

Dans ce chapitre et les suivants, nous allons nous intéresser aux réactions en solution aqueuse, c'est-à-dire que les réactions ont lieu dans un solvant : l'eau. On commence avec les réactions acido-basiques.

I - Couples acido-basiques

I.1 - pH d'une solution

En solution aqueuse l'ion H^+ n'existe pas. Il se trouve sous la forme : $H_3O^+ = H_2O + H^+$. Par simplicité, on notera souvent H^+ au lieu de H_3O^+ (aucune conséquence car l'eau est toujours présente + le fait que l'activité de l'eau vaut 1).

Rappel :

Activité d'une espèce en solution :

$$a = \frac{[\text{espèce}]}{C^\circ} \quad \text{avec : } C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Définition :

On définit le **potentiel hydrogène**, ou **pH**, d'une solution la grandeur :

$$\boxed{\text{pH} = -\log(a(H^+)) = -\log\left(\frac{[H^+]}{C^\circ}\right)} \quad \Rightarrow \quad \boxed{[H^+] = C^\circ \cdot 10^{-\text{pH}}}$$

Propriété :

En solution aqueuse, le pH varie de 0 à 14 (à 25 °C).

- Si $0 < \text{pH} < 7$, la solution est dite acide ;
- Si $\text{pH} = 7$, la solution est dite neutre ;
- Si $7 < \text{pH} < 14$, la solution est dite basique.

Remarque : Sauf mention du contraire, on ne donnera jamais le pH à plus de 2 chiffres significatifs (cela correspond à la précision des appareils).

I.2 - Acides et bases

Définitions :

Un **acide** est une entité chimique pouvant céder un proton H^+ . On le note AH. Une **base** est une entité chimique pouvant capter un proton H^+ . On note A^- la base conjuguée de l'acide AH.

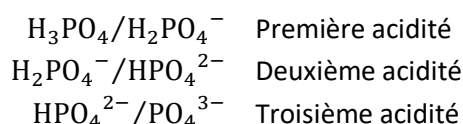
Un **couple acido-basique** est noté AH/A^- .

Exemples :

- Acide chlorhydrique / ion chlorure : HCl/Cl^-
- Ion ammonium / ammoniac : NH_4^+/NH_3
- Ion oxonium / eau : H_3O^+/H_2O
- Eau / ion hydroxyde : H_2O/HO^-

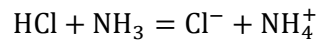
Un **polyacide** est une espèce susceptible de libérer plusieurs protons H^+ .

Exemple : l'acide phosphorique est un triacide :



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

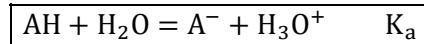
Exemple : réaction entre l'ion ammonium et ion nitrate pour former l'ammoniac et l'acide nitrique



I.3 - Constante d'acidité

Définition :

La **constante d'acidité** d'un couple acidobasique est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau. Elle est notée K_a .



À l'équilibre, la LAM donne :

$$\boxed{K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}] C^\circ}}$$

On définit le $\text{p}K_a$ du couple AH/A^- par :

$$\boxed{\text{p}K_a = -\log(K_a)}$$

Ainsi,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}] C^\circ} \Rightarrow -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ}\right) - \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)}$$

Relation de Henderson :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}\right)}$$

I.4 - Diagramme de prédominance

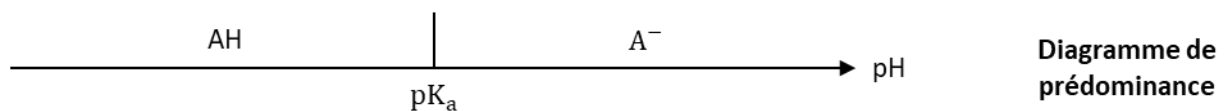
Conséquence de la formule de Henderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_a \Rightarrow \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) = 0 \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{AH}]$$

$$\text{pH} > \text{p}K_a \Rightarrow \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) > 0 \Rightarrow [\text{A}^-] > [\text{AH}]$$

$$\text{pH} < \text{p}K_a \Rightarrow \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) < 0 \Rightarrow [\text{A}^-] < [\text{AH}]$$

Cela permet de tracer un **diagramme de prédominance**, qui indique l'espèce prédominante en solution en fonction du pH.

