

Réactions acido-basiques

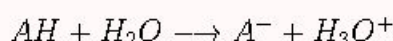
1 Définitions

La notion de couple acido-basique développée en 1923 par le chimiste Danois Brønsted :

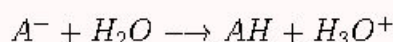
Un acide est une espèce susceptible de donner un proton H^+

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

Un acide fort est un acide dont la réaction avec l'eau est totale :



Une base forte est une base dont la réaction avec l'eau est totale :



Une réaction acido-basique est une réaction d'échange protonique de proton entre un donneur de proton et un accepteur de proton d'un autre couple.



Exemples :

- L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse constituée par les ions oxonium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^- . C'est un **acide fort**.
- L'acide acétique CH_3COOH (acide éthanoïque). Il s'agit d'un **acide faible** dans l'eau
- l'hydroxyde de sodium $NaOH$ est appelée soude. Il s'agit d'une **base forte**
- L'ammoniac NH_3 est un gaz fortement soluble dans l'eau. La solution aqueuse est appelée ammoniacale, en solution aqueuse, il s'agit d'une **base faible**.

Un couple acido-basique est un couple est formé par un acide et sa base xjugée, noté AH/A^- où AH est l'acide est A^- la base.

Un polyacide est une espèce susceptible de libérer plusieurs protons H^+ .

Une polybase est une espèce susceptible de libérer plusieurs protons H^+ .

exemples

- L'acide phosphorique H_3PO_4 peut donner $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} , On dit que H_3PO_4 est un triacide et que PO_4^{3-} est une tribase.
- Acide carbonique H_2CO_3 est un diacide peut donner HCO_3^- et CO_3^{2-} .

Ampholyte (ou espèce amphotère)

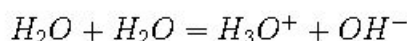
Un ampholyte (ou une espèce amphotère) est une espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et **pouvant jouer à la fois le rôle d'acide et de base**.

exemples

- L'eau est un ampholyte, c'est l'acide du couple H_2O/HO^- et la base du couple H_3O^+/H_2O .
- $H_2PO_4^-$ est une base dans le couple $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ mais c'est un acide dans le couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

2 Autoprotolyse de l'eau

Dans toute solution aqueuse, l'eau et les ions hydroxyde et hydronium sont en équilibre : appelé **équilibre d'autoprotolyse** de l'eau, de constante d'équilibre K_e .



Avec :

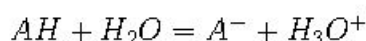
$$K_e = [H_3O^+].[OH^-]$$

Cette constante d'équilibre, appelée produit ionique de l'eau, ne dépend que de la **température**. À 25°C, $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$. On définit également pKe par :

$$pK_e = -\log K_e$$

3 Constante d'acidité

La dissolution d'un acide faible AH dans l'eau s'accompagne d'un équilibre :



La constante d'équilibre est notée K_A : constante d'acidité du couple AH/A^- et s'écrit :

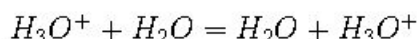
$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

On définit également pKa par :

$$pK_A = -\log K_A$$

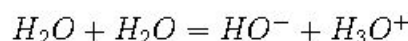
Remarques

- L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau, La constante d'acidité K_A associée au couple H_3O^+/H_2O correspond à l'équilibre :



Or $K_A = 1$ alors le pKa égal à 0

- L'ion hydroxyde HO^- est la base la plus forte qui existe dans l'eau, La constante d'acidité K_A associée au couple H_2O/HO^- correspond à l'équilibre :



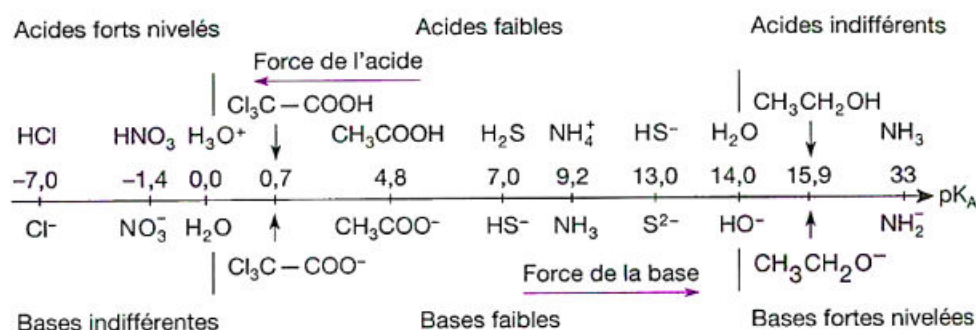
Or $K_A = 10^{-14}$, donc pK_A égal à 14.

