

# Réactions acide-base

## I Définitions

**1 - Acide et base**  $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$   
 couple, ampholyte, polyacide, ...

## 2 - Écriture de réactions acide-base

Entre deux couples  $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- = \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$

**3 - Le pH**  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

## 4 - Autoprotolyse de l'eau

$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$   $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ ,  $\text{pK}_e = -\log K_e = 14$

## II Forces des acides et des bases

### 1 - Ajout d'un acide dans l'eau

a/ Acide fort : réaction totale avec l'eau  
 b/ Acide faible : réaction non totale  $\rightarrow K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$   
 c/  $K_A$  et  $\text{pK}_A$  des couples de l'eau  
 $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
 $\text{pK}_A = -\log K_A$   
 $\Leftrightarrow K_A = 10^{-\text{pK}_A}$

### 2 - Ajout d'une base dans l'eau

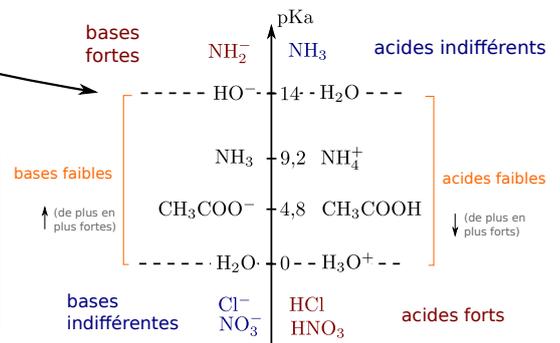
a/ Base forte : réaction totale avec l'eau  
 b/ Base faible : réaction non totale  
 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{AH} + \text{HO}^-$

### 3 - Relation de Henderson

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

### 4 - Constante d'une réaction acide-base et règle du gamma

a/ Constante d'équilibre de  $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- = \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$   
 b/ Règle du gamma  
 c/ Réaction prépondérante  
 - entourer les couples ; faire le plus grand gamma

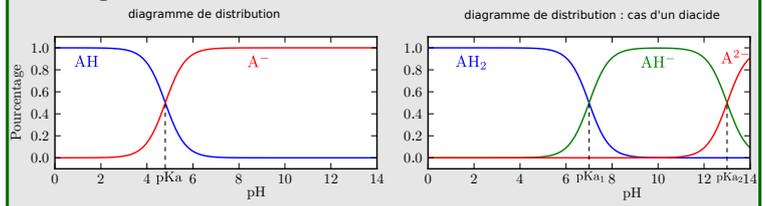


## III Distribution des espèces selon le pH

### 1 - Diagramme de prédominance

a/ Principe  
 b/ Superposition de diagrammes

### 2 - Diagramme de distribution



## Ce qu'il faut connaître

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- <sub>1</sub> Quelle est la définition du pH ?
- <sub>2</sub> Qu'est ce qu'un ampholyte ? Donner un exemple.
- <sub>3</sub> Comment s'écrit la réaction d'autoprotolyse de l'eau ? Que vaut sa constante d'équilibre et comment s'appelle-t-elle ?
- <sub>4</sub> Quelles sont les formules chimiques des espèces suivantes : acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide éthanoïque (ou acétique), soude, ion hydrogénocarbonate, ions hydroxyde, ammoniac.  
 Pour les acides, il faut connaître la nature forte ou faible.  
 Quels sont les couples acide-base où l'eau intervient ? Quel est le pKa associé ?

\_\_\_\_\_ (cours : II)

- <sub>5</sub> Qu'elle est la propriété caractéristique d'un acide fort ? d'une base forte ?
- <sub>6</sub> Pour un couple acide base  $\text{AH}/\text{A}^-$ , écrire la demi-équation associée. Savoir que la base est du côté du  $\text{H}^+$ . Comment est reliée la constante d'acidité  $K_A$  aux différentes concentrations à l'équilibre ? Comment est défini le pKa ?

## Ce qu'il faut savoir faire

---

- \_\_\_\_\_ (cours : I)
- ▶<sub>7</sub> Identifier une réaction acide-base (échange de  $H^+$ ).
  - ▶<sub>8</sub> Savoir écrire la réaction acide-base entre deux couples. → **EC1**
- \_\_\_\_\_ (cours : II)
- ▶<sub>9</sub> Savoir démontrer rapidement la relation de Henderson  $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ .
  - ▶<sub>10</sub> Savoir exprimer la constante d'équilibre d'une réaction entre deux couples en fonction des  $pK_a$ .
  - ▶<sub>11</sub> Construire une échelle de  $pK_a$ , et utiliser la règle du gamma pour déterminer la réaction prépondérante. → **EC4**
  - ▶<sub>12</sub> Déterminer la composition finale d'un système. → **EC2, EC3, EC4**
- \_\_\_\_\_ (cours : III)
- ▶<sub>13</sub> Savoir construire et exploiter un diagramme de prédominance (gradué en pH), incluant des cas de superposition de deux diagrammes.
  - ▶<sub>14</sub> Savoir exploiter un diagramme de distribution. → **EC5**

## Exercices de cours

---

### Exercice C1 – Écrire des réactions acide-base

- 1 - Écrire la réaction acidobasique entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque.
- 2 - Faire de même entre l'acide phosphorique et l'ion hydrogénocarbonate.
- 3 - Puis entre l'acide sulfurique et l'eau.

