

## COURS

Comme le précédent, ce chapitre est consacré à l'étude de réactions mettant en jeu **des échanges de particules en solution aqueuse** et est centré sur la notion de couple donneur/accepteur de ces particules. Il réinvestira ainsi des notions exposées au chapitre 1 et notamment l'outil des diagrammes de prédominance. Dans ce chapitre, la particule échangée est le proton  $H^+$ . À la différence de l'électron, cette particule « existe » en solution, dans une cage de solvatation, c'est donc un soluté que l'on peut noter  $H^+(aq)$ . Les donneurs et accepteurs de  $H^+$  (c'est-à-dire les acides et bases respectivement) sont également des solutés. Il n'y aura pas de corps condensé pur ni de gaz dans ce chapitre. Par conséquent, on ne rencontrera que des frontières de prédominance et non pas d'existence.

Remarque : On n'écrira pas l'indice (aq) pour les solutés dans ce chapitre ; il sera toujours implicite.

Type de couple	Particule échangée	Donneur	Accepteur	Constante thermodynamique caractéristique du couple
Acido-basique	$H^+$	Acide	base	$K_a$
Oxydo-réduction	$e^-$	Réducteur	oxydant	$E^\circ$

## I – L'ACIDO-BASICITE DE BRØNSTED

## A – DEFINITIONS ET CONSTANTES D'EQUILIBRES

## 1 – COUPLES ACIDE/BASE

DEFINITION : Un **acide**, au sens de Brønsted, est une espèce capable de céder un proton. C'est un donneur de proton, noté par exemple AH.

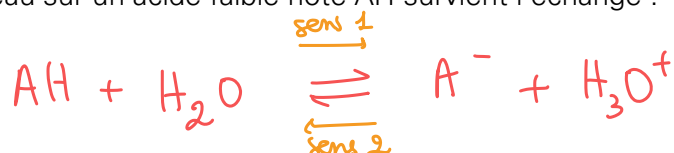
Une **base**, au sens de Brønsted, est une espèce capable de capter un proton. C'est un accepteur de proton, noté par exemple  $A^-$ .

Donneur et accepteur correspondant sont réunis sous forme **d'un couple acido-basique** noté conventionnellement AH/ $A^-$ . On écrit symboliquement :



DEFINITION : Une **réaction acido-basique** est interprétée comme un transfert de proton  $H^+$  entre un donneur de celui-ci (acide) et un accepteur (base).

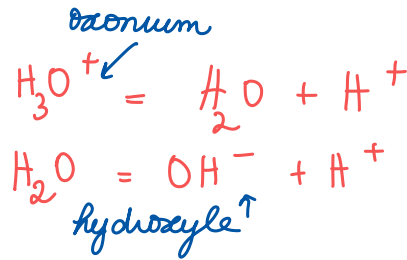
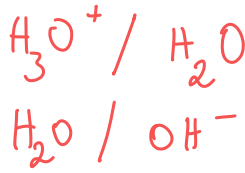
Ainsi, par action de l'eau sur un acide faible noté AH survient l'échange :



## 2 - ESPECE AMPHOTERE (OU AMPHOLYTE)

DEFINITION : Un **ampholyte** (ou une espèce amphotère) est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et pouvant jouer à la fois le rôle d'acide et de base.

Exemple : Eau H<sub>2</sub>O



## 3 - LE PH

DEFINITION : En solution aqueuse,

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

*activité de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>*

Dans le cas d'une solution diluée,  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ , sous-entendu à l'équilibre. Il mesure l'acidité/la basicité d'une solution.

