

# Chapitre RC2 : Réactions acido-basiques

## Introduction

Le concept d'acide prend progressivement forme au cours du XVII<sup>e</sup> siècle. On étudie notamment les acides en provenance du non vivant : l'acide acétique ou vinaigre, l'acide sulfurique (ou huile de vitriol), l'acide nitrique (ou eau-forte) obtenu à partir de salpêtre, l'acide chlorhydrique (ou acide muriatique ou esprit de sel) et les acides phosphorique et benzoïque. En ce qui concerne les bases, nous savons que LAVOISIER utilisait la potasse (ou alcali végétal) et la soude (alcali marin) qui avaient déjà été distingués par DUHAMEL DU MONCEAU. Ce dernier, avec son collaborateur GROSSE, obtiennent la "liqueur de Frobenius" par action de l'huile de vitriol (acide sulfurique) sur l'esprit de vin (alcool éthylique). Ce dernier met également au point la technique de distillation de l'alcool en milieu sulfurique et précise les conditions d'obtention d'un produit pratiquement pur

La première "théorie" de l'acidité est due à LAVOISIER qui définit un acide comme un composé contenant de l'oxygène. En 1893, le chimiste danois SØRENSEN, qui travaille alors au laboratoire Carlsberg à Copenhague, remarque l'importance des ions hydrogène sur les protéines lors des processus de fabrication de la bière et décide d'introduire le concept de pH. La définition contemporaine de l'acidité est due d'abord à ARRHENIUS à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle puis à BRØNSTED en 1923.

La théorie acido-basique possède de nombreuses applications industrielles (synthèses chimiques), biologiques (acides aminés dans les protéines) et géologiques (acidité des sols, volcanisme).

## Objectifs du chapitre

- Définir un acide, une base et exprime un pH.
- Identifier un couple acide-base faible à l'aide de son  $pK_a$ .
- Comparer les couples acide-base entre eux et prévoir le sens d'évolution d'une réaction acido-basique.

### Capacités exigibles

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

Extraire de ressources disponibles les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système en solution aqueuse ou interpréter des observations expérimentales.

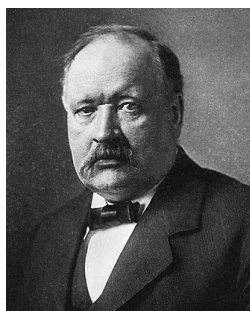
Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues.

Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance.

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.

Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

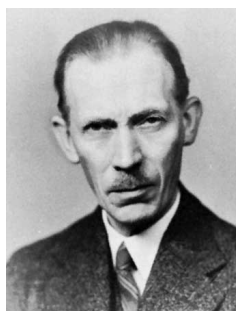
Validé ?



ARRHENIUS (1859-1927)



SØRENSEN (1868-1939)



BRØNSTED (1879-1947)



Lac acide du Kawah Ijen (pH = 0,2)

Remarques préliminaires :

- Les transformations acido-basiques sont toujours (très) rapides : on n'étudie que l'état final des transformations, qu'elles soient totales ou résultant d'un équilibre chimique.
- Dans ce cours, nous ne considérerons que des transformations dont tous les réactifs et produits sont en solution aqueuse. Comme toutes les espèces sont en solution aqueuse, l'état physique (aq) est toujours sous-entendu dans ce contexte.

## I Couples acide-base

### I.1 Rappels

**Définition – Acide - Base**

Un **acide** de BRÖNSTED est une espèce chimique capable de **libérer** un proton  $H^+$ .  
 Une **base** de BRÖNSTED est une espèce chimique capable de **capter** un proton  $H^+$ .

Remarque : Dans l'eau l'espèce  $H^+$  s'associe à  $H_2O$  et donne l'ion hydronium  $H_3O^+$ . Il est équivalent de parler de l'espèce  $H^+$  ou de l'espèce  $H_3O^+$  dans l'eau.

**Définition – Potentiel hydrogène - pH**

Le pH d'une solution est défini par : 
$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol/L.}$$

Complément : le pOH d'une solution est défini par la relation :  $pOH = -\log(a_{HO^-}) = -\log\left(\frac{[HO^-]}{c^\circ}\right)$

Remarques : Le pH correspond à l'opposé de l'exposant de la puissance de 10 à laquelle est égale la concentration. Plus l'acide est **concentré**, plus le pH est **faible**.

