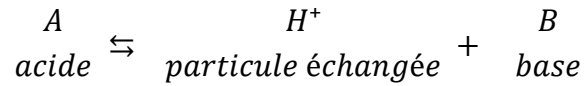


# REACTIONS ACIDO-BASIQUES

## I. DEFINITIONS

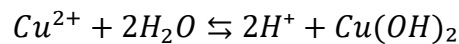
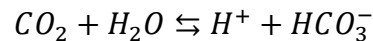
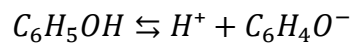
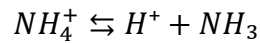
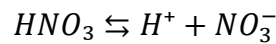
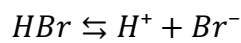
### 1) Acides et bases de Bronsted

- Un acide de Bronsted est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un proton  $H^+$  ou de provoquer la libération d'un proton du solvant.

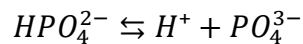
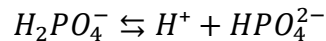
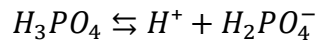


A et B forment un couple acide base qu'on note  $A/B$

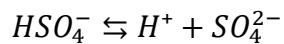
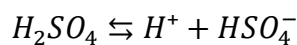
#### Exemple



#### Remarque

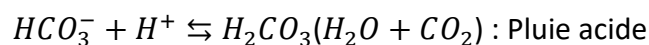
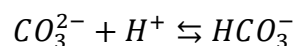
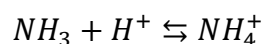


- L'acide phosphorique est un triacide (polyacide).
- L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est un diacide.



- Une base de Bronsted est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton.

#### Exemple



- $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  jouent le rôle d'un acide et d'une base : **ampholytes**
- $CO_3^{2-}$  est une dibase.

### 2) Acides forts – bases fortes

Pour un acide fort, la réaction d'hydrolyse qui produit des ions hydronium est totale.

Exemple :  $HCl, HBr, HNO_3, HClO_4, H_2SO_4, H_3COOH_2^+$  sont des acides forts.

Pour une base forte, la réaction d'hydrolyse qui produit des hydroxydes est totale.

Exemple :  $NH_2^-, O^{2-}, C_2H_5O^-, (NaOH, KOH)$  sont des bases fortes.

Lorsque leur réaction d'hydrolyse n'est pas totale, on a affaire à des acides faibles (des bases faibles).

Exemple :  $HF, HCN, HCOOH, CH_3COOH, H_3PO_4, HSO_4^-, HSO_3^-, HCO_3^-$  sont des acides.

## II. COUPLES ACIDES-BASES

### 1) Couples ACIDES-BASES de l'eau

L'eau a des propriétés acido-basiques :

- C'est un acide :  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ , couple  $H_2O/OH^-$
- C'est une base :  $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$ , couple  $H_3O^+/H_2O$

Une espèce chimique qui appartient à deux couples acide/base en étant tantôt l'acide, tantôt la base est un ampholyte (on dit aussi amphotère). L'eau est un ampholyte.

### 2) Exemples d'autres couples

Deux espèces chimiques constituent un couple acide/base s'il est possible de passer de l'un à l'autre par perte ou gain d'un proton  $H^+$ .

Un acide et sa base conjuguée forment un **couple acide-base**.

Couple acide-base	Forme acide	Forme basique
$HCl/Cl^-$	$HCl$	$Cl^-$
$CH_3COOH/CH_3COO^-$	$CH_3COOH$	$CH_3COO^-$
$H_2SO_4/HSO_4^-$	$H_2SO_4$	$HSO_4^-$
$HSO_4^-/HSO_4^{--}$	$HSO_4^-$	$SO_4^{--}$
$NH_4^+/NH_3$	$NH_4^+$	$NH_3$
$H_3O^+/H_2O$	$H_3O^+$	$H_2O$
$Na^+/NaOH$	$Na^+$	$NaOH$

### 3) pH d'une solution

On définit le pH d'une solution diluée par :

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C_0}$$

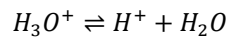
Avec  $C_0 = 1 \text{ mol}^{-1}$  ; on peut écrire:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log h$$

Avec  $h = [H_3O^+]$ .