## 4 - CONSTANTE D'ACIDITE

DEFINITION : La constante d'acidité  $K_a$  du couple AH/A<sup>-</sup> s'écrit :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{A}^-] R}{[\text{AH}] c^0}$$

*dans le cadre de solutions diluées*

Il s'agit de la **constante thermodynamique** de l'équilibre de la dissociation d'un acide faible AH dans l'eau :  
 $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

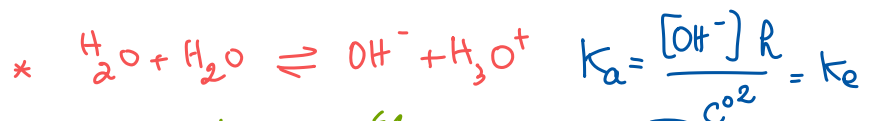
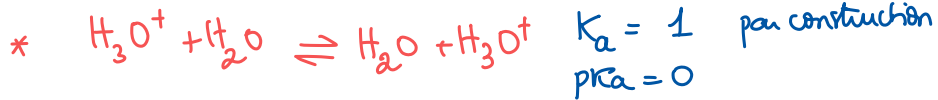
Note : La valeur de cette constante ne dépend que de la température.

DEFINITION : On définit le  $\text{p}K_a$  par

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{p}K_a = -\log \frac{[\text{A}^-] R}{[\text{AH}]} = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

## 5 - AUTOPROTOLYSE DE L'EAU

Reprenons les couples de l'eau :  
*réagissant dans l'eau*



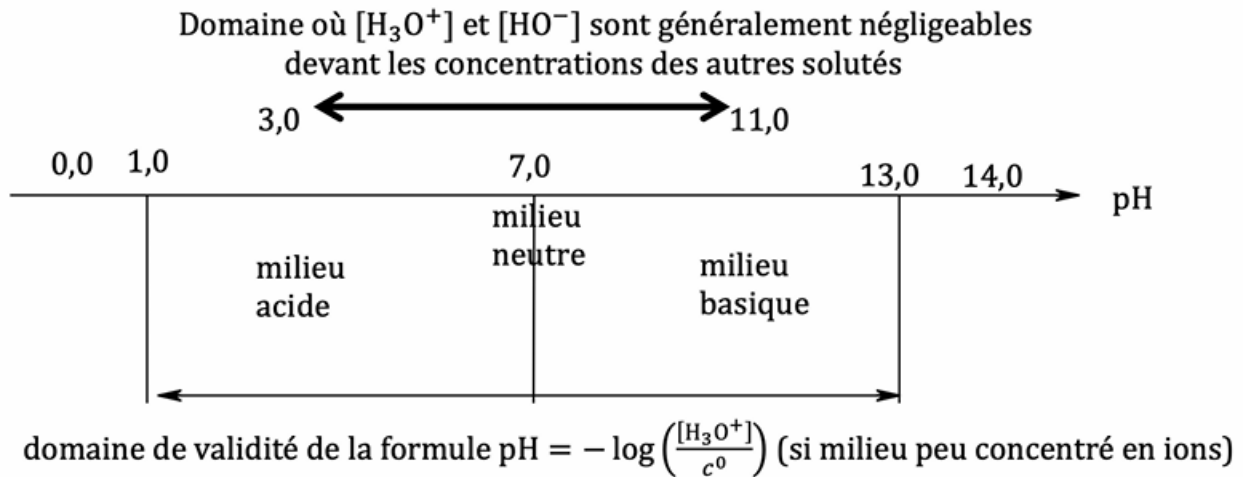
*réaction d'autoprotolyse de l'eau*

$$K_e = 10^{-14} \quad \text{p}K_a = 14$$

$K_e =$  produit ionique de l'eau

## 6 – SOLUTIONS ACIDES, BASIQUES OU NEUTRES

Le schéma suivant résume les idées à avoir bien en tête lorsqu'on parle de pH :



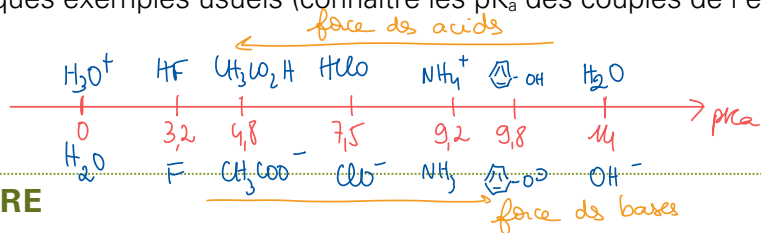
## B – FORCE D'UN ACIDE OU D'UNE BASE

### 1 – ECHELLE DE PKA

DEFINITION : Un acide est d'autant plus **fort** qu'il cède facilement son proton  $H^+$ . Plus l'acide AH est fort, plus l'équilibre de dissociation est déplacé dans le sens direct et plus la constante d'équilibre  $K_a$  est élevée (plus  $pK_a$  est faible).

