

CHAPITRE 23

Réactions acide-base

Les notions et le formalisme vus jusqu'ici en chimie (**réactifs, produits, équation de réaction, quantité de matière, avancement, tableau d'avancement, quotient de réaction, constante thermodynamique d'équilibre**) s'appliquent à toutes les réactions chimiques. Elles forment un cadre de travail global.

L'interprétation des observations à l'échelle macroscopique en termes de mécanismes à l'échelle microscopique a permis aux chimistes de définir des grandes catégories de transformations. L'introduction de nouvelles notions permet alors d'en enrichir la compréhension.

Les trois grandes catégories de réactions que nous allons étudier sont :

- ▷ les **réactions acide-base** (chapitre 23) ;
- ▷ les **réactions de dissolution-précipitation** (chapitre 24) ;
- ▷ les **réactions d'oxydo-réduction** (chapitre 25).

Le phénomène d'**acido-basicité** est omniprésent dans la nature (métabolisme des êtres vivants, pluies acides, lacs volcaniques...) et dans l'industrie (utilisation massive d'acide sulfurique dans les synthèses).

Le but de ce chapitre est de définir un acide et une base, puis d'introduire des notions permettant d'appréhender efficacement les transformations qui les mettent en jeu. L'accent sera mis sur l'exploitation de diagrammes.

1 Réaction entre un acide et une base

1.1 Acides et bases conjugués



FIGURE 1 – Johannes Nicolaus Brønsted (1879–1947) ; Thomas Lowry (1874–1936)

En 1923, Brønsted et Lowry proposent des définitions précises des acides et des bases, reposant sur les transferts de protons H^+ :

- ▷ Un **acide** est une entité chimique capable de céder (au moins) un ion hydrogène (ou proton) H^+ .
- ▷ Une **base** est une entité chimique capable d'en capter (au moins) un.

Si un acide peut céder deux protons, on le qualifie de **diacide** (exemple : H_2SO_4), s'il peut en céder trois on le qualifie de **triacide** (exemple : H_3PO_4), etc.

▷ Lorsqu'un acide AH cède un ion H^+ , il se transforme en une base A^- selon la réaction d'équation



qualifiée de **demi-équation d'échange protonique**.

▷ L'acide AH et la base A^- sont **conjugués**. Ils constituent un **couple acide/base**, noté AH/A^- .

Par exemple, l'**acide acétique** (ou éthanoïque) CH_3COOH est un acide au sens de Brønsted et Lowry ; s'il cède un ion H^+ , il se transforme en sa base conjuguée CH_3COO^- , appelée ion acétate (ou éthanoate) ; l'ion éthanoate CH_3COO^- est une base au sens de Brønsted et Lowry ; si elle gagne un ion H^+ , elle se transforme en son acide conjugué CH_3COOH .

Le couple acide/base s'écrit $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, et la demi-équation d'échange protonique $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Exercice d'application 1 :

1. Compléter le tableau ci-dessous avec les schémas de Lewis des entités et les demi-équations d'échange protonique.

Couple acide/base	Demi-équation d'échange protonique
HCl/Cl^-	
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	
$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	

2. Nommer les entités de ce tableau que vous connaissez.

▷ Certaines espèces chimiques (H_2O , HCO_3^- , etc.) peuvent se comporter soit comme un acide, soit comme une base : ce sont des **espèces amphotères** (ou ampholytes).

Enfin, on notera à titre informatif la contribution de Gilbert Norton Lewis à la théorie des acides.

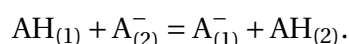
Dans un **schéma de Lewis** d'une entité, tous les atomes sont représentés par leur symbole et chaque tiret correspond à un **doublet** d'électrons ; ce doublet peut être **liant** (entre deux atomes) ou **non liant** (s'il est porté par un seul atome). La formule de Lewis permet de prévoir le transfert des ions hydrogène H^+ entre deux entités chimiques : un atome d'hydrogène relié à un atome plus **électronégatif** que lui peut facilement quitter l'entité chimique. Il est alors transféré vers une autre entité chimique. Un atome portant un doublet non liant peut facilement fixer un ion H^+ .

Le cas particulier le plus important est celui des **acides carboxyliques**, qui contiennent le **groupe carboxyle** $-COOH$.