On donne les formules suivantes, qui correspondent dans le désordre aux espèces citées dans les questions 1 à 3 :  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_2O$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NH_3$ ,  $HCO_3^-$ .

### Exercice C2 – Introduction d'un acide fort dans l'eau

- 1 - L'acide chlorhydrique est-il un acide fort ou faible? Donner sa formule chimique, et celle de sa base conjuguée.

On considère 10 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Cette concentration est en réalité la *concentration en soluté apporté* (le soluté étant HCl) : on prépare cette solution en introduisant  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de HCl par litre d'eau. Après cette introduction il y a réaction entre HCl et l'eau : les HCl sont consommés, produisant  $H_3O^+$ , ce qui acidifie la solution et fixe le pH.

- 2 - Écrire l'équation de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau. Que peut-on dire de cette réaction étant donnée la nature de l'acide chlorhydrique?
- 3 - Déterminer le pH dans l'état final.

### Exercice C3 – Introduction d'un acide faible dans l'eau

On donne la constante d'acidité du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  :  $K_A = 10^{-4,8}$ .

On considère 10 mL d'une fiole d'acide éthanoïque  $CH_3COOH$  sur laquelle il est indiqué "concentration  $c_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ". Cette concentration est en fait la *concentration en soluté apporté* (le soluté étant  $CH_3COOH$ ) : 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  $CH_3COOH$  sont en partie consommés, produisant  $H_3O^+$ , ce qui acidifie la solution et fixe le pH.

- 1 - Écrire l'équation de cette réaction. Donner la valeur de sa constante d'équilibre.
- 2 -  $CH_3COOH$  est-il un acide fort ou un acide faible?
- 3 - Vu que  $K^o \ll 1$ , on peut supposer que la réaction est peu avancée à l'équilibre, et donc qu'à l'équilibre l'avancement  $x_f \ll c_0$ . Faire un tableau d'avancement, et utiliser la loi d'action des masses pour déterminer la valeur à l'équilibre de  $x_f$ , puis de  $[CH_3COOH]$ , de  $[H_3O^+]$  et du pH.

## Exercice C4 – Détermination d'un état final

On mélange un même volume  $V$  de deux solutions :

- la première contient de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en concentration en soluté apporté  $2c_0$  ;
- la deuxième contient de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  en concentration en soluté apporté  $6c_0$  ;

où  $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

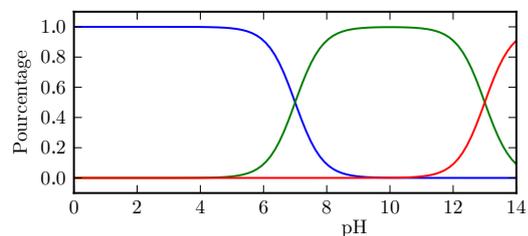
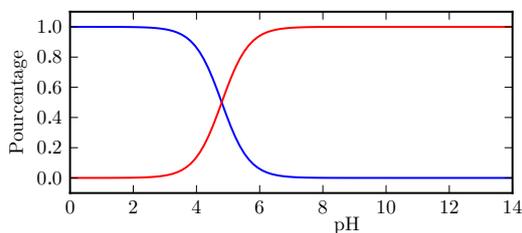
**Données :**  $\text{pK}_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  et  $\text{pK}_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ .

- 1 - À l'aide d'une échelle de  $\text{pK}_a$ , déterminer la réaction qui a lieu.
- 2 - Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Quelle approximation peut-on faire sur l'état final ?
- 3 - Déterminer les concentrations de toutes les espèces dans l'état final. Attention, il faut au préalable calculer les concentrations initiales des réactifs  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$  (ils sont dilués car il y a eu mélange).
- 4 - Calculer le  $\text{pH}$  de la solution à l'équilibre.

## Exercice C5 – Exploitation de diagrammes de distribution

On a tracé ci-dessous à gauche le diagramme de distribution du couple acide éthanoïque / ion éthanoate, et à droite celui de l'acide sulfhydrique  $\text{H}_2\text{S}$  (qui est un diacide).

- 1 - Diagramme de gauche : donner les formules chimiques des espèces de ce couple. Attribuer chaque courbe à une espèce. En déduire la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple. En déduire le diagramme de prédominance de ce couple.
- 2 - Diagramme de droite : les espèces sont  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Attribuer chaque courbe à une espèce. En déduire la valeur des  $\text{pK}_a$  des couples. En déduire le diagramme de prédominance de ce triacide.
- 3 - Toujours dans le cas du diagramme de droite, on considère une solution de  $\text{pH} = 6$  telle que la concentration totale en espèces sulfurées soit égale à  $c_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Déterminer les concentrations des différentes formes par lecture des courbes de distribution.



## Cours

Dans les chapitres 3 à 6, nous allons présenter trois types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse :

- ▶ les réactions acide/base (au sens de Brönsted), dans ce chapitre ;
- ▶ les réaction de précipitation dans le chapitre 4 (qui d'ailleurs sont souvent aussi des réactions acide-base) ;
- ▶ les réaction d'oxydoréduction dans le chapitre 5.