Ces définitions ne sont valables que pour des solutions suffisamment diluées en  $H_3O^+$  ou en  $HO^-$ , telles que  $[H_3O^+] \leq 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[HO^-] < 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### I.2 Force d'un acide ou d'une base

#### 2.a Acide fort - Base forte

**Définition – Acide fort - Base forte**

- Un **acide fort** est une espèce qui, lorsqu'elle est mise en solution dans l'eau, libère de façon totale les ions  $H^+$  ou  $H_3O^+$ . **Un acide fort, en tant que molécule, n'existe pas dans l'eau.**
- Une **base forte** est une espèce qui, lorsqu'elle est mise en solution dans l'eau, libère de façon totale les ions hydroxyde  $HO^-$ . **Une base forte, en tant que molécule, n'existe pas dans l'eau.**

Exemples à connaître :

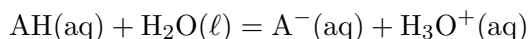
- La dissolution de l'**acide chlorhydrique** gazeux  $HCl$  dans l'eau libère totalement  $H_3O^+$  et  $Cl^-$ .
- L'**acide sulfurique**  $H_2SO_4$  est un liquide qui libère totalement  $H_3O^+$  et  $HSO_4^-$  lorsqu'il est dissous dans l'eau. Par contre  $HSO_4^-$  ne se dissocie pas totalement dans l'eau. La réaction  $HSO_4^-(aq) + H_2O(l) = SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$  est limitée (voir plus loin). On dit que l'acide sulfurique est un diacide de première acidité forte et de deuxième acidité faible.
- L'**acide nitrique**  $HNO_3$  est un liquide incolore ; il libère totalement  $H_3O^+$  et  $NO_3^-$  dans l'eau.
- La **soude**  $NaOH(s)$  est une base forte. Elle se dissocie totalement dans l'eau en ions  $Na^+$  et  $HO^-$ .
- La **potasse**  $KOH(s)$  est une base forte. Elle se dissocie totalement dans l'eau en ions  $K^+$  et  $HO^-$ .

**Exemple ou exercice d'application – Solution d'acide fort**

Déterminer le pH obtenu après dilution dans  $V_1 = 1,0 \text{ L}$  d'un volume de  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique concentré initialement à  $c_0 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

2.b Acide ou base faible – couple AH/A<sup>-</sup> – constante d'acidité**Définition** – Couple acide-base – constante d'acidité

- Un **acide faible**, noté AH, est un acide dont la réaction de dissociation dans l'eau **n'est pas totale**, elle vérifie un équilibre chimique. La réaction entre l'acide AH et l'eau libère la base conjuguée A<sup>-</sup> et les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> :



Le **couple acide-base** formé par l'acide AH et sa base conjuguée A<sup>-</sup> est noté AH/A<sup>-</sup>.

- La **constante d'acidité**  $K_a$  du couple AH/A<sup>-</sup> est la constante d'équilibre associée à la réaction précédente

entre l'acide AH et l'eau : 
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ}$$

Le  $pK_a$  du couple est défini par  $pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$ .

- Une **base faible**, noté B, est une base dont la réaction avec l'eau **n'est pas totale**. La réaction entre la base B et l'eau libère l'acide conjugué BH<sup>+</sup> et les ions HO<sup>-</sup> :



Le couple acide-base formé par la base B et l'acide conjugué BH<sup>+</sup> est noté BH<sup>+</sup>/B.

- La **constante de basicité**  $K_b$  du couple BH<sup>+</sup>/B est la constante d'équilibre associée à la réaction précédente

entre la base B et l'eau : 
$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]c^\circ}$$

Le  $pK_b$  du couple est défini par  $pK_b = -\log K_b \Leftrightarrow K_b = 10^{-pK_b}$ .

Compléments :

- La base conjuguée d'un acide faible est toujours une base faible et réciproquement : A<sup>-</sup> ⇌ B et AH ⇌ BH<sup>+</sup>.
- À l'issue de la réaction de dissociation partielle de l'acide AH dans l'eau, les espèces AH, A<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> coexistent dans l'état final.
- Plus le  $K_a$  du couple considéré est élevé, donc plus le  $pK_a$  est faible, plus l'acide du couple est "fort", c'est-à-dire qu'il a plus tendance à céder son proton H<sup>+</sup>, et plus la base conjuguée est faible. Inversement, plus le  $pK_a$  est élevé, plus l'acide est faible et plus la base est "forte".