1.2 Réaction acide-base

Une transformation chimique peut être modélisée par une **réaction acide-base** si on peut l'interpréter de la façon suivante :

- ▷ l'acide $AH_{(1)}$ d'un couple acide/base $AH_{(1)}/A_{(1)}^-$ cède un ion H^+ à une base $A_{(2)}^-$ d'un autre couple acido-basique $AH_{(2)}/A_{(2)}^-$;
- ▷ l'ion H^+ échangé apparaît dans les demi-équations d'échange protonique associées, mais pas dans l'équation-bilan, qui a pour forme :



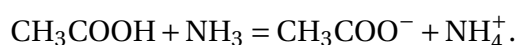
Exercice d'application 2 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

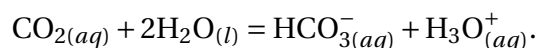
Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation.

Pour chacun des exemples ci-dessous, justifier que la réaction étudiée est une réaction acide-base :

1. Équation de la réaction de l'acide acétique sur l'ammoniac :

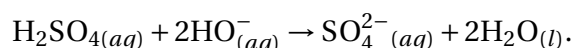


2. Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau pure donne lieu à l'équilibre suivant :



Remarque : l'acide carbonique H_2CO_3 est instable dans l'eau, où il se dissocie en $H_2O_{(l)}$ et $CO_{2(aq)}$.

3. La détermination de l'acidité totale d'un vin s'effectue par titrage avec une solution d'hydroxyde de sodium, selon l'équation de la réaction support du titrage :

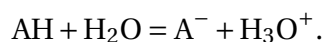


2 Force des acides et des bases

2.1 Acides ou bases fort(e)s ou faibles

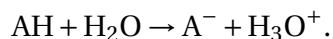
Les espèces chimiques acides et basiques se trouvent souvent en **solution aqueuse**.

Pour produire une telle solution, on fait par exemple réagir un acide avec l'eau. L'équation de la réaction est alors de la forme

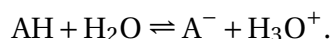


On classe alors les acides en deux catégories suivant le caractère total ou non de cette réaction :

▷ Les **acides forts**, dont la réaction avec l'eau est **totale** :

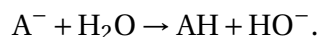


▷ Les **acides faibles**, dont la réaction avec l'eau est limitée et conduit à un état d'**équilibre chimique** dynamique :

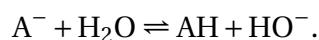


Ces définitions peuvent être reprises et adaptées pour les bases, en remplaçant les ions oxonium par des ions hydroxyde HO^- .

▷ Pour une **base forte** :



▷ Pour une **base faible** :



Exercice d'application 3 :

Pour les exemples suivants, écrire l'équation de réaction avec l'eau :

1. L'acide chlorhydrique $\text{HCl}_{(g)}$ (ou chlorure d'hydrogène), qui est un acide fort.
2. L'acide acétique (ou éthanoïque), qui est un acide faible.
3. La soude NaOH (ou hydroxyde de sodium), qui est une base forte, se dissout dans l'eau pour donner de la soude.
4. L'ammoniac NH_3 , qui est une base faible.

On retiendra les exemples ci-dessous :

espèce chimique	formule	acide ou base ?	fort(e) ou faible ?
acide chlorhydrique	HCl	acide	fort
acide acétique	CH_3COOH	acide	faible
soude	NaOH	base	forte
ammoniac	NH_3	base	faible

2.2 Évaluer la force d'un acide

2.2.1 Taux de dissociation d'un acide

Pour déterminer théoriquement si un acide est fort ou faible, il suffit de comparer l'avancement final avec l'avancement maximal de la réaction de cet acide avec l'eau.

La grandeur quotient est appelée **taux d'avancement final**, ou **taux de dissociation** de l'acide :

$$\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}.$$

Par définition, pour un acide fort ou une base forte, la réaction est totale : $\tau_f = 1$ aux incertitudes près. L'acide ou la base ne subsiste plus qu'à l'état de traces, on peut considérer qu'il/elle a été complètement dissocié(e).

Exercice d'application 4 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

On donne la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de l'acide acétique avec l'eau : $K = 10^{-4,8}$.

Sur un flacon de 10 mL d'acide éthanóïque CH_3COOH , il est indiqué "concentration $c_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ". Cette concentration est en fait la concentration en soluté apporté (le soluté étant CH_3COOH) : cela signifie qu'il est possible de préparer cette solution en introduisant $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de CH_3COOH par litre d'eau. Après cette introduction, il y a réaction entre CH_3COOH et l'eau : les molécules de CH_3COOH sont en partie consommées, produisant H_3O^+ .

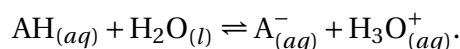
1. Écrire l'équation de cette réaction.
2. Faire un tableau d'avancement et en déduire l'avancement maximal ξ_{max} .
3. Utiliser la loi d'action des masses pour déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre ξ_f .
4. Conclure quant au caractère fort ou faible de l'acide acétique.