Enfin, ces réactions se rencontrent parfois simultanément dans un milieu donné. Le chapitre 6 introduira un outil, le diagramme potentiel-pH, qui permettra de les considérer toutes ensemble.

Concernant les réaction acide-base de ce chapitre :

- ▶ Elles sont toutes très rapides. On ne s'intéresse donc pas à la cinétique.
- ▶ Elles sont en solution aqueuse, sans présence de solide, elles ne sont donc jamais rigoureusement totales (il reste toujours, même si c'est en quantité infinitésimale, un peu du réactif limitant), mais peuvent parfois être **quasi-totales**.
- ▶ Pour alléger les notations on ne notera pas l'indice  $(\text{aq})$ , il sera toujours sous-entendu (sauf pour  $\text{H}_2\text{O}$  où on sous-entend  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  car c'est le solvant).

# I – Définitions

## 1 – Acide et base (au sens de Brönsted)

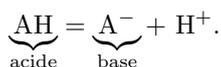
### Acide et base – couple

- ▶ Un **acide** est une espèce chimique susceptible de **libérer** un proton  $H^+$ .
- ▶ Une **base** est une espèce chimique susceptible de **capturer** un proton  $H^+$ .

Deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par échange de proton  $H^+$  forment un **couple acide-base**.

On dit qu'elles sont **conjuguées** l'une de l'autre.

On note souvent un couple  $AH/A^-$ , et on écrit la demi-équation associée :



(Attention, tous les couples ne s'écrivent pas ainsi : il y a des bases non chargées et des acides chargés.)

On voit bien ci-dessus que l'acide libère un  $H^+$  et que la base en capte un.

#### Exemples :

- ★ Couple acide chlorhydrique / ion chlorure :  $HCl/Cl^-$ .
- ★ Couple acide éthanoïque / ion éthanoate :  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ .

On l'appelle aussi acide acétique / ion acétate. L'acide acétique est ce qui compose le "vinaigre blanc".

- ★ Couple ion ammonium / ammoniacque :  $NH_4^+/NH_3$ .

D'après le programme, les noms qui ne sont pas en italique dans le tableau page suivante sont à connaître, et il faut savoir donner la formule chimique associée.

**Vocabulaire :** dans le tableau ci-dessous page suivante, on remarque certaines particularités.

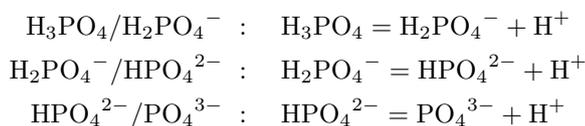
- ▶ Il y a des espèces chimiques qui sont à la fois acide dans un couple, et base dans un autre.

On les appelle des **ampholytes**, ou **espèces amphotères**.

**Exemples :** le plus célèbre est  $H_2O$ . On trouve également dans le tableau :  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ , et  $HCO_3^-$ .

- ▶ Un **polyacide** est un acide capable de céder plusieurs protons.

**Exemple :** l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ . En effet :



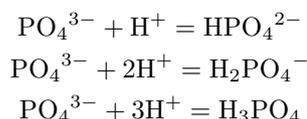
On peut sommer certaines demi-équations, et écrire directement que  $H_3PO_4 = HPO_4^{2-} + 2H^+$  (il cède deux protons), ou encore que  $H_3PO_4 = PO_4^{3-} + 3H^+$  (il cède trois protons).

On dit que l'acide phosphorique est un triacide.

Autres exemples de polyacide dans le tableau : l'acide sulfurique, et le dioxyde de carbone.

- ▶ Une **polybase** est une base capable de capturer plusieurs protons.

Elle va de paire avec un polyacide. Par exemple l'ion phosphate  $PO_4^{3-}$  ci-dessus est une polybase, qui peut capturer un, deux ou trois protons :



Noms	Couple
Acide chlorhydrique <i>Ion chlorure</i>	HCl/Cl <sup>-</sup>
Acide nitrique <i>Ion nitrate</i>	HNO <sub>3</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Acide sulfurique <i>Ion hydrogénosulfate</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>Ion hydrogénosulfate</i> <i>Ion sulfate</i>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Acide phosphorique <i>Ion dihydrogénophosphate</i>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<i>Ion dihydrogénophosphate</i> <i>Ion hydrogénophosphate</i>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<i>Ion hydrogénophosphate</i> <i>Ion phosphate</i>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Acide acétique (ou éthanoïque) <i>Ion acétate (éthanoate)</i>	CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Ion oxonium Eau	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O
Eau Ion hydroxyde	H <sub>2</sub> O/HO <sup>-</sup>
<i>Dioxyde de carbone</i> Ion hydrogénocarbonate	CO <sub>2</sub> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ion hydrogénocarbonate <i>Ion carbonate</i>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Ion ammonium Ammoniaque	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>

**Remarque :** Le couple avec le dioxyde de carbone est ici noté CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Il s'agit en réalité de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau, qui s'associe toujours avec une molécule d'eau. On peut donc aussi le noter H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ou bien H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (parfois appelé acide carbonique). Ceci permet de bien écrire la demi-équation :



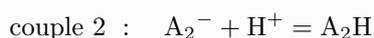
## 2 – Écriture de réactions acide-base

Les demi-équations AH = A<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> sont symboliques. En réalité, le proton H<sup>+</sup> ne se promène jamais ainsi librement. Il faut donc toujours associer deux demi-équations pour obtenir une équation de réaction complète.

