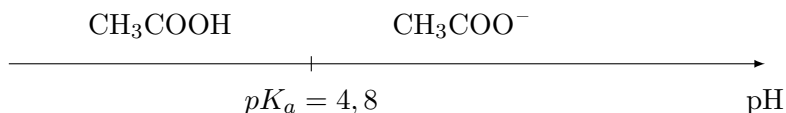
On en déduit d'après les propriétés du logarithme :

$$[A^-] < [AH]$$

C'est donc la zone de prédominance de l'acide.

### Exemple

Le diagramme de prédominance du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  dont le  $pK_a$  vaut 4,8 est :



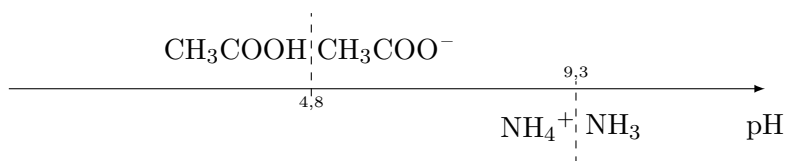
Cela signifie par exemple qu'à  $\text{pH} = 7$ , il y a quasiment que des ions ethanoates  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  en solution et quasiment pas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### Propriété: Superposition de diagrammes

On peut superposer deux diagrammes pour prévoir le sens d'une réaction acido-basique. Deux espèces ne peuvent coexister que si elle possèdent un domaine joint sur la superposition des diagrammes de prédominance. En l'absence de domaine joint, il y a nécessairement une réaction acido-basique.

### Exemple

Considérons les couples  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . Quelles espèces peuvent coexister ? Pour cela, on trace le diagramme superposé de prédominance :



Sur ce diagramme on voit :

- Pour  $\text{pH} < 4,8$ , les formes en solution seront  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_4^+$ .
- Pour  $4,8 < \text{pH} < 9,3$ , les formes en solution seront  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NH}_4^+$ .
- Pour  $\text{pH} > 9,3$ , les formes en solution seront  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NH}_3$ .
- Il n'est jamais possible d'avoir simultanément  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$ .

▢ Pour s'entraîner: Exercice 1

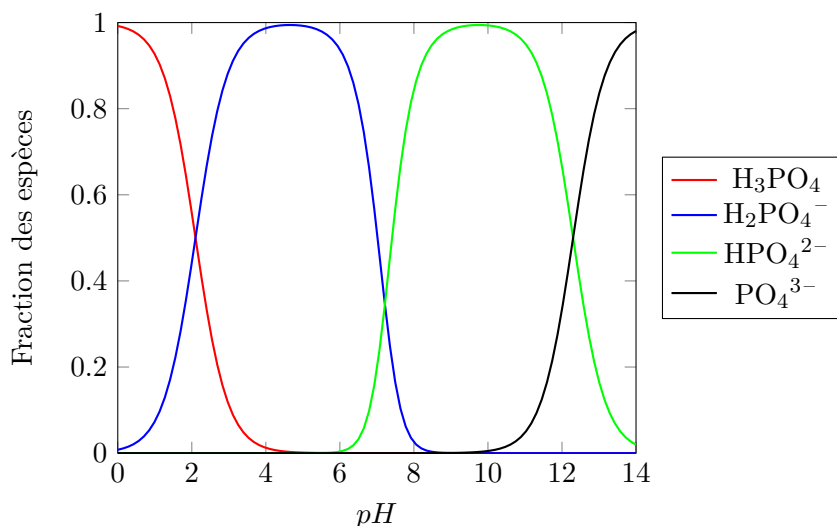
## II.4 Diagrammes de distribution

### Définition: Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution est le diagramme faisant figurer les pourcentages des formes acido-basiques en fonction du  $\text{pH}$ .

### Exemple

Voici le diagramme de distribution des espèces  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .



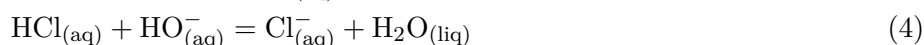
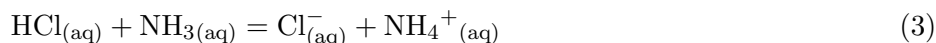
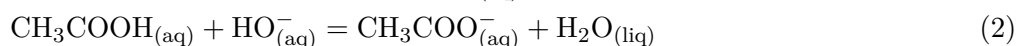
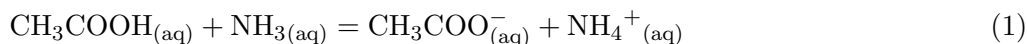
On constate que les acides sont prédominants en milieu acide et les bases en milieu basique.

### III Détermination du pH d'une solution

#### III.1 Problématique

Considérons un cas pratique : on met en solution deux bases, de l'ammoniac NH<sub>3</sub> et de la soude, et deux acides, de l'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH et de l'acide chlorhydrique. On veut déterminer la composition à l'état final de cette solution.

On peut alors envisager les quatre réactions suivantes :



Comment peut-on alors déterminer la composition de l'état final de la solution ? Doit-on considérer toutes les réactions de manière simultanée ?

#### III.2 Bilan de matières des espèces actives

Au début d'un exercice il faut toujours commencer par recenser les espèces actives d'un point de vue acido-basique. Qu'est ce que cela signifie ? On commence par éliminer les espèces spectatrices, c'est-à-dire non présentes dans un couple acido-basique.

##### Exemple

Le sodium sous forme Na<sup>+</sup> est une espèce inactive d'un point de vue acido-basique.