De même, une base est d'autant plus **forte** qu'elle capte facilement un proton  $H^+$ . Plus la base est forte, plus le  $pK_a$  est élevé.

Exemples : sur une échelle de  $pK_a$ , quelques exemples usuels (connaître les  $pK_a$  des couples de l'eau).

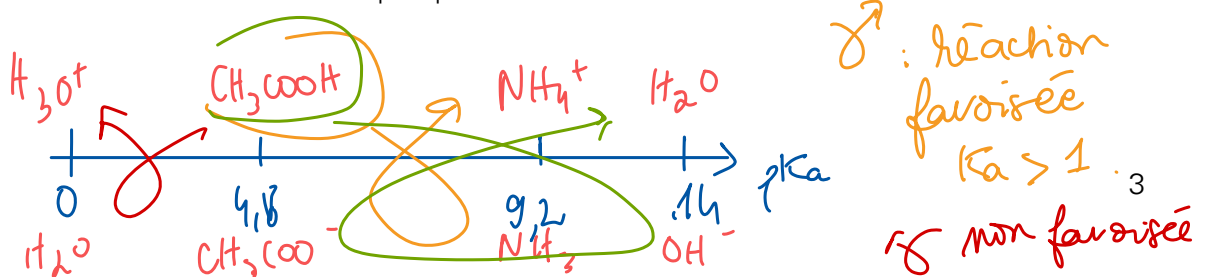


### 2 – REACTION MAJORITAIRE

Le transfert de proton  $H^+$  a toujours lieu de l'acide le plus fort (le plus donneur de proton) vers la base la plus forte (la plus apte à accepter le proton).

Exemple : mélange d'ammoniac  $NH_3$  et d'acide éthanóïque  $CH_3COOH$ . Les  $pK_a$  des couples  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  et  $NH_4^+/NH_3$  valent respectivement  $pK_{a1} = 4,8$  et  $pK_{a2} = 9,2$ .

Utiliser la règle du « gamma ». Entourer la base la plus forte et l'acide le plus fort, tracer un « gamma » entre les deux : vous avez la réaction acido-basique qui sera favorisée.



### 3 – ACIDE FAIBLE/FORT, BASE FAIBLE/FORTE

$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  et  $\text{HO}^-(\text{aq})$  sont respectivement l'acide le plus fort et la base la plus forte qui puissent se trouver dans l'eau.

Tout acide plus fort que  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  est quantitativement transformé en  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  lors de sa dissolution dans l'eau. C'est un **acide fort**. Sa base conjuguée est dite indifférente.

Toute base plus forte que  $\text{HO}^-(\text{aq})$  est quantitativement transformée en  $\text{HO}^-(\text{aq})$  lors de sa dissolution dans l'eau. C'est une **base forte**. Son acide conjugué est dit indifférent.

Les couples A/B de  $0 < \text{p}K_a < 14$  sont appelés **couples acide faible/base faible**. On peut trouver A ou B en solution aqueuse, selon la valeur du pH, comme on le montre dans les diagrammes de prédominance (voir C)

### 4 – COUPLES USUELS

Il reste à s'intéresser aux acides et aux bases les plus courants, notamment ceux qu'on rencontre au laboratoire. Ce faisant, on va rencontrer des polyacides.

**DEFINITION :** Un **polyacide** est un acide qui a la possibilité de libérer plusieurs  $\text{H}^+$  en solution aqueuse. On dit que l'espèce a plusieurs acidités.

Exemple : l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  /  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  /  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  /  $\text{HPO}_4^{2-}$  /  $\text{HPO}_4^{2-}$  /  $\text{PO}_4^{3-}$

Etudier en autonomie le document : « Acides et bases usuels ».