2.2.2 Constante d'acidité des acides faibles, échelle d'acidité

Par définition, les acides et bases faibles peuvent exister dans l'eau.

Il est possible de les classer par force croissante en raisonnant de la façon suivante : plus un acide est fort, plus il est facilement capable de céder un proton, donc plus la réaction $\text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ est favorable : sa constante d'équilibre est donc élevée.

On appelle **constante d'acidité** d'un couple acide-base AH/A^- , notée K_A , la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide faible AH avec l'eau :



Par application de la loi de Guldberg et Waage (ou loi d'action des masses), cette constante s'écrit :

$$K_A = Q_{r,eq} = \frac{[\text{A}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}c^0}.$$

On définit aussi

$$\text{p}K_A = -\log(K_A).$$

- ▷ Pour un couple donné, K_A et $\text{p}K_A$ dépendent uniquement de la température.
- ▷ Plus un acide faible est fort, plus son K_A est élevé et plus son $\text{p}K_A$ est faible.

On peut classer les couples acide-base faibles par force croissante de l'acide (ou décroissante de la base) sur une **échelle d'acidité**.

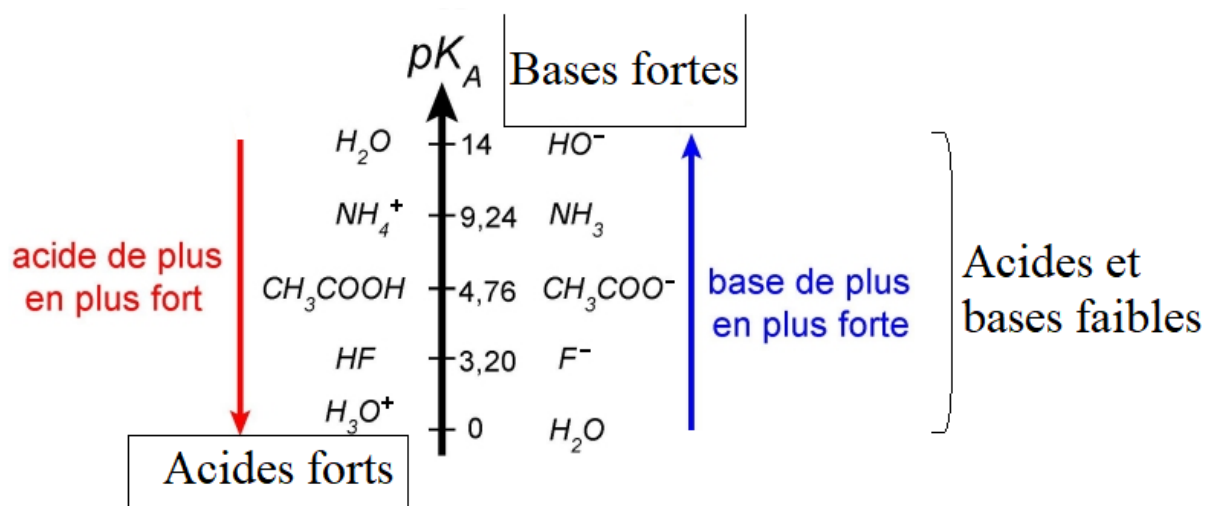


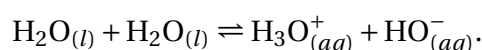
FIGURE 2 – Comparaison de la force d'acides et bases faibles sur une échelle d'acidité

L'expérience montre que l'acide faible le plus fort pouvant exister dans l'eau est l'ion oxonium H_3O^+ , la base faible la plus forte pouvant exister dans l'eau est l'ion hydroxyde HO^- : à $25^\circ C$, $K_A(H_3O^+/H_2O) = 1$, soit $pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$, et $K_A(H_2O/HO^-) = 10^{-14}$, soit $pK_A(H_2O/HO^-) = 14$. Ainsi, dans le solvant eau, $pK_A \in [0; 14]$.

Un **polyacide**, susceptible de céder plusieurs protons d'affilée, est caractérisé par plusieurs constantes d'acidité successives.

2.2.3 Cas particulier de l'autoprotolyse de l'eau

L'eau est une **espèce amphotère** et peut réagir avec elle-même lors d'une réaction acide-base appelée **autoprotolyse de l'eau**, dont l'équation de réaction est :



Le **produit ionique de l'eau**, noté K_e , est la constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau, qui est aussi la constante d'acidité du couple acide-base qu'elle forme avec l'ion hydroxyde : $K_e = K_A(H_2O/HO^-)$. Il s'écrit :

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{(eq)} [HO^-]_{(eq)}}{(c^0)^2},$$

avec $c^0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On définit également $pK_e = -\log(K_e)$.