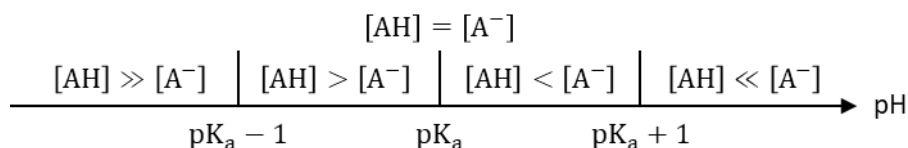


ATTENTION : un soluté est toujours présent en solution. Il peut exister en extrêmement petite quantité, mais ne disparaît jamais totalement.

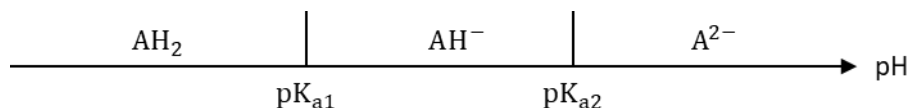
Remarque : quand peut-on négliger la présence d'une espèce acido-basique en solution ?

○ $[\text{A}^-] \gg [\text{AH}] \Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1$

○ $[\text{A}^-] \ll [\text{AH}] \Leftrightarrow \text{pH} < \text{p}K_a - 1$



Cas d'un polyacide :



I.5 - Courbe de distribution

Objectif : tracer le pourcentage d'une espèce en fonction du pH.

Cas d'un monoacide

Henderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{AH}] \cdot 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}$$

Fraction molaire de l'acide :

$$x_{\text{AH}} = \frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}] + [\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}}$$

Et, $x_{\text{A}^-} = 1 - x_{\text{AH}}$

On obtient la courbe de distribution ci-dessous. On lit $\text{pH} = \text{pK}_a$ lorsque les courbes se croisent.

Cas d'un polyacide

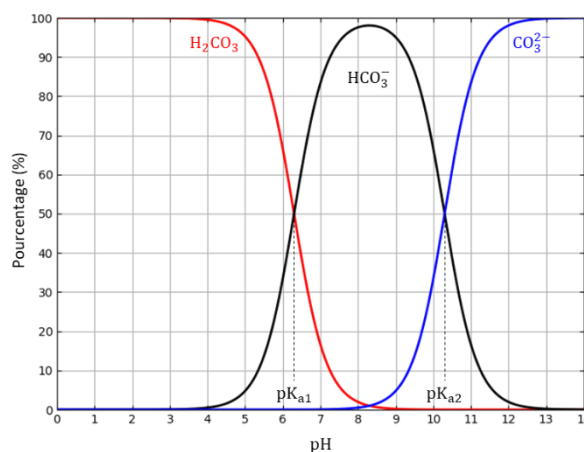
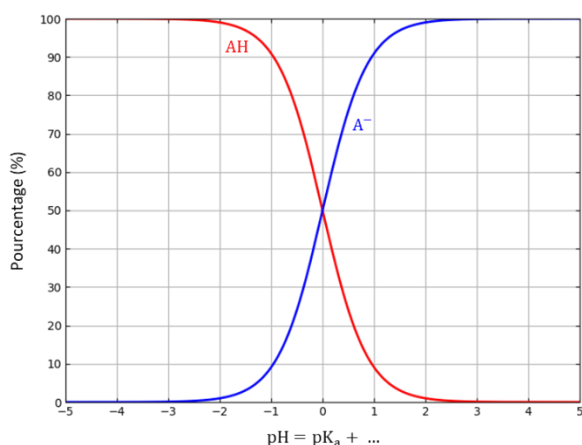
Exemple avec un triacide. Relations de Henderson :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log\left(\frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}\right) \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]}\right)$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} x_{\text{AH}_2} &= \frac{[\text{AH}_2]}{[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{[\text{AH}_2]}{[\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] \cdot (1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_{a2}})} \\ &= \frac{[\text{AH}_2]}{[\text{AH}_2] + [\text{AH}_2] \cdot 10^{\text{pH}-\text{pK}_{a1}} \cdot (1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_{a2}})} \\ &= \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_{a1}} \cdot (1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_{a2}})} \end{aligned}$$

On obtient la courbe de distribution ci-dessous.