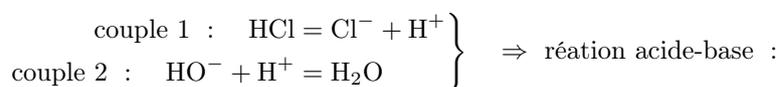
### Réaction acide-base

Une réaction acide-base, ou acidobasique, est une réaction d'échange de proton H<sup>+</sup> de l'acide d'un couple vers la base d'un autre couple.

De façon générale on associe les demi-équation pour *éliminer les H<sup>+</sup>* :



**Exemple :** Réaction entre l'acide chlorhydrique et l'ion hydroxyde :



On vérifiera bien que la réaction finale est équilibrée (éléments et charges) et qu'il n'y a plus de H<sup>+</sup>.

→<sub>1</sub> Autres exemples : faire l'**EC1**.

### 3 – Le pH

#### Définition : pH (potentiel hydrogène)

Le pH d'une solution est défini par  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

C'est une grandeur sans dimension.

On a donc aussi  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$  (en mol/L).

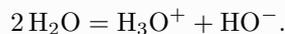
#### Remarques :

- ▶ pH faible  $\Rightarrow$   $[\text{H}^+]$  élevée.
- ▶  $\text{H}^+$  n'existe pas tout seul, il s'associe avec l'eau :  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ .  
On a donc toujours  $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ , et on peut utiliser indifféremment  $[\text{H}^+]$  ou  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  dans toutes les équations.
- ▶ En toute rigueur,  $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}^+]}{C^\circ}$  avec  $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$  la concentration standard.  
Ce qui est dans le log est bien, comme il se doit, sans dimension.  
On peut omettre le  $C^\circ$ , mais à condition **d'exprimer la concentration en mol/L**.
- ▶ On parle de solution acide si  $\text{pH} < 7$ , neutre si  $\text{pH} = 7$ , et basique si  $\text{pH} > 7$ .

### 4 – Autoprotolyse de l'eau

#### Autoprotolyse de l'eau

- ▶ L'eau est un ampholyte : base du couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et acide du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ .  
Ainsi l'eau du couple 1 peut réagir avec l'eau du couple 2. La somme des deux demi-équations donne :



On appelle cette réaction la **réaction d'autoprotolyse de l'eau**.

- ▶ Constante de réaction associée :  $K_e$ , qu'on appelle le **produit ionique de l'eau**.

Ne dépend que de  $T$ , et à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ .

On définit aussi  $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$  (à  $25^\circ\text{C}$ ).

- ▶ La réaction d'autoprotolyse a toujours lieu en solution aqueuse et est toujours à l'équilibre. Or son quotient de réaction est  $Q_r = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ . On a donc en permanence la relation :

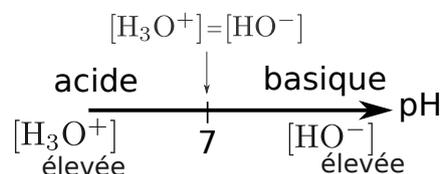
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e.$$

On peut aussi l'écrire :

$$[\text{H}^+][\text{HO}^-] = K_e.$$

→<sub>2</sub> Une solution neutre est telle que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ . Démontrer alors que son pH vaut bien 7.

On a donc :



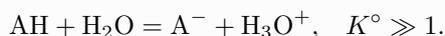
## II – Force des acides et des bases

### 1 – Ajout d'un acide dans l'eau

#### a/ Acide fort

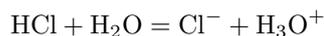
##### Définition : acide fort

Un acide fort est un acide AH pour lequel la réaction avec l'eau (couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ) est **quasi-totale** :



##### Conséquences :

- Un tel acide est totalement dissocié par l'eau. Il n'est donc pas présent dans la solution.  
Par exemple HCl est un acide fort. Si on introduit 2 mol de HCl dans l'eau, alors la réaction



consomme entièrement HCl pour produire  $\text{H}_3\text{O}^+$  et donc diminuer le pH.

- Ainsi tous les acides forts se comportent de la même façon : ils sont complètement dissociés.  
Par exemple introduire 2 mol de HCl ou de  $\text{HNO}_3$  (tous deux acides forts) produit la même quantité de matière de  $\text{H}_3\text{O}^+$  (2 mol), et mène au même pH.
- La base conjuguée d'un acide fort est dite **indifférente**, car le comportement de l'acide n'en dépend pas, et car elle ne réagit pas avec l'eau.  
Par exemple la base conjuguée de HCl est  $\text{Cl}^-$ , qui ne réagit pas avec l'eau pour former HCl puisque c'est l'inverse qui se produit.

↪<sub>3</sub> Exemple de détermination du pH à l'équilibre : faire l'**EC2**.