- L'eau possède un rôle dit **nivelant**, L'ion oxonium H_3O^+ est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau et de même l'ion OH_{aq}^- est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

Donc les seules couples ayant un $pK_A \in [0, 14]$ peuvent être étudiés dans l'eau.

4 Échelle d'acidité

- plus le pK_A est élevé, plus la base est forte (l'acide correspondant est faible)
- plus le pK_A est faible, plus l'acide est fort (la base correspondante est faible).



5 pH d'une solution

Toute solution aqueuse contenant des ions hydronium H_3O^+ , peut être caractérisée par son pH, grandeur définie en 1909 par le chimiste danois SØRENSEN. Par définition :

$$pH = -\log(a_{H_3O^+})$$

Pour les solutions aqueuses diluées :

$$a(H_3O^+) = \frac{[H_3O^+]}{C^0}$$

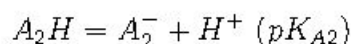
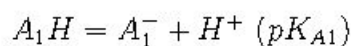
Avec $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Par simplification :

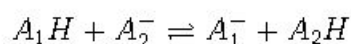
$$pH = -\log([H_3O^+])$$

6 Prédiction du sens d'échange

Soient deux couples acide-bases (A_1H/A_1^-) (pK_{A1}) et A_2H/A_2^- (pK_{A2})



Donc :



Appliquons la relation **Guldberg et Waage** (Loi d'action de masse) :

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

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}$$

Si :

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

La réaction favorisée thermodynamiquement est celle entre l'acide le plus fort (pK_A le plus petit) et la base la plus forte (pK_A le plus grand) : C'est la **règle de gamma**.

6.1 Diagramme de prédominance

Une espèce A prédomine sur une B si :

$$[A] > [B]$$

Une espèce A est majoritaire devant une espèce B minoritaire si :

$$[B] < \frac{1}{10}[A]$$

Une espèce C est ultraminoritaire si elle est négligeable devant une espèce B minoritaire :

$$[C] < \frac{1}{10}[B] < \frac{1}{100}[B]$$

⊇ Cas d'un couple monoacide/monobase

Soit les espèces AH et A^- reliées par leur constante K_A ou

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

Donc :

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

C'est la relation de **Henderson**

Prédominance :

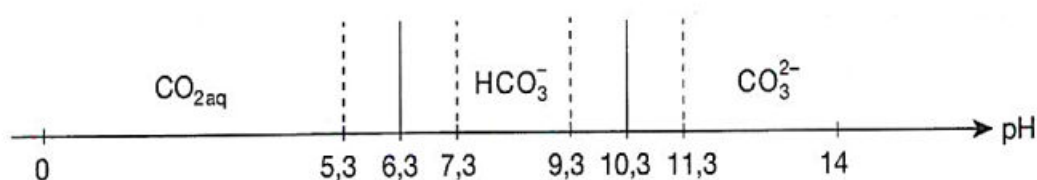
$$[AH] > [A^-] \Rightarrow pH < pK_A$$

$$[AH] < [A^-] \Rightarrow pH > pK_A$$

Majoritaires :

$$[AH] \geq 10 [A^-] \Rightarrow pH \leq pK_A + \log(10) \Rightarrow pH \leq pK_A + 1$$

$$[A^-] \geq 10[AH] \Rightarrow pH \geq pK_A + \log(10) \Rightarrow pH \geq pK_A + 1$$

Exemple :**6.2 Diagrammes de distribution**

Soit un diacide H_2A de concentration totale C_a .

Pour tout pH, on peut écrire :

$$C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H_2A] \cdot \left(1 + \frac{K_{A1}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{A1} \cdot K_{A2}}{[H_3O^+]^2}\right)$$

Les coefficients de distribution α_i :

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_a}; \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_a}; \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_a}$$

⊇ Cas d'un couple CH_3COOH/CH_3COO^-

Soit l'acide l'acide éthanique CH_3COOH de concentration C_a . Donc :