Remarques :

- On écrit toujours l'acide puis la base lorsqu'on mentionne un couple acide/base.
- La notion de couple acide/base ne concerne que les espèces dont la réaction dans l'eau est limitée.

Exemples de couples acide/base conjuguée à connaître :

- Le vinaigre contient de l'**acide éthanóique** (ou **acide acétique**) CH<sub>3</sub>COOH qui est un acide faible dont la base conjuguée est l'**ion éthanóate** (ou **acétate**). Le couple correspondant est CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.
- L'**acide phosphorique** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est un triacide présent dans les sodas. Les trois couples correspondants sont 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>. À chaque fois la réaction de l'acide d'un couple avec l'eau forme la base conjuguée de façon limitée.
- L'**ammoniac** NH<sub>3</sub> est un gaz très soluble dans l'eau. Il s'agit d'une base faible dont l'acide conjugué est l'**ion ammonium** NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ; couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>.

**Définition** – Ampholyte

- Un **ampholyte** est une espèce chimique qui se comporte comme un acide dans une couple et comme une base dans un autre couple. L'adjectif associé est amphotère : un ampholyte = une espèce amphotère.

Ex : H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> est un ampholyte, base du couple H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> et acide dans le couple H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

### I.3 Couples de l'eau - Réaction d'autoprotolyse

L'eau est également un ampholyte. Les couples associés sont :  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ .

#### Définition – Autoprotolyse de l'eau

- La **réaction d'autoprotolyse** de l'eau a pour bilan :  $2\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ .
- La constante de réaction correspondante est appelée **produit ionique de l'eau** et notée  $K_e$  :  

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2}$$
. On définit également le  $\text{p}K_e$  par :  $\text{p}K_e = -\log K_e$ .
- À  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_e = 10^{-14}$  donc  $\text{p}K_e = 14$ .

#### Exemple ou exercice d'application – Avancement de l'autoprotolyse

À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer l'avancement volumique  $x$  de la réaction d'autoprotolyse et en déduire le pH de l'eau pure.

#### Définition – Acidité d'une solution aqueuse

- Comme  $\text{p}K_e = \text{pH} + \text{pOH}$ , on en déduit que, dans l'eau  $\text{pH} \in [0, 14]$  et  $\text{pOH} \in [0, 14]$ .
- On dit qu'une **solution est acide** si son  $\text{pH} < 7$ , **basique** si son  $\text{pH} > 7$  et **neutre** si  $\text{pH} = 7$ .

Remarque : Cela correspond à des concentrations allant de  $c = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$

#### Exemple ou exercice d'application – Solution de base forte

Déterminer le pH d'une solution de soude de concentration apportée  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### Propriété – Lien entre $K_a$ , $K_b$ et $K_e$

- Pour un couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  donné, le  $K_a$  et le  $K_b$  sont reliés par la relation :  $K_a K_b = K_e$ .
- En appliquant  $-\log()$  à la relation précédente on a également  $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$ .

Remarque : Comme  $\text{p}K_e$  est une constante, plus le  $\text{p}K_a$  d'un couple est faible plus son  $\text{p}K_b$  est élevé. Ainsi, plus l'acide d'un couple est fort, plus sa base conjuguée est faible.

### I.4 Diagrammes de distribution et de prédominance d'un couple $\text{AH}/\text{A}^-$

#### Propriété – Expression du pH en fonction des concentrations d'acide et base

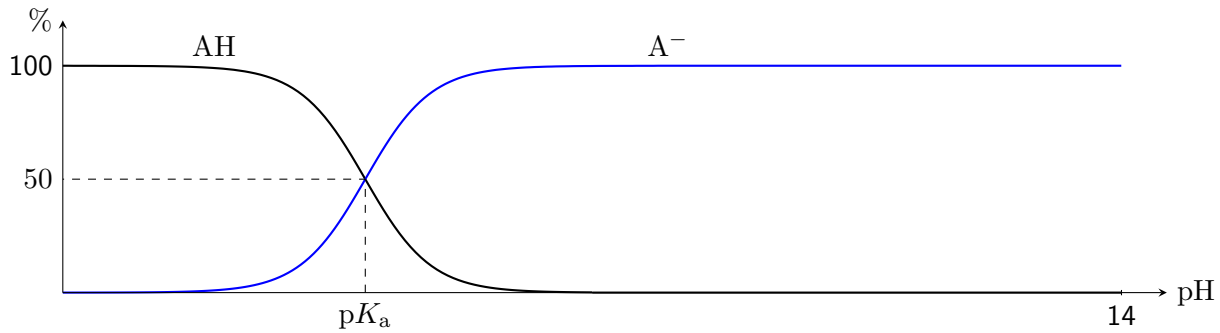
On suppose ici une solution dans laquelle l'acide et la base d'un même couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  sont présents en solution. À l'équilibre, les concentrations sont reliées par la constante d'équilibre  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]c^\circ}$ .