Remarque :

- $[H_3O^+]$  en  $\text{mol} \cdot L^{-1}$
- $H_3O^+$  représente  $H^+$  solvaté, en effet :



- le pH de l'eau pure à 25°C est égal à 7. Donc  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$
- le produit ionique de l'eau  $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$  ne dépend que de la température
- $pK_e = -\log K_e = pH + pOH (= 14 \text{ à } 25^\circ\text{C})$  avec  $pOH = -\log[OH^-]$

$$pH + pOH = pK_e$$

### III. REACTIONS ACIDO-BASIQUES

#### a) Définition

- Une réaction acido-basique est un **échange de proton** entre l'acide d'un couple  $A_1/B_1$  et la base d'un autre couple  $A_2/B_2$ . Son équation chimique est donc de la forme :  $A_1 + B_2 \rightarrow A_2 + B_1$ .

On peut l'établir en « *additionnant* » les demi-équations protoniques (en inversant celle du couple dont est issu la base  $B_2$ ).

- *Exemple* : réaction entre l'acide éthanóique (couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ ) et l'ion hydroxyde (couple  $H_2O/OH^-$ ).

Demi-équation du couple  $A_1/B_1$  :  $CH_3COOH_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H^+$

Demi-équation du couple  $A_2/B_2$  (inversée) :  $OH^-_{(aq)} + H^+ \rightarrow H_2O_{(l)}$

Equation de la réaction acido-basique :  $CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

#### 2) Constante d'acidité

Soit la réaction acide-base :  $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

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

Les concentrations en  $\text{mol} \cdot L^{-1}$  et le solvant est l'eau.

$K_A$  constante d'acidité fonction uniquement de la température.

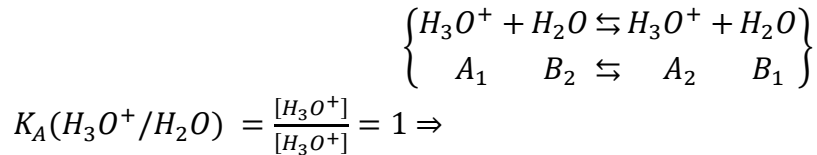
On définit le  $pK_A$  d'un couple A/B comme :

$$pK_A = -\log K_A \Rightarrow K_A = 10^{-pK_A}$$

### 3) Exemples :

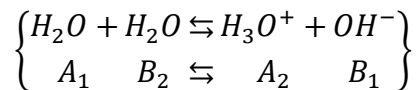
L'eau est un amphotère

➤  $(H_3O^+/H_2O)$  :



$$pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$$

➤  $(H_2O/OH^-)$  :



$$pK_A(H_2O/OH^-) = 14$$

### 4) Classement des couples acides bases

Un **acide** est d'autant **plus fort** qu'il est capable de céder des protons. Cette propriété peut être associée à la valeur de la constante d'acidité : en solution aqueuse, plus  $K_a$  est élevée et plus la réaction  $A + H_2O \rightarrow B + H_3O^+$  est déplacée vers la droite.

**Un acide est d'autant plus fort que la constante d'acidité  $K_a$  de son couple est élevée ou le  $pK_a = -\log K_a$  de son couple plus faible.**

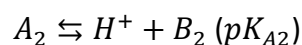
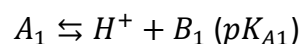
De même, une **base** est d'autant plus forte qu'elle est capable de capter des protons

**Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité  $K_a$  du couple acide-base associée est plus faible ou le  $pK_a = -\log K_a$  plus élevé.**

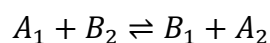
**Plus un acide est fort et plus sa base conjuguée est faible et inversement.**

## IV. EQUILIBRE ACIDO-BASIQUE

Soient deux couples acide-bases  $A_1/B_1$  ( $pK_{A1}$ ) et  $A_2/B_2$  ( $pK_{A2}$ )



Donc :



Appliquons la relation **Guldberg et Waage** :

$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[B_2][A_1]} = \frac{[B_1] * [H_3O^+]}{[A_1]} * \frac{[A_2]}{[B_2] * [H_3O^+]}$$

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

## V. DIAGRAMME DE PREDOMINANCE

### 1) Définition

Soit le couple  $HA/A^-$  :

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \log K_A = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- Si  $[A^-] = [HA] \Rightarrow pH = pK_A$ .
- Si  $[A^-] > [HA]$  (la base prédomine)  $\Rightarrow pH > pK_A$ .
- Si  $[A^-] < [HA]$  (l'acide prédomine)  $\Rightarrow pH < pK_A$ .