#### b/ Acide faible

##### Définition : acide faible et constante d'acidité

Un acide faible est un acide AH qui n'est pas fort. Ainsi sa réaction avec l'eau (couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ) n'est que **partielle** :



On note  $K_A$  (constante d'acidité) la constante de réaction associée, et on note  $\text{p}K_a = -\log K_A$ .

À l'équilibre on a donc 
$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$
.

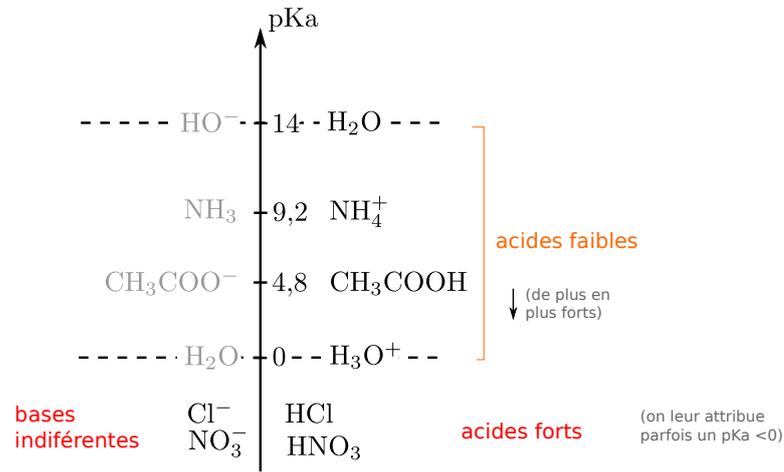
Les valeurs de  $K_A$  sont tabulées pour chaque couple acide/base.

**Remarque** : comme  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+]$ , on a aussi  $K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$  associée à l'équation  $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$ .

##### Conséquences :

- Un tel acide n'est pas totalement dissocié par l'eau : il en reste donc présent en solution.  
Par exemple  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est un acide faible. Si on introduit 2 mol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans l'eau, alors la réaction
- $$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
- ne consomme pas entièrement  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Pour obtenir la quantité restante, il faut faire un tableau d'avancement et utiliser  $K_A = Q_r$  (cf **EC3**).
- Ainsi tous les acides faibles ne se comportent pas de la même façon : ils sont plus ou moins dissociés selon la valeur de leur  $K_A$ .  
Plus  $K_A$  est élevé (et donc  $\text{p}K_a$  faible), plus la réaction ci-dessus est déplacée dans le sens  $\rightarrow$ , plus il y a dissociation de l'acide et production de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , plus le pH à l'équilibre est faible.  
On dira donc que l'acide faible d'un couple est plus fort si son  $K_A$  est élevé (d'où le nom de  $K_A$  : constante d'acidité).
  - La base conjuguée d'un acide faible est une base faible (cf suite).

On range les acides sur l'échelle des pKa :



**Remarque :** on attribue parfois un pKa < 0 aux acides forts, et un pKa > 14 aux bases fortes.

**Exemples** (à connaître) :

- ▶ Acides forts : acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), acide sulfurique (HSO<sub>4</sub>).
- ▶ Acides faibles : acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), acide éthanoïque (CH<sub>3</sub>COOH).

↪<sub>4</sub> Exemple de détermination du pH à l'équilibre : faire l'**EC3**.

### c/ $K_A$ et pKa des couples de l'eau

↪<sub>5</sub> Dans les deux cas écrire le  $K_A$  associé et en déduire sa valeur et celle du pKa :

▶ Couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O, de demi-équation : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> = H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>.

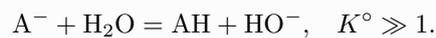
▶ Couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup>, de demi-équation : H<sub>2</sub>O = HO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>.

## 2 – Ajout d'une base dans l'eau

### a/ Base forte

#### Définition : base forte

Une base forte est une base A<sup>-</sup> pour laquelle la réaction avec l'eau (couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup>) est **quasi-totale** :



**Conséquences :**

- ▶ Une telle base est totalement dissociée par l'eau. Elle n'est donc pas présente dans la solution.
- ▶ Toutes les bases fortes se comportent de la même façon : elles produisent HO<sup>-</sup> dans les mêmes quantités. L'acide conjugué est ainsi sans importance, il est dit indifférent.

## b/ Base faible

### Définition : base faible

Une base faible est une base  $A^-$  qui n'est pas forte. Ainsi sa réaction avec l'eau (couple  $H_2O/HO^-$ ) n'est que partielle :



À l'équilibre on a donc  $K_B = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]}$ .

Les valeurs de  $K_B$  s'obtiennent à partir de celles de  $K_A$  (cf ci-dessous).