## C – DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE ET DISTRIBUTION

### 1 – DIAGRAMME DE PREDOMINANCE

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

Rappel de la relation d'Henderson et démonstration :

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log \frac{[\text{A}^-]K}{[\text{AH}]} = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Si  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , alors

$$[\text{A}^-] = [\text{AH}]$$

( $\Rightarrow$ )

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Relation d'Henderson

Si  $\text{pH} < \text{p}K_a$ , la relation implique  $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} < 0 \Leftrightarrow [\text{AH}] > [\text{A}^-]$

Si  $\text{pH} > \text{p}K_a$ , la relation implique  $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 0 \Leftrightarrow [\text{AH}] < [\text{A}^-]$

Ceci est résumé par un **diagramme de prédominance** tracé en fonction du pH :



Soyons plus précis : une espèce est dite prédominante si sa concentration est au moins 10 fois supérieure à celle des autres espèces (jugées alors négligeables).

si  $[AH] \geq 10[A^-]$   $\frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10}$   $\frac{[A^-]}{[AH]} \leq 10^{-1}$   $\log \frac{[A^-]}{[AH]} \leq -1$

$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$  d'où  $pH \leq pK_a - 1$ .

AH prédomine quand  $pH \leq pK_a - 1$

A<sup>-</sup> prédomine quand  $pH \geq pK_a + 1$

APPLICATION 1 : Tracer le diagramme de prédominance en espèces acido-basiques dérivées de l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cet acide est un triacide dont les pKa relatifs aux 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> valent respectivement 2,1 ; 7,2 et 12,1.

## 2 – DIAGRAMME DE DISTRIBUTION

Un diagramme de distribution montre le **pourcentage de répartition** de chaque espèce du couple en fonction du pH. Elles contiennent la même information que les diagrammes de prédominance, mais plus « finement » (qui de A ou de B prédomine, et de combien précisément...).

Ces courbes se déduisent aisément de la formule du Ka, démonstration donnée dans le document p.6.

Remarque : Dans le programme, « Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couples acide-base » Autrement dit... vous devez savoir utiliser Python pour définir la fonction %[ ] = f(pH) et tracer le graphe de cette fonction avec matplotlib.pyplot. Vous pouvez trouver des programmes pythons dans la plupart des manuels.

**Pour les polyacides** : Le principe est le même que précédemment pour chaque couple pris isolément, puis on rassemble les diagrammes. Colonne de droite du document p.6.

APPLICATION 2 : Donner l'allure des courbes de distribution pour le polyacide présenté dans l'exercice d'application 1.

## 3 – SOLUTION TAMPON

Définition : solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'acide ou de base, ou malgré une dilution.

→ Recherche de quelques exemples + utilisations

Pouvoir tampon :  $\beta = \frac{dC}{d\text{pH}}$  x volume d'acide ou de base versé.

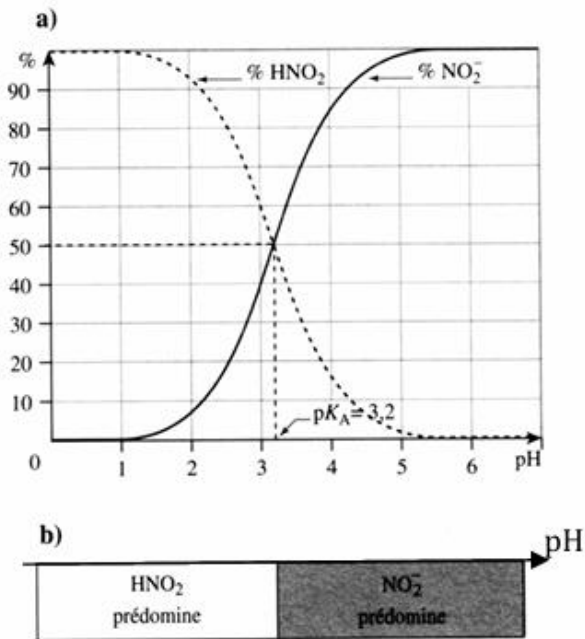


Diagramme de distribution des espèces (a) et diagramme de prédominance (b) pour le couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  de  $\text{p}K_A = 3,2$ .