La valeur du produit ionique ne dépend que de la température, ce qui signifie que quand l'une des concentrations en ions oxonium ou hydroxyde augmente, l'autre diminue. Une valeur qu'il peut être utile de retenir est la suivante : à $25^\circ C$, $pK_e = 14$.

2.3 Caractère acide, neutre ou basique d'une solution aqueuse

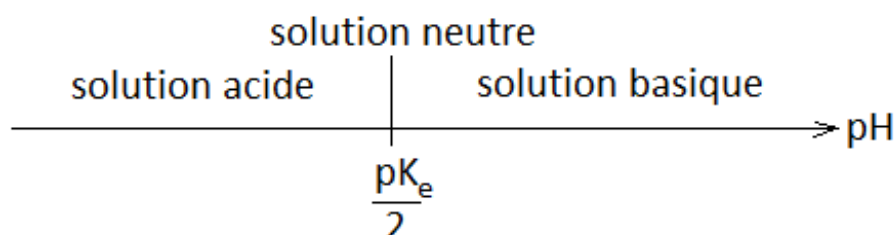
Toutes les **solutions aqueuses** contiennent des ions oxonium H_3O^+ du fait de l'autoprotolyse de l'eau. Elles peuvent aussi en contenir d'autres si des molécules d'eau captent les protons libérés par des acides.

Le pH (**potentiel hydrogène**) est lié à la concentration en quantité de matière de ces ions oxonium par la définition suivante :

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right).$$

où la concentration effective en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est la concentration standard. On mesure le pH avec du papier pH ou un pH-mètre.

Une solution est acide si les ions oxonium prédominent par rapport aux ions hydroxyde ($[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$), elle est basique si ce sont les ions hydroxyde qui prédominent ($[\text{HO}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$).



3 Représentations diagrammatiques

Les résultats qui suivent découlent de la **relation de Henderson**. Si, à l'équilibre thermodynamique, l'acide faible AH et la base faible A^- d'un même couple sont présents en solution aqueuse, alors :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}\right).$$

Cette relation se démontre en écrivant la loi de Guldberg et Waage pour la réaction de l'acide sur l'eau, en lui appliquant la fonction logarithme et en utilisant les propriétés de cette dernière.

3.1 Diagramme de prédominance d'un couple acide-base

Un **diagramme de prédominance** d'un couple est un axe gradué en pH sur lequel sont indiqués les **domaines de prédominance** de l'acide AH et de la base A^- , c'est-à-dire les intervalles de pH sur lesquels la concentration de l'un est supérieure à celle de l'autre.

En analysant la relation de Henderson en lien avec les propriétés de la fonction logarithme, on comprend que :

- ▷ si $\text{pH} < \text{p}K_A$, alors $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$: la forme acide prédomine ;
- ▷ si $\text{pH} > \text{p}K_A$, alors $[\text{AH}] < [\text{A}^-]$: la forme basique prédomine ;
- ▷ si $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$, alors $[\text{AH}] \gg [\text{A}^-]$: la forme acide est majoritaire ;
- ▷ si $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$, alors $[\text{AH}] \ll [\text{A}^-]$: la forme basique est majoritaire.

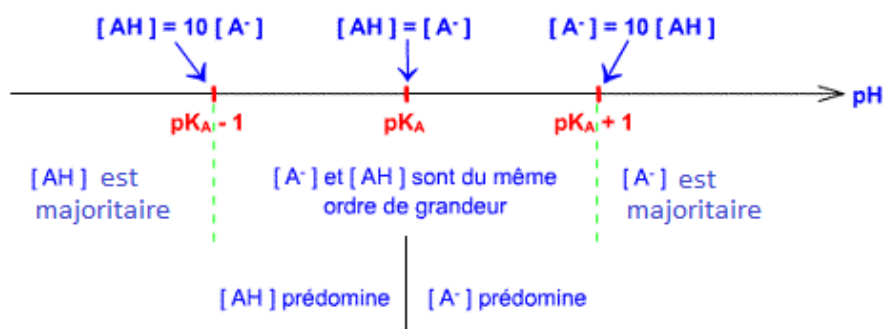


FIGURE 3 – Structure d'un diagramme de prédominance et informations qu'on peut en extraire

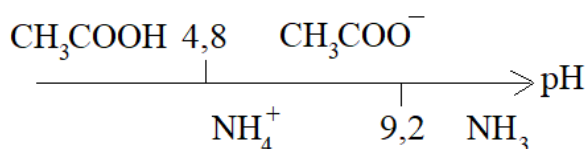
Exercice d'application 5 :

On donne $pK_A(H_2S/HS^-) = 7,0$ et $pK_A(HS^-, S^{2-}) = 13,0$. Tracer le diagramme de prédominance des trois espèces H_2S , HS^- et S^{2-} .