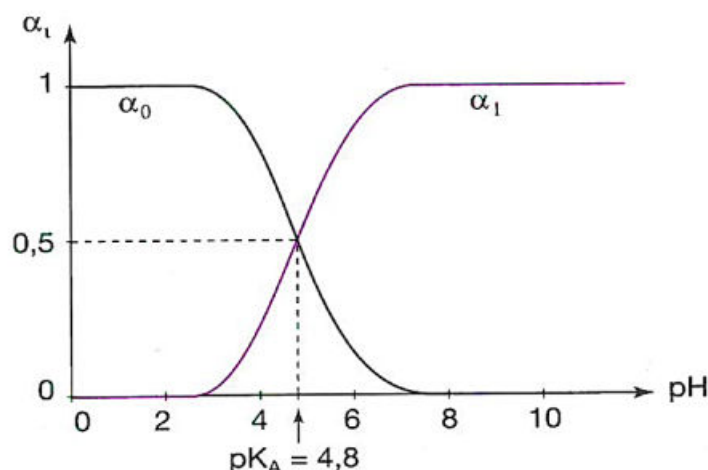
$$\alpha_0 = \frac{[CH_3COOH]}{C_a}; \alpha_1 = \frac{[CH_3COO^-]}{C_a}$$

7 Méthode de la réaction prépondérante

La **réaction prépondérante** est celle qui **domine** et **fixe** les **concentrations** dans le milieu. On la choisit généralement comme celle ayant la **plus grande constante d'équilibre** K . Cependant, il faut aussi considérer les **quantités initiales** : une réaction peut devenir dominante simplement parce que ses réactifs sont **plus abondants**.

Méthode :

1. Identifier les espèces en solution et les classer selon leur **acidité** (échelle des pK_a).



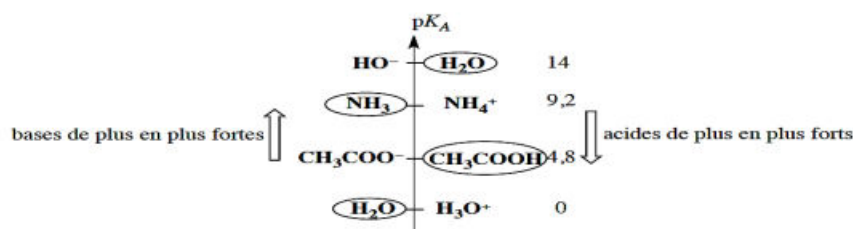
2. Établir l'équilibre entre elles en déterminant les espèces majoritaires.
3. Déterminer la réaction prépondérante qui fixe le pH.
4. Vérifier les approximations en examinant les réactions secondaires.

Exemple

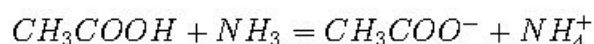
Un mélange d'acide éthanóïque CH_3COOH ($c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration initiale dans le milieu) et d'ammoniac NH_3 (concentration initiale dans le milieu $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) est réalisé. Déterminer la composition de l'état final sachant que $pK_A (NH_4^+/NH_3) = 9,2$ et $pK_A (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$.

Réponse :

Le bilan initial est réalisé, les espèces présentes entourées



La première réaction **prépondérante quantitative** est envisagée entre l'acide CH_3COOH et la base NH_3 :

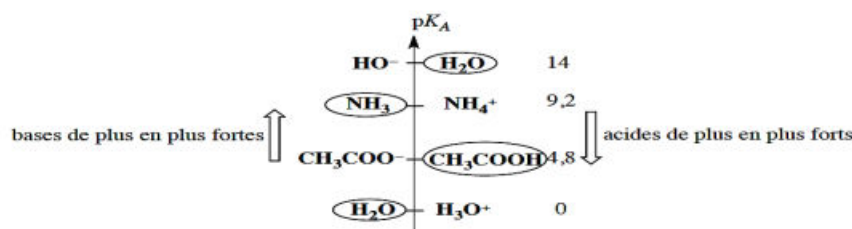


la constante d'équilibre $K = 10^{4.4} > 1$. La réaction est totale et conduit à la disparition complète de l'ammoniac.

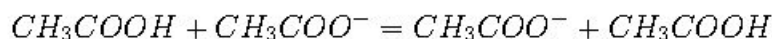
Le système obtenu (solution équivalente n° 1) contient :

- l'acide CH_3COOH (à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$),
- l'ion éthanóate CH_3COO^- (à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)
- l'ion ammonium NH_4^+ (à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Ce système est pris comme **nouveau système initial**,



Il n'y a plus de réaction **prépondérante quantitative**, l'équilibre de xtrôle choisi est celui de plus forte contante d'équilibre engageant l'acide le plus fort et la base la plus forte :



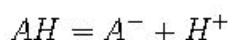
La contante d'équilibre $K = 1$. Cette réaction prépondérante **ne modifie pas les concentrations** mais xduit à l'équilibre (état final).

