

I Présentation .....	1
1.) Les couples acide-base Théorie de Bronsted (fin XIX) .....	1
2.) Propriétés acido-basiques de l'eau solvant .....	2
II Force d'un acide ou d'une base .....	3
1.) Définition .....	3
2.) Les domaines de prédominance .....	4
III Concurrence entre deux couples acide/base .....	5
1.) Principe .....	5
2.) Conséquence : effet nivelant de l'eau .....	6
3.) La réaction prépondérante .....	6
IV Exemples : .....	6
1.) Acide seul dans l'eau : a) HCl c = 0,01 mol.L <sup>-1</sup> b) CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H c = 0,1 mol.L <sup>-1</sup> pK <sub>A</sub> = 4,8 .....	6
2.) Base seule dans l'eau : a) NaOH c = 0,01 mol.L <sup>-1</sup> b) NH <sub>3</sub> c = 0,1 mol.L <sup>-1</sup> pK <sub>A</sub> = 9,2 .....	6
3.) Réaction de l'acide nitreux HNO <sub>2</sub> sur l'ammoniaque NH <sub>3</sub> .....	6
4.) Dissolution totale du fluorure d'ammonium NH <sub>4</sub> F <sub>(s)</sub> dans l'eau .....	6

I Présentation1.) Les couples acide-base Théorie de Bronsted (fin XIX)

Un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de libérer un proton H<sup>+</sup>.

Un acide pouvant libérer plusieurs protons est appelé polyacide.

Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton H<sup>+</sup>.

Une base pouvant capter plusieurs protons est appelée polybase.

A tout acide est associée une base conjuguée et réciproquement.

On parlera de couple acide-base Acide / Base. Acide = Base + H<sup>+</sup>

Une espèce qui joue à la fois le rôle d'acide et de base dans deux couples différents est un ampholyte. On dit qu'elle est amphotère.

Exemple : ion hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>



Islande, Namaskaro : mares de boues grisées par le soufre, brûlées par l'acide sulfurique.

Les protons  $H^+$  n'existant pas à l'état libre en solution aqueuse, un acide ne pourra libérer un proton que s'il existe une base susceptible de le capter.

Une réaction acido-basique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Acide 1 / Base 1

Acide 1 + Base 2 = Base 1 + Acide 2

Acide 2 / Base 2

Exemples : acide acétique ou éthanoïque (dans le vinaigre)  $CH_3CO_2H : CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$

ammoniaque  $NH_3 : NH_4^+ / NH_3$

## 2.) Propriétés acido-basiques de l'eau solvant

L'eau est un ampholyte : c'est la base conjuguée de l'ion oxonium  $H_3O^+ : H_3O^+ / H_2O$

c'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde  $OH^- : H_2O / OH^-$

La réaction acido-basique mettant en jeu les deux couples de l'eau est appelée réaction d'autoprotolyse de l'eau de constante d'équilibre le produit ionique de l'eau :  $Ke = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$  à  $25^\circ C$ .

On définit le potentiel hydrogène de la solution  $pH = -\log(a_{H_3O^+})$

La concentration en ions oxonium dans une solution aqueuse peut varier sur une grande plage de valeurs. On utilise donc une échelle plus adaptée avec la mesure du pH de la solution

Pour une solution diluée :  $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$  donc  $[H_3O^+] = c^\circ 10^{-pH}$

$[H_3O^+]$  est la concentration en oxonium dans la solution aqueuse.

$c^\circ$  est la concentration standard qui a toujours la même valeur :  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

$\log$  représente la fonction logarithme décimal :  $y = \log x \Leftrightarrow x = 10^y$ .

On mesure expérimentalement le pH d'une solution aqueuse à l'aide d'un pH-mètre, muni d'une sonde pH-métrique.

$pKe = -\log(Ke) = 14$  à  $25^\circ C$

$pKe = pH + pOH$

## II Force d'un acide ou d'une base

### 1.) Définition

Le solvant eau joue le rôle d'acide ou de base ;

#### a) Acide fort ou base forte

Un acide ou une base sont forts lorsque leur réaction sur l'eau est totale.  
Les bases ou acides conjugués sont dits indifférents : ils ne réagissent pas sur l'eau.

Acide fort AH (ou BH<sup>+</sup>) :

Exemples : acide chlorhydrique HCl

acide nitrique HNO<sub>3</sub>

acide sulfurique (ou vitriol) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Base forte A<sup>-</sup> (ou B) :

Exemples : Soude (ou hydroxyde de sodium) NaOH

#### b) Acide faible / base faible AH / A<sup>-</sup> ou BH<sup>+</sup> / B:

Un acide ou une base sont dits faibles si leur réaction sur l'eau n'est pas totale.  
Les acides et les bases conjugués seront aussi faibles.

La réaction de l'acide faible sur l'eau est un équilibre caractérisé par la constante d'équilibre appelée constante d'acidité K<sub>A</sub>.

La réaction de la base faible sur l'eau est un équilibre caractérisé par la constante d'équilibre appelée constante de basicité K<sub>B</sub>.