Quand on représente les diagrammes de prédominance de plusieurs couples acide-base sur un même graphique, si les domaines de prédominance de deux espèces sont disjoints, ces espèces sont incompatibles : elles réagissent l'une avec l'autre pour former l'acide et la base qui leur sont conjugués.

Exercice d'application 6 :

On superpose les diagrammes de prédominance des couples CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3 .



Écrire l'équation de la transformation qui sera effectivement observée.

L'échelle d'acidité introduite plus haut, lorsqu'on la représente avec les bases (accepteurs de protons) à gauche et les acides (donneurs de protons) à droite, permet de visualiser le résultat annoncé plus haut en appliquant la "règle du gamma" : la transformation favorisée thermodynamiquement ($K > 1$) est celle de la base la plus forte avec l'acide le plus fort.

Vérifions cette règle sur cet exemple particulier.

Exercice d'application 7 :

1. Écrire l'équation de réaction prédite par la règle du gamma.
2. Exprimer sa constante d'équilibre K .
3. Exprimer les constantes d'acidité $K_{A,1}$ et $K_{A,2}$ associées aux couples acide-base.
4. Exprimer K en fonction de $K_{A,1}$ et $K_{A,2}$, faire l'application numérique et commenter.

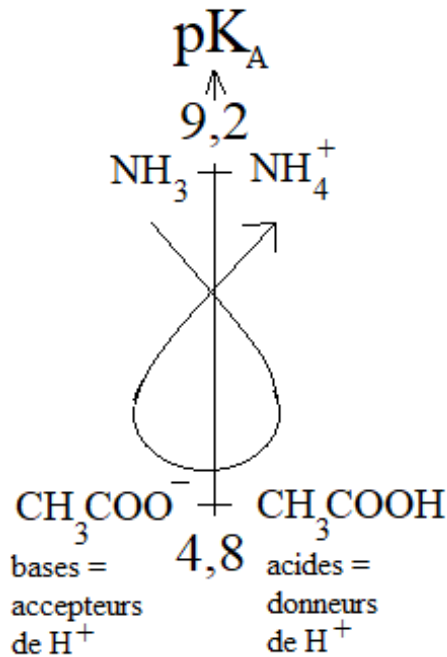


FIGURE 4 – Exemple d'utilisation de la règle du gamma

3.2 Diagramme de distribution d'un couple acide-base

Un **diagramme de prédominance** est simple à tracer et donne des indications qualitatives, mais on peut souhaiter connaître les proportions ou pourcentages des différentes espèces chimiques en solution à l'équilibre en fonction du pH.

On privilégie alors un autre mode de représentation appelé **diagramme de distribution** (ou de répartition), dans lequel on représente en abscisse le pH et en ordonnée, pour chaque espèce chimique contenue dans le milieu réactionnel appartenant à un couple acide-base, son pourcentage dans le mélange de concentration totale $C = [A^-] + [AH]$ constante.

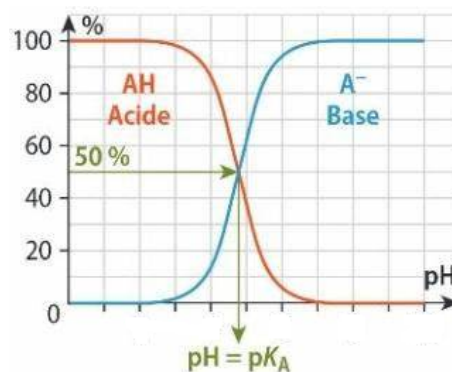


FIGURE 5 – Diagramme de distribution pour un unique couple acide-base AH/A^-

Dans le cas particulier où le milieu ne contient qu'un seul acide et une seule base, à l'intersection de deux courbes on a $[AH]_{eq} = [A^-]_{eq}$, soit $pH = pK_A$ d'après la relation de Hendersen.

Exercice d'application 8 :

En analysant soigneusement le diagramme de distribution ci-dessous, déterminer :

1. les couples acide-base mis en jeu ;
2. les pK_A de ces couples.