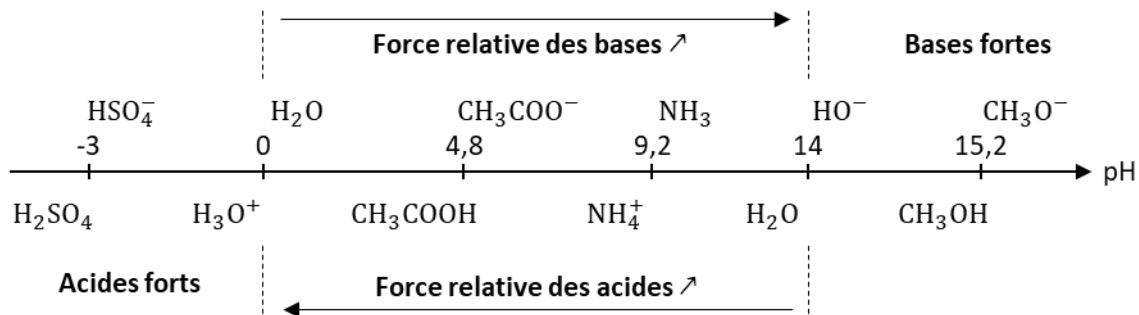


I.6 - Forces des acides et des bases

Définition :

Échelle relative : un acide est plus fort qu'un autre si son pK_a est plus faible. À l'inverse, une base est plus forte qu'une autre si son pK_a est plus élevé.

Échelle absolue : Les acides où $\text{pK}_a < 0$ sont des acides forts. Les bases où $\text{pK}_a > 14$ sont des bases fortes. Les acides et les bases où $0 < \text{pK}_a < 14$ qui ne sont pas forts sont dit faibles.



I.7 - Espèces à connaître

Il faut connaître le nom, la formule chimique et la nature (acide/base, faible/fort) des espèces suivantes :

Nom	Formule chimique	Couple	pK _a (HP)	Nature
Acide chlorhydrique	HCl	HCl/Cl ⁻	-6,3	Acide fort
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	-3,0	Acide fort
Acide nitrique	HNO ₃	HNO ₃ /HO ₃ ⁻	-1,4	Acide fort
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	2,2	Acide faible
Acide acétique	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	4,8	Acide faible
Ion hydrogénocarbonate	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	6,4	Acide faible
Ammoniac	NH ₃	NH ₄ ⁺ /NH ₃	9,2	Base faible
Soude	NaOH	H ₂ O/HO ⁻	14,0	Base forte

Rappel : formules de Lewis

II - Réactions acido-basiques

II.1 - Méthode

Pour trouver la réaction acidobasique ayant lieu en solution, il faut :

- Tracer un diagramme de prédominance contenant l'ensemble des couples du problème. Δ Toujours faire apparaître les couples de l'eau.
- Repérer les espèces présente.
- Faire réagir l'acide le plus fort (pK_a le plus faible) avec la base la plus forte (pK_a le plus élevé).

La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K = 10^{\Delta pK_a} = 10^{pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{acide})}$$

Remarque :

- $K > 1$ si les deux espèces n'ont pas de zone de prédominance commune.
- $K < 1$ si les deux espèces ont une zone de prédominance commune.
- Écrire la loi d'action de masse pour déterminer l'état final (en faisant éventuellement une hypothèse).

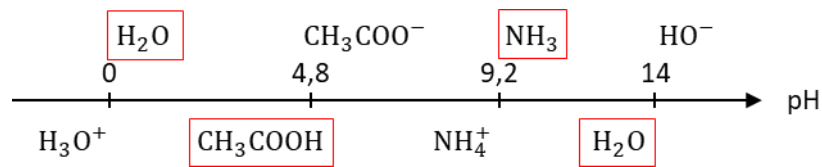
$$K = Q_r(x_{eq})$$

- Vérifier que le pH final est cohérent avec l'ensemble des espèces prédominantes en solution.

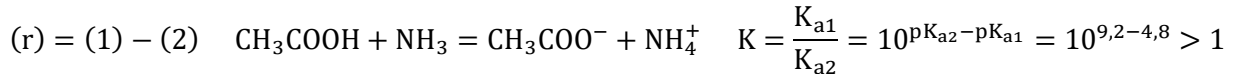
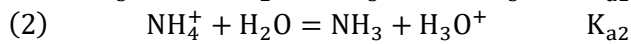
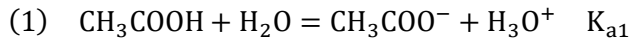
Exemple et démonstration :

On mélange de l'acide acétique et de l'ammoniac.