L'acide prédomine

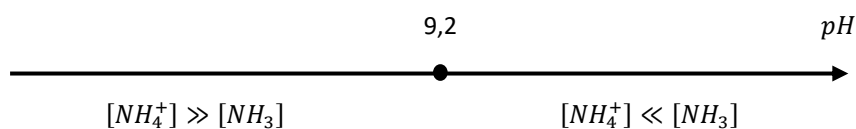
$pK_A$

pH

La base prédomine

### 2) Exemple :

Pour le couple  $NH_4^+/NH_3$ , on a :  $pK_A = 9,2 \Rightarrow pK_B = 14 - 9,2 = 4,8$

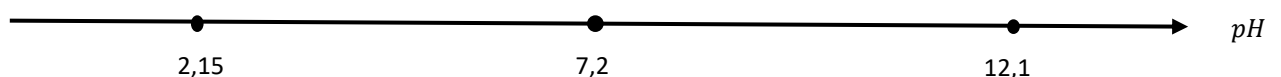


**Application : On donne les pka des couples suivants :**

$H_3PO_4/H_2PO_4^-$  : 2,15 ;  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  : 7,2 ;  $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$  : 12,1

Placer sur le diagramme les domaines de prédominance de chaque espèce.

Le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique



### 3) Prévision des réactions acido basiques

On étudie toujours la réaction :  $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$

- Si  $K_{A1} > K_{A2}$ , c'est-à-dire si  $pK_{A1} < pK_{A2}$ , alors  $K_R > 1$

les domaines de prédominance de  $A_1$  et  $B_2$  sont disjoints, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de domaine de pH dans lequel  $A_1$  et  $B_2$  puissent être simultanément les espèces prédominantes de leur couple.

**$A_1$  est l'acide le plus fort et  $B_2$  est la base la plus forte : la réaction entre  $A_1$  et  $B_2$  est avancée ( $K_R > 1$ , la réaction se fait davantage dans le sens  $1 \rightarrow$  que dans le sens  $2 \leftarrow$ )**

On peut prévoir le sens de la réaction avec la règle du  $\gamma$  (gamma).

Si  $K_{A1} \gg K_{A2}$  ( $K_R \geq 10^3$ ) la réaction entre  $A_1$  et  $B_2$  est considérée comme totale (on dit aussi quantitative) et on peut écrire  $A_1 + B_2 \rightarrow B_1 + A_2$

- Si  $K_{A1} < K_{A2}$ , c'est-à-dire si  $pK_{A1} > pK_{A2}$ , alors  $K_R < 1$

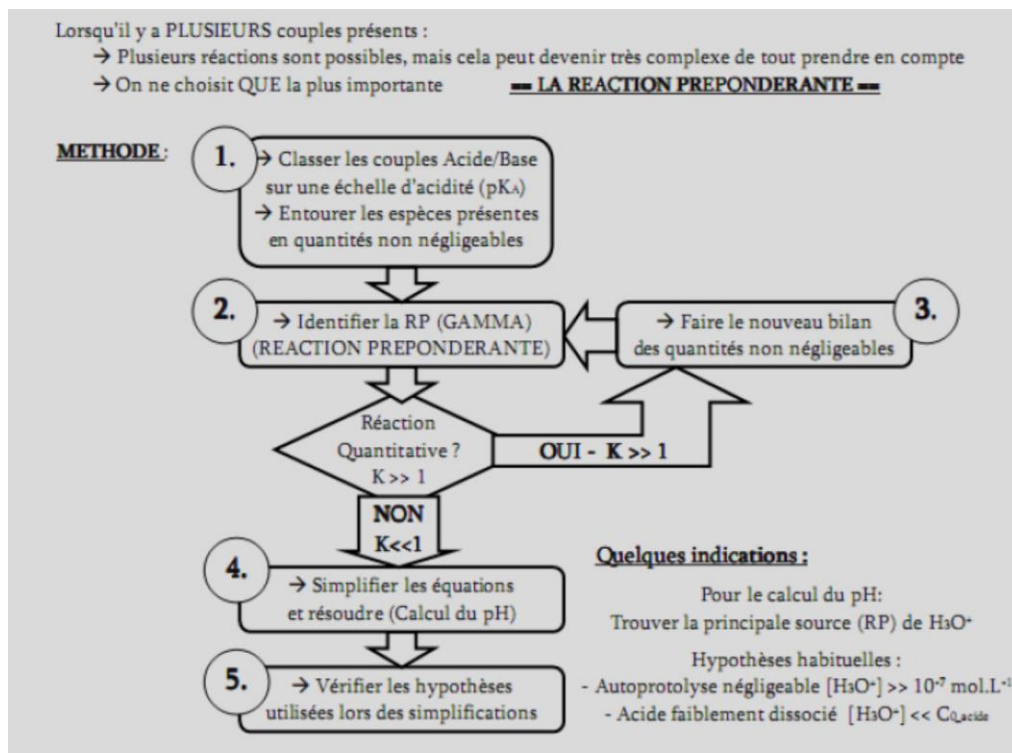
Les domaines de prédominances de  $A_1$  et  $B_2$  ont une partie commune :  $A_1$  et  $B_2$  peuvent coexister. La réaction entre  $A_1$  et  $B_2$  est limitée.