Acide faible AH ou BH<sup>+</sup>:

Exemples : Acide acétique CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Base faible A<sup>-</sup> ou B :

Exemple : Ammoniaque NH<sub>3</sub>    NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub>

ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>    HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Un couple acide faible/base faible peut donc être caractérisé par sa constante d'acidité.

Pour les couples de l'eau : On étudie l'action de l'acide sur l'eau

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O

H<sub>2</sub>O / OH<sup>-</sup>

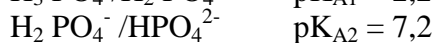
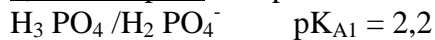
2.) Les domaines de prédominance

a) Couple acide faible/base faible AH/A<sup>-</sup>

Diagramme de prédominance



## b) Les couples multiples

exemple : Polyacide Acide phosphorique  $H_3 PO_4$  Triacide faible

## III Concurrence entre deux couples acide/base


## 1.) Principe

On met en solution acide 1 et base 2.

Réaction envisagée : acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2

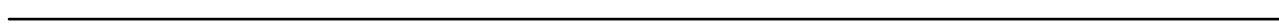
acide 1 / base 1

acide 2 / base 2

1<sup>er</sup> cas:  $K^\circ > 1$  Réaction favorable sens 1.  $pK_{A2} > pK_{A1}$ Si  $pK_{A2} - pK_{A1} \geq 3$ ,  $K^\circ \geq 10^3$  : la réaction est considérée comme quasi-totale, si les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques (pas de produits à l'état initial, réactifs en quantité proportionnelle aux coefficients stœchiométriques).Diagramme de prédominance


pH

Les domaines de prédominance des réactifs sont disjoints, ils ne peuvent donc pas coexister en solution car il n'existe pas de pH pour lequel ils peuvent tous deux être présents. Ils vont donc réagir.

Classement des pKa :


pK<sub>A</sub>

Il y a réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte

2<sup>ème</sup> cas :  $K^\circ < 1$  Réaction défavorable sens 1.  $pK_{A2} < pK_{A1}$

Si  $pK_{A1} - pK_{A2} \geq 3$ ,  $K^\circ \leq 10^{-3}$  : la réaction est considérée comme quasi-nulle.

Remarque : S'il y a initialement en solution acide 1, base 1, acide 2, base 2, il faut calculer le quotient de réaction à l'état initial  $Q_{EI}$ .

### 2.) Conséquence : effet nivelant de l'eau

Tout acide plus fort que  $H_3O^+$  réagit totalement sur l'eau. Un acide de  $pK_A < 0$ , c'est-à-dire  $K_A > 1$ , ne peut pas exister dans l'eau. HA est un acide fort, il est totalement dissocié dans l'eau sous forme de  $A^-$ , qui est une base indifférente.

Toute base plus forte que  $OH^-$  réagit totalement sur l'eau. Une base de  $pK_A > 14$ , c'est-à-dire  $K_A < 10^{-14}$ , ne peut pas exister dans l'eau.  $A^-$  est une base forte, elle est sous forme de AH dans l'eau, qui est un acide indifférent.

A 25°C, les  $pK_A$  des couples acide/base sont compris entre 0 et 14 en solution aqueuse.

### Classement des pKa :

### 3.) La réaction prépondérante

La réaction prépondérante est la réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte, tous deux en quantité non négligeable dans la solution. C'est la réaction de plus grande constante d'équilibre si on est dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond à une valeur maximale pour  $\Delta pK_A$ .

#### 1. Faire un bilan des espèces **introduites** en solution.

Si l'une des espèces introduites est totalement dissociée (acide fort, solide dissout), faire le bilan après cette dissociation.

#### 2. Faire un classement des pKa en mettant en évidence les espèces présentes en quantité non négligeable (dont l'eau !)

#### 3. En déduire la réaction prépondérante RP1 et calculer sa constante d'équilibre $K_1^\circ$

Faire un premier bilan à l'aide de la réaction prépondérante, en négligeant certaines concentrations.

Attention : Si  $K_1^\circ \gg 1$ , étudier la nouvelle réaction prépondérante, avec les espèces obtenues à partir du bilan de RP1. Sinon, passer au point 4

#### 4. Calculer toutes les concentrations à l'aide de la réaction prépondérante, ainsi que le pH de la solution.

#### 5. Vérifier que les espèces négligées le sont bien, sur un diagramme de prédominance

#### IV Exemples :

1.) Acide seul dans l'eau : a)  $HCl$   $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  b)  $CH_3CO_2H$   $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $pK_A = 4,8$

2.) Base seule dans l'eau : a)  $NaOH$   $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  b)  $NH_3$   $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $pK_A = 9,2$

3.) Réaction de l'acide nitreux  $HNO_2$  sur l'ammoniaque  $NH_3$

$HNO_2$   $v_1 = 10 \text{ mL}$ ,  $c_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $pK_{A1} (HNO_2 / NO_2^-) = 3,2$   $NH_3$   $v_2 = 10 \text{ mL}$ ,  $c_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $pK_{A2} (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$

4.) Dissolution totale du fluorure d'ammonium  $NH_4F_{(s)}$  dans l'eau

$NH_4F_{(s)}$   $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  dans 1L d'eau.  $pK_{A1} (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$   $pK_{A2} (HF / F^-) = 3,2$