Diagramme de prédominance :



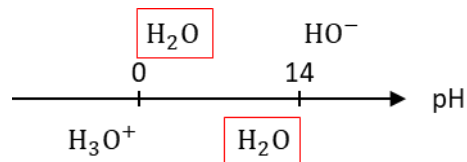
On fait réagir CH_3COOH avec NH_3 . On a :



Car CH_3COOH et NH_3 n'ont pas de zone de prédominance commune.

II.2 - Autoprotolyse de l'eau

On considère de l'eau pure. Diagramme de prédominance :

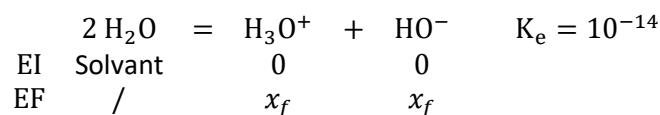


La réaction à prendre en compte est :



Il s'agit de la **réaction d'autoprotolyse de l'eau**. Sa constante d'équilibre est appelé **produit ionique de l'eau**, et vaut $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C.

Déterminons le pH d'une solution d'eau pure.



À l'équilibre :

$$K_e = \frac{x_f^2}{(C^\circ)^2} \Rightarrow x_f = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ}\right) = 7$$

Propriété :

En solution aqueuse, l'équilibre $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ est toujours réalisé. Ainsi, on a constamment :

$$K_e = 10^{-14} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{(C^\circ)^2}$$

On pose : $\text{pOH} = -\log\left(\frac{[\text{OH}^-]}{C^\circ}\right)$

Ainsi, on a toujours :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

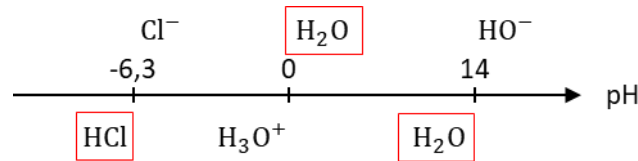
Conclusion : Si on connaît $[\text{HO}^-]$, on connaît le pH.

II.3 - Exemples

a) Mise en solution d'un acide fort

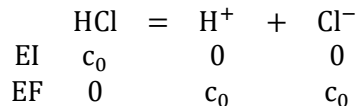
Soit une solution de HCl à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Diagramme de prédominance :



Propriété :

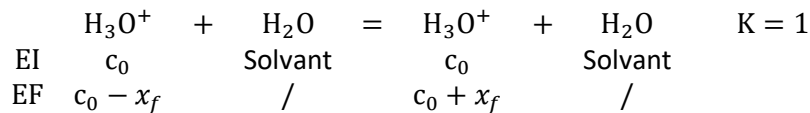
Un acide fort, par définition, ne possède pas de zone de prédominance commune avec l'eau. **Il se dissocie totalement.**



Conclusion : reformulation du problème.

Soit une solution de H⁺ et Cl⁻ à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Réaction :

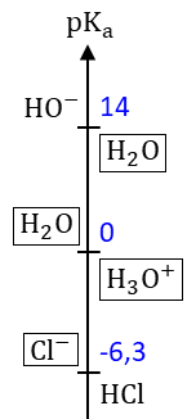


À l'équilibre, on a :

$$K = 1 = \frac{c_0 + x_f}{c_0 - x_f} \Rightarrow x_f = 0$$

On en déduit le pH :

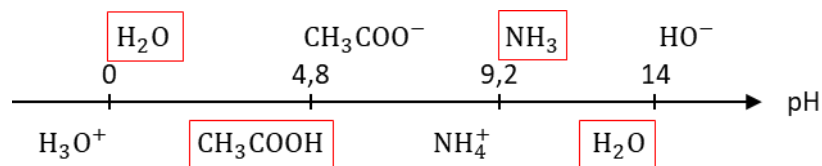
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{c_0}{c_0}\right) = 1$$



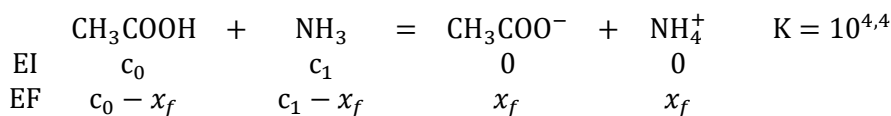
b) Réaction quantitative

Solution de CH₃COOH à $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et NH₃ à $c_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Diagramme de prédominance :



Réaction :



Hypothèse : réaction quantitative

$$x_f \approx c_0 \Leftrightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_f \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]_i$$

À l'équilibre, on a :

$$K = \frac{x_f^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot (c_1 - x_f)} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0$$

L'hypothèse est vérifiée.