L'état final de la solution affiche donc les concentrations $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = [NH_4^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

8 Applications

8.1 d'un monoacide fort

On prend l'exemple d'un acide fort noté AH entièrement dissocié en solution aqueuse selon :



On distingue trois domaines de concentrations.

- Pour des concentrations C_0 suffisamment **grandes**, on peut conidérer que les ions hydrogène proviennent majoritairement de la dissociation totale de l'acide fort selon :

État	H_2O	$\rightarrow HO^-$	H_{aq}^+
initial	C_0	—	—
final	—	C_0	C_0

Et l'on néglige les ions hydrogène provenant de l'autoprotolyse de l'eau

État	H_2O	$\rightarrow H_{aq}^+$	HO^-
équilibre	Excès	$C_0 + x \approx C_0$	x

Il faudra alors vérifier que $x \ll C_0$

$$[OH^-] \leq \frac{[H_{aq}^+]}{10} \quad \text{comme } [OH^-] \times [H_{aq}^+] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C, il vient } \frac{K_e}{[H_{aq}^+]} \leq \frac{[H_{aq}^+]}{10}$$

$$[H_{aq}^+]^2 \geq 10 \times K_e \text{ soit } [H_{aq}^+] \approx C_0 \geq 10^{-6,5}$$

La concentration des ions hydrogène est égale à C_0 et d'après la définition du pH :

$$pH = \log[H_{aq}^+] = \log(C_0)$$

Limite de validité de la formule :

$$pH \leq 6,5 \text{ ou } C_0 \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Pour des concentrations C_0 **très faibles**, on considère que les ions hydrogène proviennent majoritairement de l'autoprotolyse de l'eau :

État	H_2O	$\rightarrow H_{aq}^+$	$+ HO^-$
équilibre	Excès	$C_0 + x \approx x$	x

Il faudra alors vérifier que $x \gg C_0$.

Si les ions hydrogène proviennent de l'autoprotolyse de l'eau, alors leur concentration est égale à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, et le pH de la solution est limité à **7,0 (solution neutre)**.

$$C_0 + x \approx x \Rightarrow x \gg C_0 \Rightarrow x \geq 10C_0$$

D'après Ke

$$C_0 \leq \frac{x}{10}$$

La limite de validité :

$$C_0 \leq 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Pour des concentrations en acide fort intermédiaires, $10^{-8} < C_0 < 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$, il faut tenir compte les deux réactions :

État	H_2O	$\rightarrow H_{aq}^+$	$+ HO^-$
équilibre	Excès	$C_0 + x$	x

On utilise le produit ionique de l'eau : $K_e = (C_0 + x)x$

On obtient l'équation du second degré : $x^2 + C_0.x + K_e = 0$

Par changement de variable $[H_{aq}^+] = C_0 + x \Leftrightarrow x = [H_{aq}^+] - C_0$

L'équation devient : $[H_{aq}^+]^2 - C_0.[H_{aq}^+] - K_e = 0$

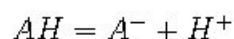
La seule **solution positive** qui est acceptable chimiquement.

8.2 pH d'un monoacide faible

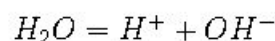
Soit une solution d'acide faible AH de concentration C_0 , les quatre espèces AH, A^- , H_{aq}^+ et OH^- sont présentes.

On a les deux équilibres suivants :

- Dissociation de l'acide faible dans l'eau de constante K_a :



— Autoprotolyse de l'eau de constante K_e :



⊇ Si l'équilibre prépondérant est l'équilibre de dissociation de l'acide faible, On pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau si $pH \leq 6,5$.

On calcule alors $[H_{aq}^+]$ et le pH en utilisant la constante d'acidité K_a de l'acide faible :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_{aq}^+]}{[AH]} = \frac{h^2}{C_0 - h}$$

— ▷ si l'acide est **faiblement dissocié**, à moins de 10%.

État	AH	$+ H_2O$	$= A^-$	$+ H_3O^+$
équilibre	$C_0 - h \approx C_0$	Excès	h	h

$$[AH] \approx C_0, [A^-] = h \leq \frac{[AH]}{10}$$

D'où :

$$h = \sqrt{K_a \cdot C_0}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C_0))$$

Validité de la formule précédente : il faut que l'acide soit dissocié à moins de 10 %

$$\frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow pH \leq pK_a - 1$$

— ▷ Si l'acide est dissocié à plus de 10 %, il faut résoudre l'équation du sixième degré.

$$h^2 + C_0 \cdot K_a - K_a \cdot C_0 = 0$$

La seule solution positive qui est acceptable chimiquement.