#### 4) Méthode de la réaction prépondérante

Lorsqu'il y a plusieurs couples présents :

- Plusieurs réactions sont possibles, mais cela peut devenir très complexe de tout prendre en compte
- On ne choisit que la plus importante : **la réaction prépondérante.**

#### METHODE :



## vi. COMPOSITION DANS L'ETAT FINAL

### 1) Cas d'une réaction totale

Exercice :

On ajoute  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de soude ( $NaOH$ ) en pastilles dans  $250 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Quelle est la réaction prépondérante ? Est-elle totale ou limitée ?
- Faire un bilan de matière et calculer le pH final de la solution.

Résolution :

- Réaction prépondérante

$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ ,  $K = \frac{K(H_3O^+/H_2O)}{K(H_2O/OH^-)} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$ . La réaction est totale.

- Bilan des matières et calcul du pH

La réaction étant totale, l'espèce limitant est  $OH^-$

$$n(H_3O^+) = 1,9 \cdot 10^{-2}, [H_3O^+] = \frac{1,9 \cdot 10^{-2}}{0,25} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log(7,6 \cdot 10^{-2}) = 1,1$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

### 2) Réaction avec équilibre chimique

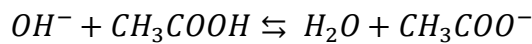
Exercice :

Déterminer l'état final des solutions de volume 1L obtenues en dissolvant :

0,10 mol de chlorure d'ammonium, 0,050 mol d'acétate d'ammonium, 0,15 mol d'acide acétique et 0,15 mol d'hydroxyde de sodium



On considère la RP suivante [acide le + fort ( $CH_3COOH$ ) et la base la + forte ( $OH^-$ )] réaction quasi-totale



On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...



$$K = \frac{Ka_1}{Ka_2} = 4.10^{-5}$$

Réaction peu avancée

$K = \frac{x^2}{0,15 \cdot 0,2} \Rightarrow x = 1,1.10^{-3} M$ , ce qui est bien négligeable devant 0,015. La formule d'anderson  $pH = pKa + \log \frac{(B)}{(A)} = 4,8 + \log \frac{0,2}{1,1.10^{-4}} = 9,2 + \log \frac{1,1.10^{-4}}{0,15} = 7,1 \Rightarrow (H_3O^+) = 7,9.10^{-8} M$  et  $(OH^-) = 1,25.10^{-7} M$  ces deux valeurs des concentrations des espèces créées respectivement par R1 et R2 sont trop négligeables devant  $x = 1,1.10^{-4} M$  ce qui justifie que la réaction R

### Conclusion

Espèces majoritaires :  $(NH_4^+) = 0,15 M$  et  $(CH_3COO^-) = 0,2 M$

Espèces minoritaires :  $(NH_3) = 1,1.10^{-3} M$  et  $(CH_3COOH) = 1,1.10^{-3} M$

Espèces ultra minoritaires :  $(H_3O^+) = 7,9.10^{-8} M$  et  $(OH^-) = 1,25.10^{-7} M$