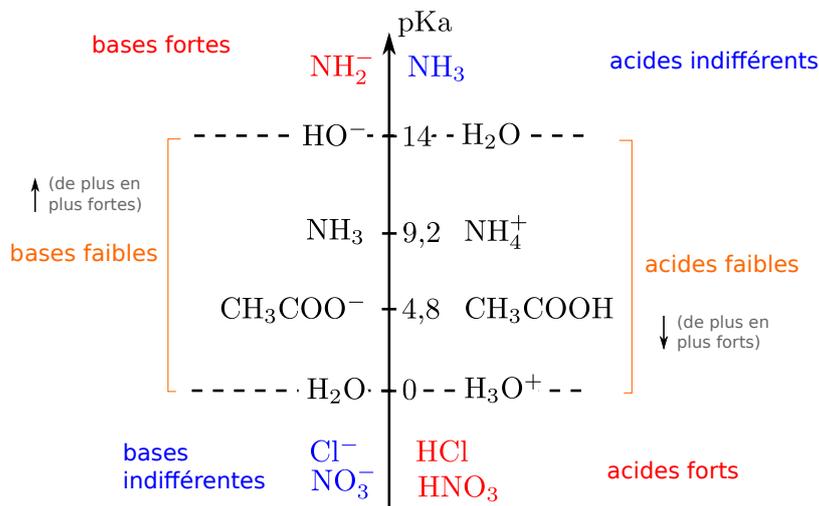
↪<sub>6</sub> **Remarque** : lien entre  $K_B$  et  $K_A$ .

(Ceci n'est pas à connaître par cœur, mais à savoir retrouver très rapidement, car seuls les  $K_A$  sont tabulés.)

### Conséquences :

- Similaires au cas des acides faibles.

On peut ainsi compléter l'échelle des pKa. Bien noter qu'on place les bases à gauche, les acides à droite :



On remarque que les couples de l'eau limitent l'échelle des pKa entre 0 et 14. En dessus de 14 on a les bases fortes, qui sont entièrement consommées pour produire  $HO^-$  lorsqu'on les introduit dans l'eau pure, et en dessous de 0 on a les acides forts, eux aussi entièrement consommés pour produire  $H_3O^+$  lorsqu'on les introduit dans l'eau pure.

## 3 – Relation de Henderson

### Relation de Henderson

Pour tout couple  $AH/A^-$  présent dans la solution, à l'équilibre, on a le lien suivant entre les concentrations et le pH :

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

↪<sub>7</sub> **Démonstration** (à savoir refaire rapidement) :

On part de  $K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$  et on prend le log :

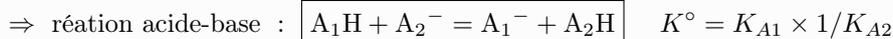
**Remarque** : il est logique que le pH augmente si  $[A^-]$  (la base) augmente, et diminue si  $[AH]$  (l'acide) augmente.

## 4 – Constante d'une réaction acide-base et règle du gamma

### a/ Constante d'équilibre

#### Constante d'équilibre

On considère la réaction entre deux couples, de constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$ .



En effet, pour obtenir l'équation globale on a sommé les deux demi-équations, donc pour obtenir la constante d'équilibre on multiplie les constantes associées.

$$\text{On a donc } K^\circ = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}.$$

(Ceci n'est pas à connaître par cœur, mais à savoir retrouver très rapidement.)

→<sub>8</sub> **Remarque** : autre méthode de démonstration,

### b/ Conséquence : règle du gamma

**Rappels** : une réaction est thermodynamiquement favorisée dans le sens direct si  $K^\circ > 1$ .

Donc ici, une réaction acide-base est favorisée dans le sens direct si  $10^{pK_{A2} - pK_{A1}} > 1$ , donc si  $pK_{A2} > pK_{A1}$ .

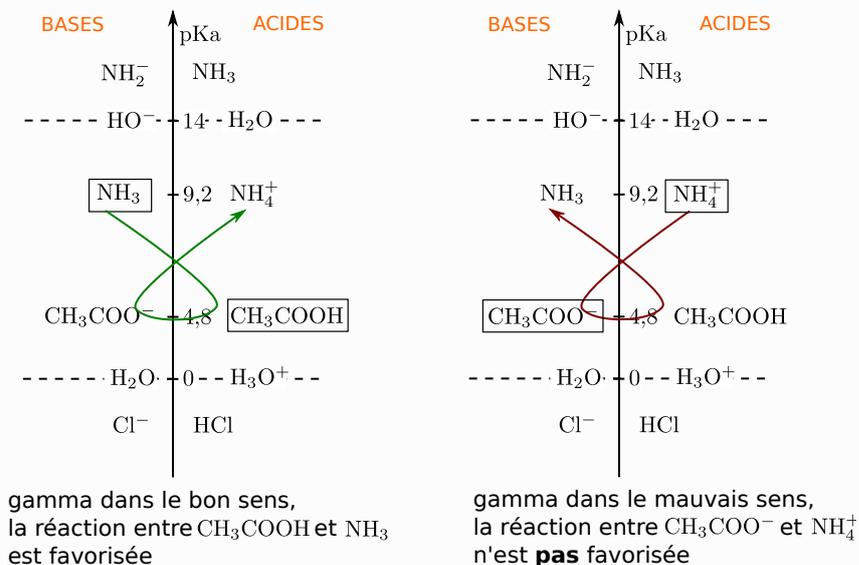
Un moyen de retenir ceci, et de le visualiser directement, est la "règle du gamma" :

#### Règle du gamma

On place les couples en présence sur l'échelle des pKa.

Si on peut faire un gamma (dans le bon sens) entre les espèces en question, alors la réaction est thermodynamiquement favorisée (son  $K^\circ > 1$ ).