Soit une solution obtenue en dissolvant, **entre autres**, le monoacide  $\text{HA}$  de constante  $K_A$  à la concentration  $c$ . Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes dans la solution ; il constitue la variable.

L'acide  $\text{HA}$  introduit se répartit entre les espèces  $\text{HA}$  et  $\text{A}^-$ . Donc, quelle que soit la valeur du pH de la solution :

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Notons  $h$ , la concentration en ion hydronium :

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

L'équation des courbes de répartition s'obtient comme suit :

$$\%[\text{HA}] = \frac{[\text{HA}]}{c} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}}$$

Le rapport des concentrations des deux espèces du couple ne dépend que du pH d'après :

$$K_A = \frac{h[\text{A}^-]}{[\text{HA}]c^0}$$

donc :

$$\%[\text{HA}] = \frac{1}{1 + \frac{K_A}{h} \frac{c^0}{c}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$$

De même :

$$\%[\text{A}^-] = \frac{1}{1 + \frac{h}{K_A} \frac{c^0}{c}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}$$

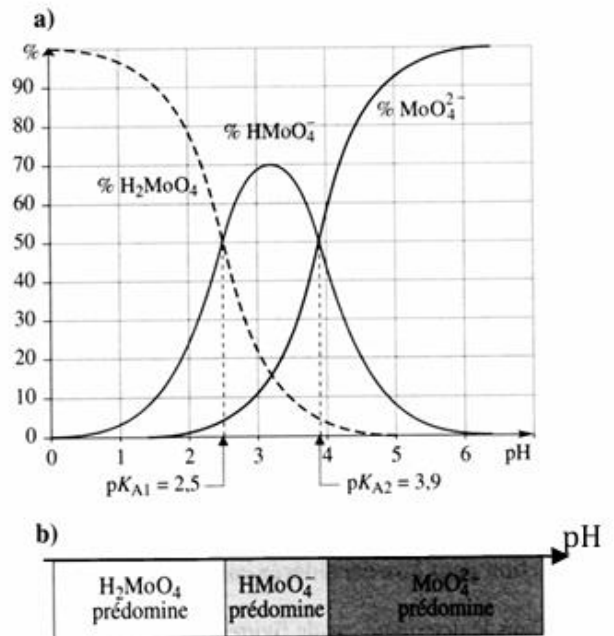


Diagramme de distribution des espèces (a) et diagramme de prédominance (b) pour l'acide molybdique  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  de  $\text{p}K_{A1} = 2,5$  et  $\text{p}K_{A2} = 3,9$ .

Pour un diacide  $\text{H}_2\text{A}$  de constante d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  à la concentration  $c$  :

L'équation des courbes de répartition s'obtient de la même façon que pour le monoacide :

$$\begin{aligned} \%[\text{H}_2\text{A}] &= \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}} \end{aligned}$$

Les rapports de concentrations ne dépendent que du pH :

$$K_{A1} = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]c^0} \text{ et } K_{A2} = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]c^0}$$

On trouve le rapport entre  $[\text{A}^{2-}]$  et  $[\text{H}_2\text{A}]$  en multipliant ces deux dernières égalités :

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{h^2}{c^0} \cdot \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \text{ donc } \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{h^2} c^0$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned} \%[\text{H}_2\text{A}] &= \frac{1}{1 + \frac{K_{A1}}{h} \frac{c^0}{c} + \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{h^2} \frac{c^0}{c}} \\ &= \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}} + 10^{2\text{pH} - \text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2}}} \end{aligned}$$

De même :

$$\%[\text{HA}^-] = \frac{1}{10^{\text{p}K_{A1} - \text{pH}} + 1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A2}}}$$

$$\%[\text{A}^{2-}] = \frac{1}{10^{\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2} - 2\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{A2} - \text{pH}} + 1}$$