En appliquant  $-\log()$ , on obtient  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$ .

En fonction du pH de la solution, c'est à dire de la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , l'acide ou la base prédomine en solution. Pour la valeur particulière  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , les deux espèces du couple sont présentes dans les mêmes proportions.

On représente le **diagramme de distribution**, c'est à dire, le diagramme donnant le pourcentage de présence des espèces en fonction du pH :

$$\% \text{AH} = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \quad \text{et} \quad \% \text{A}^- = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{10^{\text{p}K_a - \text{pH}} + 1}$$



### Propriété – Diagramme de prédominance

- Si l'on suppose que la prédominance d'une des espèces AH ou  $A^-$  se traduit par une concentration dix fois plus grande, on obtient le **diagramme de prédominance** suivant :



- Avec ce critère, aucune des deux espèces ne prédomine devant l'autre pour  $\text{pH} \in [\text{p}K_a - 1, \text{p}K_a + 1]$ .

Remarque : les **indicateurs colorés** acido-basiques sont des couples acide-base faibles, notés  $\text{InH}/\text{In}^-$ , dont la forme acide et la forme basique n'ont pas la même couleur par le phénomène d'halochromisme. En fonction du pH, une espèce ou l'autre prédomine.

### Exemple ou exercice d'application – Détermination de concentrations

On considère une solution contenant les deux espèces du couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  en solution. Le  $\text{p}K_a$  du couple vaut  $\text{p}K_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$ . On mesure un pH de la solution égal à 5.

1. Quelle espèce prédomine en solution ? La solution est-elle acide ou basique ?
2. Déterminer les concentrations des différentes espèces si  $[\text{A}^-] + [\text{AH}] = 1 \text{ mol/L}$ .