Attention : il faut bien mettre les bases à gauche, et bien faire le gamma dans le bon sens.



**Remarque** : cette règle indique si  $K^\circ > 1$  ou  $< 1$ . Comme nous l'avons vu au chapitre 2, pour réellement savoir si la réaction a lieu dans le sens direct ou indirect, il faut comparer  $Q_{r,ini}$  à  $K^\circ$ .

Mais ici en solution aqueuse, sauf conditions exceptionnelles (par exemple produits déjà présents en grande quantités), si  $K^\circ > 1$  alors on aura toujours  $Q_{r,ini} < K^\circ$  et donc sens direct, et vice-versa si  $K^\circ < 1$ .

→<sub>9</sub> Exemple : faire l'**EC4**.

### c/ Réaction prépondérante

Il se peut que plusieurs réactions acidobasiques puissent avoir lieu simultanément. Lorsque c'est le cas, on cherche la réaction prépondérante : c'est celle qui à la plus grande constante d'équilibre  $K^\circ$ , et donc celle pour laquelle on peut tracer le plus grand gamma dans le bon sens.

D'où la méthode suivante :

### Méthode dans le cas de plusieurs couples en présence :

- ▶ Placer les couples en présence sur une échelle des pKa (avec ceux de l'eau, toujours présents).
  - ▶ Entourer les espèces chimiques présentes.
  - ▶ Voir entre lesquelles on peut tracer le plus grand gamma dans le bon sens : c'est la réaction prépondérante.
- On traite cette réaction comme si elle était seule à avoir lieu.

Une fois que c'est fait, on a un nouvel état final, et on peut recommencer (placer les couples restants sur l'échelle des pKa, entourer les espèces présentes, s'il y a encore un gamma dans le sens direct on le prend en compte, sinon on peut stopper là).

**Remarque :** s'il n'y a aucun gamma dans le bon sens, alors aucune réaction ne sera quantitative. On peut étudier celle qui à le plus petit gamma dans le mauvais sens, mais elle n'aura quasiment pas lieu.

→<sub>10</sub> Sur les exemples ci-dessous, suivre la méthode pour déterminer la réaction qui a lieu en premier. Pour les couples et les valeurs des pKa, regarder les échelles de pKa des pages précédentes.

1. Présence de  $\text{HO}^-$ , de  $\text{NH}_4^+$  et d'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
2. Présence de HCl.

## III – Distribution des espèces selon le pH

Le pH est facilement mesurable, en général bien plus qu'une concentration d'une espèce quelconque. Il est donc intéressant de connaître l'espèce prédominante au sein d'un couple en fonction du pH, c'est-à-dire la plus concentrée des formes acide ou basique. Par ailleurs, cela nous sera également utile pour prévoir les transformations acido-basiques.

### 1 – Diagramme de prédominance

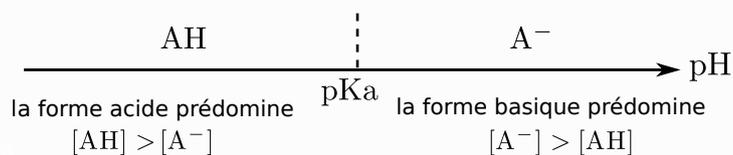
#### a/ Principe

#### Diagramme de prédominance (ou de majorité)

Soit  $\text{AH}/\text{A}^-$  un couple faible.

On peut savoir quelle espèce prédomine en solution en fonction du pH à l'aide du diagramme ci-contre.

(Il est logique que ce soit la forme acide qui prédomine à faible pH.)



#### Démonstration :

On reprend la relation de Henderson :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

On voit donc que la forme basique  $\text{A}^-$  prédomine si :

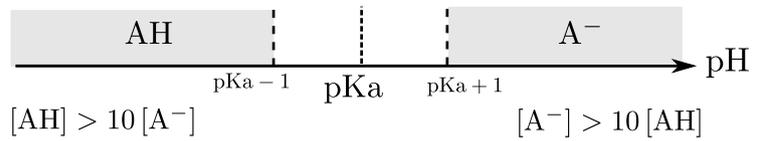
$$\begin{aligned} [\text{A}^-] > [\text{AH}] &\Leftrightarrow \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > 0 \\ &\Leftrightarrow \text{pH} - \text{pKa} > 0 \\ &\Leftrightarrow \text{pH} > \text{pKa}. \end{aligned}$$

Dans l'autre sens, on a donc prédominance de la forme acide  $\text{AH} \Leftrightarrow [\text{AH}] > [\text{A}^-] \Leftrightarrow \text{pH} < \text{pKa}$ .

**Remarque :** on veut parfois savoir quand une forme est majoritaire (par ex.  $[\text{A}^-] > 10 \times [\text{AH}]$ ) au lieu de juste prédominante (par ex.  $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ ). Si on reprend la démonstration ci-dessus, on voit que

$$[\text{A}^-] > 10 \times [\text{AH}] \Leftrightarrow \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} > \log 10 = 1 \Leftrightarrow \text{pH} - \text{pKa} > 1 \Leftrightarrow \text{pH} > \text{pKa} + 1.$$

On a alors le diagramme ci-contre.