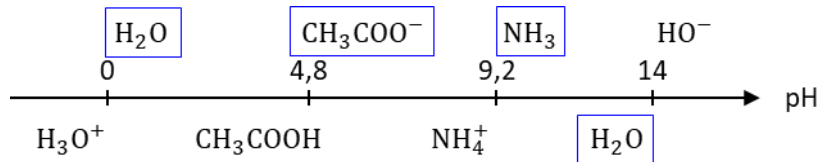
Méthode :

Lorsque H_3O^+ n'apparaît pas dans le bilan réactionnel, on utilise la relation de Henderson, préférentiellement sur le couple qui ne contient pas le réactif limitant.

On en déduit le pH de la solution :

$$\text{pH} = 9,2 + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}\right) = 9,8$$

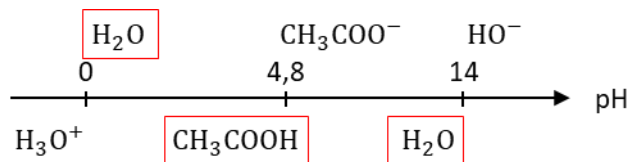
Le pH est cohérent avec les espèces en solution.



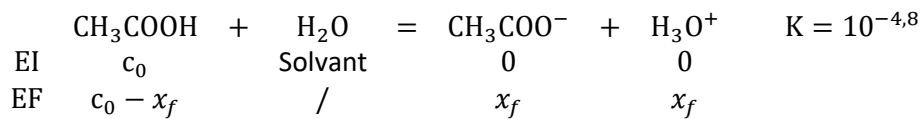
c) Réaction peu avancée

Solution de CH_3COOH à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Diagramme de prédominance :



Réaction :



Hypothèse : Réaction peu avancée :

$$x_f \approx 0 \Leftrightarrow x_f \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]_i$$

Ainsi :

$$K = \frac{x_f^2}{(c_0 - x_f) \cdot C^\circ} \approx \frac{x_f^2}{c_0 \cdot C^\circ} \Rightarrow x_f = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0$$

L'hypothèse est vérifiée.

On en déduit le pH de la solution :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{x_f}{C^\circ}\right) = 2,9$$

Le pH est cohérent avec les espèces en solution.

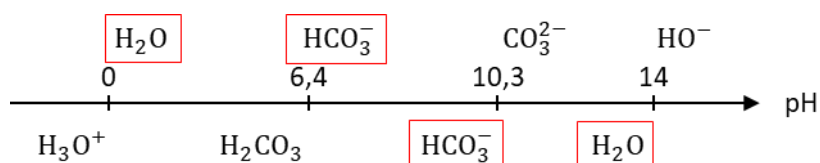
d) Espèce amphotère

Définition :

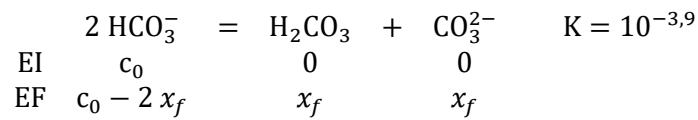
Une espèce **amphotère** est une espèce qui intervient à la fois en tant que base et en tant qu'acide dans deux couples différents.

Solution de HCO_3^- à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Diagramme de prédominance :



Réaction :



Hypothèse : Réaction peu avancée :

$$x_f \simeq 0 \Leftrightarrow x_f \ll [\text{HCO}_3^-]_i$$

Ainsi :

$$K = \frac{x_f^2}{(c_0 - 2x_f)^2} \simeq \frac{x_f^2}{c_0^2} \Rightarrow x_f = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0$$

L'hypothèse est vérifiée.

On en déduit le pH de la solution :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f}\right) = \text{pK}_{a1} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f}\right) \\ \Rightarrow \text{pH} &= \frac{1}{2} \left(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f}\right) \right) \\ \Rightarrow \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \end{aligned}$$

Le pH est cohérent avec les espèces en solution.