— ▷ si l'acide est **dissocié à plus de 99%**, il se comporte alors comme un **acide fort** et l'on se ramène au cas du pH d'un **acide fort**.

Validité de la formule précédente :

$$\frac{[AH]}{[A^-]} \leq \frac{1}{100} \Rightarrow pH \geq pK_a + 2$$

Remarque :

le coefficient de dissociation de l'acide comme le rapport de la quantité d'acide dissociée sur la quantité initiale d'acide.

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0}$$

État	AH	$\rightarrow A^-$	H_{aq}^+
initial	C_0	—	—
final	$C_0(1 - \alpha)$	αC_0	αC_0

La constante d'équilibre s'écrit en fonction de α et C_0

$$Ka = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha} \Rightarrow \frac{Ka}{C_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Quand C_0 diminue, la fonction $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ augmente ainsi que α le coefficient de dissociation.

$\Rightarrow$ Plus on dilue un acide faible, et plus il se dissocie c'est **Loi de dilution d'Ostwald**.

8.3 pH d'un monobase fort

Soit une solution contenant une base forte à la concentration C_0 .

Une base forte est **entièrement dissociée** en solution aqueuse, elle est donc entièrement transformée en ions OH_{aq}^- .

- $\supseteq$ On pourra négliger les ions hydroxyde provenant de l'autoprotolyse de l'eau si le pH vérifie $pH \geq 7,5$.

État	H_2O	$= HO^-$	$+ H_{aq}^+$
équilibre	Excès	$C_0 + x \approx C_0$	x

On en déduit la concentration en H_{aq}^+ :

$$[H_{aq}^+] = \frac{Ke}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{C_0}$$

Donc :

$$pH = -\log[H_{aq}^+] = 14 + \log C_0$$

La formule est valable si : L'autoprotolyse est négligeable.

$$[HO^-]_{tot} = C_0 + x = C_0 \Rightarrow [HO^-]_{tot} \gg x \Rightarrow C_0 \geq 10x$$

D'après Ke

$$[HO^-]_{tot} \geq 10Ke \Rightarrow pOH \leq 6,5 \Rightarrow pH \geq 7,5$$

- Si cette condition n'est pas vérifiée, il faut tenir compte de l'équilibre

d'autoprotolyse de l'eau :

État	H_2O	$= HO^-$	H_{aq}^+
équilibre	Excès	$C_0 + x$	x

On a :

$$Ke = [H_{aq}^+][HO^-] = [H_{aq}^+].[H_{aq}^+] + C_0$$

On obtient l'équation du second degré :

$$[H_{aq}^+]^2 + C_0.[H_{aq}^+] - Ke = 0$$

8.4 pH d'une monobase faible

Soit une base faible A^- peu protonée, à moins de 10 %, en solution aqueuse selon l'équilibre :

État	A^-	H_2O	$= AH$	HO^-
équilibre	$C_0 - x \approx C_0$	Excès	x	x

$$Kb = \frac{Ke}{Ka} = \frac{[HO^-][AH]}{[A^-]} = \frac{[HO^-]^2}{C_0} \Rightarrow [HO^-]^2 = \frac{C_0 \cdot Ke}{Ka}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{Ke}{[H_{aq}^+]}\right)^2 = \frac{C_0 \cdot Ke}{Ka} \Rightarrow [H_{aq}^+] = \sqrt{\frac{Ke \cdot Ka}{C_0}}$$

Le pH d'une base faible de concentration C_0 est donné par la formule :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pka + \log(C_0))$$

Limite de validité :

- faible protonation de la base $\Rightarrow pH \geq pKa + 1$
- l'autoprotolyse de l'eau est négligeable $\Rightarrow pH \geq 7,5$

Récapitulatif des formules de calcul de pH d'une espèce concentration de C_0

État	formule de calcul du pH	Limite de validité
Acide fort	$pH = -\log[H_{aq}^+] = -\log C_0$	$pH \leq 6,5$
Acide faible	$pH = \frac{1}{2}(pka - \log(C_0))$	$pH \leq pKa - 1$ et $pH \leq 6,5$
Base forte	$pH = 14 + \log C_0$	$pH \geq 6,5$
Base faible	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pka + \log(C_0))$	$pH \geq pKa + 1$ et $pH \geq 6,5$
Amphotyte	$pH = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2)$	—