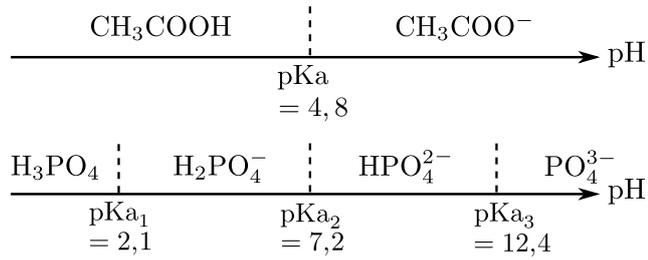


**Attention** à ne pas confondre le diagramme de prédominance (que l'on trace pour un seul couple, dont l'axe est le pH), et l'échelle de pKa (que l'on trace pour plusieurs couples, dont l'axe est le pKa).

**Exemples :**

Pour un pH inférieur à 4,8, c'est la forme acide  $\text{CH}_3\text{COOH}$  qui prédomine, et pour un pH supérieur c'est la forme basique.

Dans le cas d'un polyacide, on considère successivement les différents couples, et on a donc les domaines de prédominance séparés par chaque pKa. Exemple sur l'acide phosphorique :



→<sub>11</sub> Exemple : on dispose d'une solution d'acide phosphorique de pH 10. Quelle est la composition de la solution ?

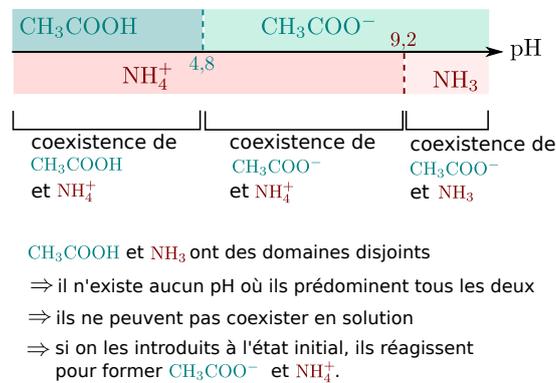
**b/ Superposition de diagrammes**

Le diagramme de prédominance peut également servir à savoir si deux espèces vont réagir entre elles.

En effet, deux espèces qui ont des zones de prédominances disjointes (avec aucune partie en commun) ne peuvent pas coexister en solution : elles réagissent.

Cf exemple ci-contre.

C'est une alternative à la règle du gamma.



**2 – Diagramme de distribution**

Il est possible d'être plus précis que les diagrammes de prédominance, et de tracer l'évolution exacte de la proportion de chaque espèce en fonction de la valeur du pH. On parle alors de diagramme de **distribution**.

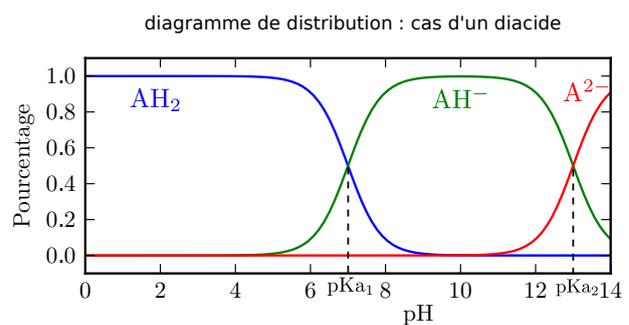
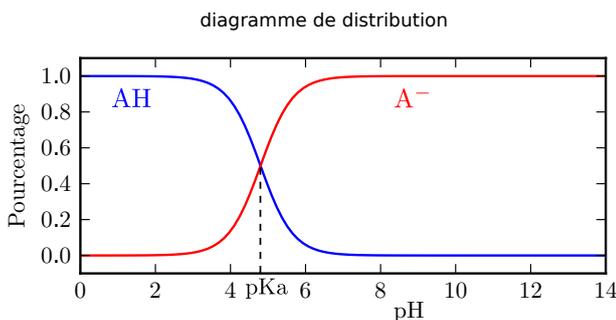
**Diagramme de distribution**

Un diagramme de distribution trace la proportion relative d'acide et de base d'un couple, dans une solution comportant uniquement les espèces chimiques de ce couple (ou des couples successifs d'un polyacide).

Soit une solution d'acide AH de concentration apportée  $c_0$ . On a donc  $c_0 = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$ , puisque A se répartit entre la forme acide et la forme basique.

On note  $x_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{c_0}$  et  $x_{\text{AH}} = \frac{[\text{AH}]}{c_0}$ .

Il s'agit donc des proportions d'acide et de base. On a  $x_{\text{A}^-} + x_{\text{AH}} = 1$ . Le diagramme représente  $x_{\text{A}^-}$  et  $x_{\text{AH}}$  en fonction du pH.



Pour un couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ , on a équirépartition ( $x_{\text{A}^-} = x_{\text{AH}} = 0,5$ ) pour  $\text{pH} = \text{pKa}$ .

C'est aussi valable pour un polyacide, à condition que ses pKa successifs soient suffisamment séparés (lorsque les proportions de deux espèces sont égales, il faut que les autres soient négligeables), sinon il y a des recouvrements.