### Exemple ou exercice d'application – pH d'une solution d'acide faible ou de base faible

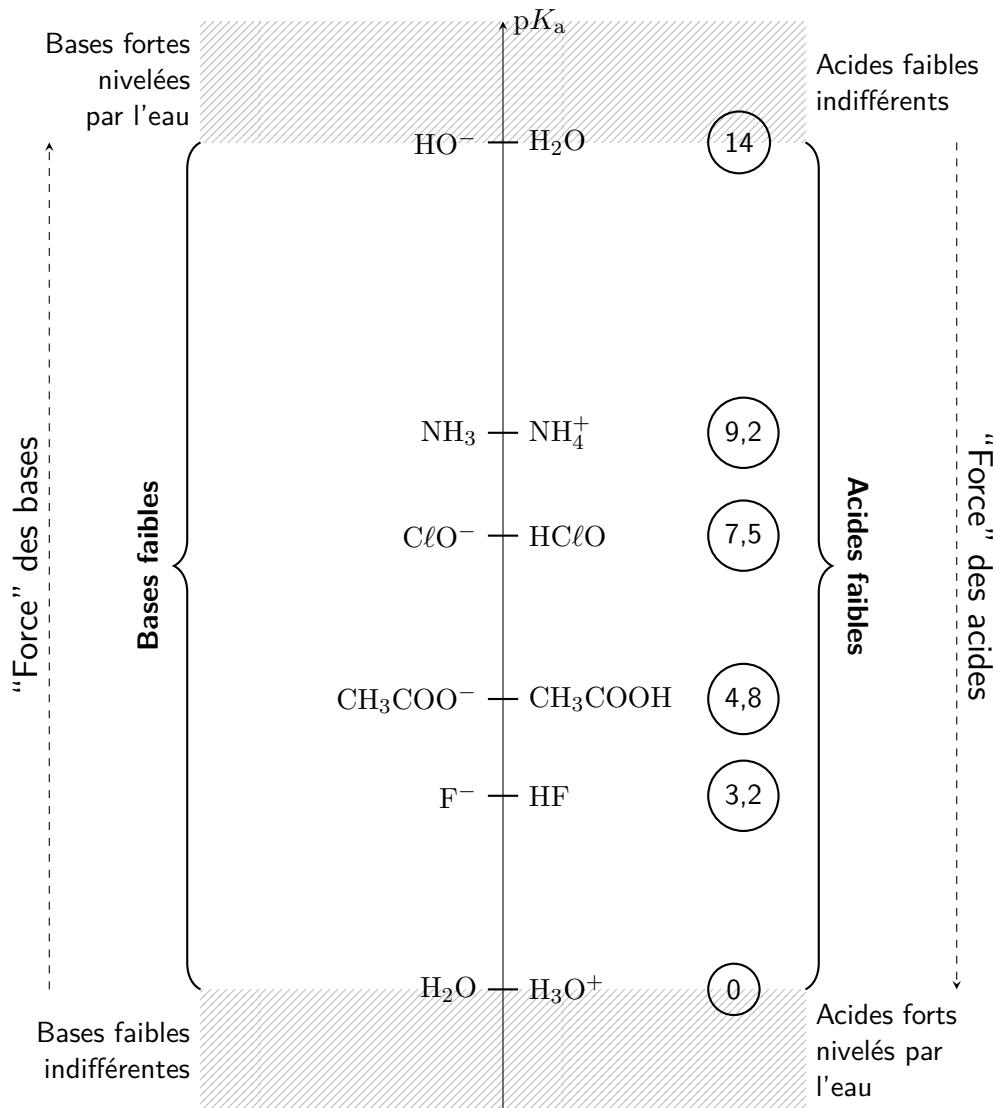
En considérant la réaction avec l'eau, déterminer le pH des solutions aqueuses suivantes :

1. On apporte en solution un acide faible, l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_{a1} = 4,8$ ), de concentration initiale  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
2. On apporte en solution une base faible, l'ammoniac  $\text{NH}_3$  ( $\text{p}K_{a2} = 9,2$ ), de concentration initiale  $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## 1.5 Classement des couples - Effet nivelant du solvant

### Définition – Classement des couples AH/ $A^-$

- Dans l'eau, deux acides forts ne peuvent pas être comparés car ils libèrent tous deux l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  de façon totale. On dit que les **acides forts sont nivelés par l'eau**. L'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est l'acide le plus fort qu'on peut trouver en solution aqueuse. Le  $\text{p}K_a$  du couple associé est  $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$ .
- De même deux bases fortes libèrent totalement les ions  $\text{HO}^-$  dans l'eau et  $\text{HO}^-$  est la base la plus forte qui existe dans l'eau :  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$  pour le couple correspondant.
- Dans l'eau, le  $\text{p}K_a$  d'un couple acide/base est donc nécessairement compris entre 0 et 14 :  $\text{p}K_a \in [0, 14]$ . On peut classer les couples acide-base sur une échelle de  $\text{p}K_a$  afin de comparer leurs forces. N'oubliez pas que sur cette représentation les bases sont à gauche et les acides à droite.



### Propriété – Force des acides et des bases

Plus le  $pK_a$  d'un couple acide/base est proche de 0, plus l'acide du couple est "fort" et plus la base conjuguée est "faible". C'est l'inverse lorsque le  $pK_a$  est proche de 14.

## 1.6 Solution tampon

### Définition – Solution Tampon

Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie très peu lors d'un ajout modéré d'acide fort ou de base forte ou bien lors d'une dilution.

Exemples :

- Le sang et les autres fluides cellulaires sont tamponnés à  $pH = 7,4$ .
- Les océans sont maintenus à  $pH = 8,4$ , principalement par échange avec le dioxyde de carbone de l'air.
- Un mélange équimolaire d'un acide AH et de sa base conjuguée  $A^-$  constitue une bonne solution tampon. Le pH de la solution est alors égal au  $pK_a$ . En effet, on remarque sur la courbe de dosage précédente qu'au voisinage de la demi-équivalence, un ajout modéré de base forte modifie peu le pH, la courbe de dosage varie assez peu dans cette zone.