Ensuite, il faut gérer les acides forts et les bases fortes. On a dit qu'un acide fort ou une base forte réagissait quantitativement avec l'eau. Ainsi, ils n'apparaîtront pas dans le système. On les remplace par leurs produits respectifs :

- Un acide fort est remplacé par sa base conjuguée et un ion H<sup>+</sup> dans les mêmes proportions.
- Une base forte est remplacée par son acide conjugué et un ion HO<sup>-</sup> dans les mêmes proportions.

En effet, il suffit d'écrire le bilan de la réaction avec l'eau pour observer ceci.

**Remarque**

Les bases conjuguées des acides forts et les acides conjugués des bases fortes sont dits indifférents. Ils sont donc bien spectateurs et peuvent être ignorés.

**Méthode: Bilan des espèces actives**

Pour dresser le bilan des espèces actives :

- 1) On identifie les espèces spectatrices et on les ignore.
- 2) On calcule la concentration (ou quantité de matière) des espèces restantes.
- 3) On remplace les acides forts par la même quantité de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- 4) On remplace les bases fortes par la même quantité de  $\text{HO}^-$ .

### III.3 Méthode de la réaction prépondérante

Il s'agit alors de ne pas résoudre toutes les réactions de manière simultanée mais de les prendre les unes après les autres grâce à notre compréhension de la chimie. Plus précisément, la première réaction à être considérée est celle de plus grande constante de réaction. Une fois résolue, on passe à la 2e etc... Jusqu'au moment où on aboutit à un équilibre et on néglige les réactions dont la constante est plus faible.

**Définitions: RP, RPQ et EC**

- La réaction prépondérante (RP) est la réaction la plus favorable thermodynamiquement, c'est-à-dire dont la constante thermodynamique est la plus grande.
- Une réaction prépondérante est quantitative si elle vérifie  $K^o > 1$ . On la résout comme une réaction quantitative (avancement maximal).
- Une réaction prépondérante est l'équilibre de contrôle si c'est la première réaction prépondérante dont  $K^o \leq 1$ .

**Remarque**

Toutes les réactions dont la constante est plus petite que celle de l'équilibre de contrôle sont négligées.

**Méthode: Trouver la RP**

Pour trouver la réaction prépondérante dans le système on procède comme suit :

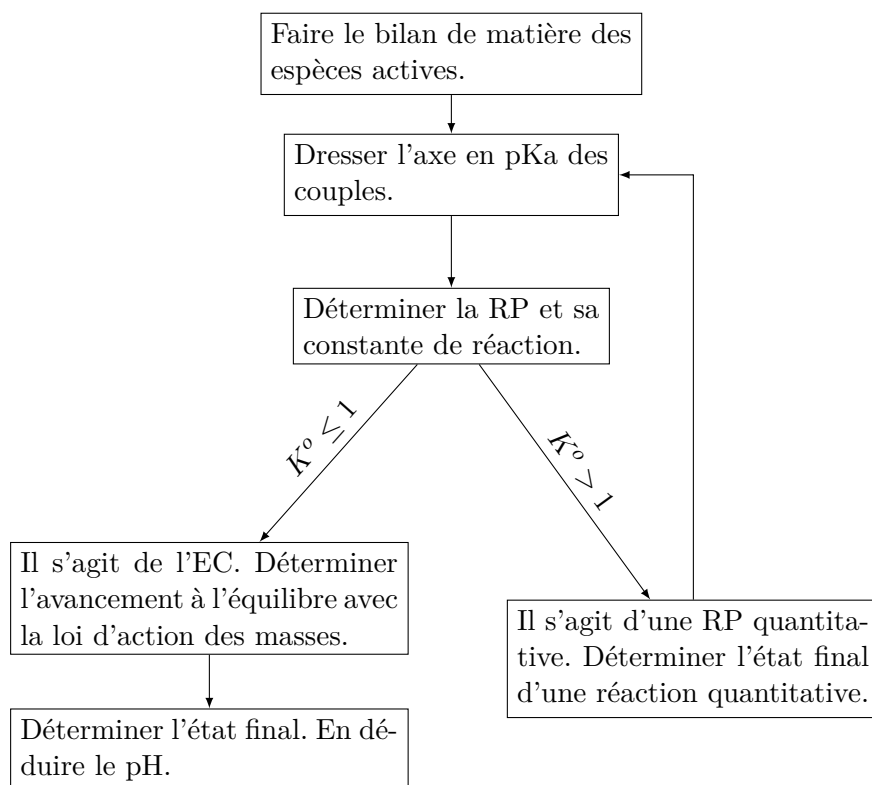
- 1) On identifie la meilleure base présente dans le système. C'est la base (colonne de gauche) présente (donc entourée) dans le diagramme des pKa.
- 2) On identifie le meilleur acide présent dans le système. C'est l'acide (colonne de droite) présent (donc entouré) dans le diagramme des pKa.
- 3) On trace le gamma direct ou indirect qui part par la meilleure base pour aller vers le meilleur acide et former respectivement l'acide conjugué et la base conjuguée.

**Remarque**

On a donc sur le diagramme des pKa le plus grand  $\gamma$  direct possible ou le plus petit  $\gamma$  indirect, cela signifie donc bien la plus grande constante de réaction par construction.

**Méthode: Méthode de la réaction prépondérante**

Pour déterminer l'état final d'un système et son pH, on applique la méthode suivante :



✎ Pour s'entraîner: Exercices 2,3,4,5,6 et 7