## II Réaction acido-basique

### II.1 Constante d'équilibre d'une réaction acide-base

#### Définition – Réaction acido-basique

Une **réaction acido-basique** est une réaction entre l'acide  $A_1H$  d'un couple  $A_1H/A_1^-$  et la base  $B_2$  d'un autre couple  $B_2H^+/B_2$ . Sa constante d'équilibre dépend des constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  des deux couples.

#### Exemple ou exercice d'application – Réaction de l'ammoniac et de l'acide benzoïque

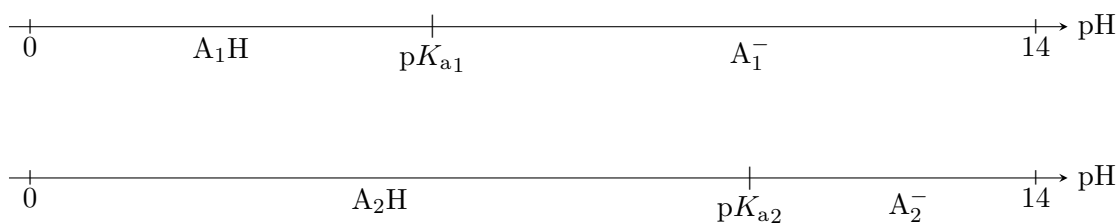
On considère les couples :  $NH_4^+/NH_3$  ( $pK_{a1} = 9,2$ ) et  $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$  ( $pK_{a2} = 4,2$ ).

Déterminer la constante d'équilibre  $K_3$  de la réaction (3) entre l'ammoniac et l'acide benzoïque, dont l'équation de réaction s'écrit :  $NH_3 + C_6H_5COOH = C_6H_5COO^- + NH_4^+$

### II.2 Prédiction du sens de l'échange du proton

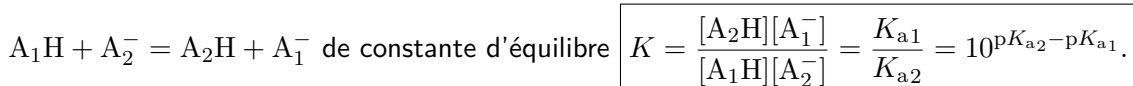
On considère deux couples  $A_1H/A_1^-$  ( $pK_{a1}$ ) et  $A_2H/A_2^-$  ( $pK_{a2}$ ) et on suppose  $pK_{a1} < pK_{a2}$ .

On confronte alors les deux diagrammes de prédominance des deux couples :



Si l'on mélange les 4 espèces  $A_1H$ ,  $A_1^-$ ,  $A_2H$  et  $A_2^-$  dans l'état initial, comment savoir dans quel sens se fait l'échange de proton ? Est-ce  $A_1H$  qui réagit avec  $A_2^-$  ou  $A_1^-$  avec  $A_2H$  ?

- On remarque qu'aucune valeur de pH ne permet la coexistence des espèces  $A_1H$  et  $A_2^-$  en solution. On dit que ces espèces ont des **domaines de prédominance disjoints**.
- En revanche les espèces  $A_1^-$  et  $A_2H$  ont un **domaine de prédominance commun** et peuvent exister ensemble en solution.
- On observera donc **à priori** la réaction entre l'acide le plus fort  $A_1H$  et la base la plus forte  $A_2^-$  :



#### Propriété – Sens d'une réaction acido-basique

À priori une réaction acido-basique fait réagir l'**acide le plus fort avec la base la plus forte**. On parle alors de **réaction prépondérante**.

Remarques : •  $\triangle$  on rappelle que seule la comparaison du quotient de réaction initial  $Q_0$  et de la constante d'équilibre  $K$  permet de prévoir le sens d'évolution d'un système chimique. Les conditions initiales influent sur le sens d'évolution du système voir l'exemple ci-dessous.

- Si  $|pK_{a2} - pK_{a1}| \geq 3$ , la réaction est **quasi-totale**.

#### Exemple ou exercice d'application – Mélange d'acide éthanoïque et d'ammoniac

On donne  $pK_{a1}(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$  et  $pK_{a2}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ .

Prévoir, dans les deux cas suivants, dans quel sens se fait l'échange de proton.

1. On mélange initialement les 4 espèces  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NH_4^+$  et  $NH_3$  à la même concentration  $c_0$ .
2.  $[NH_4^+]_i = [CH_3COO^-]_i = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[NH_3]_i = [CH_3COOH]_i = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$