

CTM – Chapitre F

Réactions acido-basiques en phase aqueuse

Rappels et remarques préliminaires :

- La phase aqueuse est un mélange entre des espèces ultraminoritaires, les **solutés** et une espèce ultramajoritaire, le **solvant**, ici l'eau. Pour fixer un ordre de grandeur de la concentration maximale pour un soluté, on peut calculer la concentration en eau :

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V} \cdot \frac{m}{m} = \frac{\rho}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{A.N. : } c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1 \text{ kg L}^{-1}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \approx 56 \text{ mol L}^{-1}$$

- On pourra omettre, dans l'écriture des équations-bilan et des équilibres acido-basiques en phase aqueuse, l'indication de la phase pour les espèces intervenant, on rappelle néanmoins que les solutés sont en phase aqueuse (donc H_2O une espèce A serait normalement notée A (aq)) et le solvant en phase liquide (donc l'eau serait normalement notée A (l)).
- De façon similaire, on pourra omettre la concentration standard c° dans l'expression des activités des solutés pour établir le quotient réactionnel Q_r et la constante d'équilibre K° .
- Les activités des différentes espèces s'écrivent ainsi :
 - pour un soluté A : $a(\text{A (aq)}) = \frac{[A]}{c^\circ} = [A]$;
 - pour l'eau (solvant) : $a(\text{H}_2\text{O (l)}) = 1$ (et jamais $a(\text{H}_2\text{O (l)}) = [\text{H}_2\text{O}]$).
- Les réactions en phase aqueuses aboutissent toujours à un équilibre, les réactions seront au maximum quasi-totales.

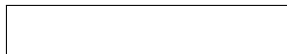
I - Rappels et définitions

I.1 - Couple acide-base

Il existe plusieurs définitions possibles pour définir un acide ou une base. Nous adopterons celle de BRØNSTED :

Définition : Acide et base

- ☐ Un **acide** est une espèce physico-chimique susceptible de **libérer** un proton H^+ .
- ☐ Une **base** est une espèce physico-chimique susceptible de **capter** un proton H^+ .
- ☐ Un **couple acide-base** est un ensemble de deux espèces physico-chimiques qui se transforment l'une en l'autre en échangeant un proton H^+ . On les notera par convention HA et A^- .
- ☐ HA et A^- sont des espèces **conjuguées** : elles ne diffèrent que par un proton.
- ☐ La **demi-équation symbolique** d'un couple acide/base AH/A^- s'écrit :



Remarques :

- ☐ Le proton H^+ n'existe pas à l'état libre en solution aqueuse : il est immédiatement pris en charge par une molécule d'eau pour former l'ion oxonium H_3O^+ . Les demi-équations sont donc **symboliques**.
- ☐ Dans le couple HA/A^- , les charges portées par l'acide et la base sont fixées arbitrairement, un acide peut porter une charge quelconque, de même pour une base, du moment que l'acide possède une charge + supplémentaire par rapport à la base.
- ☐ Un **polyacide** peut libérer plusieurs protons (ex : H_2SO_4 , H_3PO_4) ; une **polybase** peut en capter plusieurs (ex : SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

- Un **ampholyte** (ou **espèce amphotère**) est une espèce qui est à la fois acide et base : elle appartient à deux couples différents (ex : HCO_3^- est la base du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et l'acide du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$).

Définition : Réaction acido-basique

Une **réaction acido-basique** est un échange de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un **autre** couple :

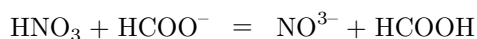
Remarque : le proton H^+ apparaît dans les demi-équations symboliques mais pas dans l'équation-bilan de la réaction réelle.

Application : Réaction acido-basique

Écrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide éthanoïque (ou acétique, CH_3COOH) et l'ammoniac (NH_3).

Application : Couples acide/base – identification

Identifier les couples acide/base mis en jeu dans la réaction suivante, et écrire les deux demi-équations symboliques :



I.2 - Couples de l'eau

L'eau est un **ampholyte** : elle intervient dans deux couples :

L'espèce H_3O^+ est l'ion **oxonium**, l'espèce HO^- est l'ion **hydroxyde**. La réaction entre l'eau « acide » (couple 2) et l'eau « basique » (couple 1) est l'**autoprotolyse de l'eau** :

Définition : Produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau est le **produit ionique de l'eau** :

Remarque : Comme toute constante d'équilibre, K_e dépend de la température. Par exemple, à 37 °C (température corporelle), $K_e \approx 10^{-13,6}$.

I.3 - pH d'une solution

Définition : potentiel hydrogène pH

Le **pH** (potentiel hydrogène) est une grandeur sans dimension définie par :

Remarques :

- ☐ On a également $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.
- ☐ Les expressions précédentes sont valables à condition que les concentrations soient exprimées en mol L^{-1} .
- ☐ Le pH se mesure expérimentalement à l'aide d'un pH-mètre (voir TP).
- ☐ On notera parfois, pour simplifier les expressions, $[\text{H}_3\text{O}^+] \equiv [\text{H}^+] = h$.
On aura alors $\text{pH} = -\log h$ et $h = 10^{-\text{pH}}$.
- ☐ Pour une solution aqueuse diluée, on aura toujours $0 \leq \text{pH} \leq 14$ et on définit
 - Solution acide : $\text{pH} < 7$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$.
 - Solution basique : $\text{pH} > 7$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$.
 - Solution neutre : $\text{pH} = 7$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$.
- ☐ On définit de manière analogue :
 - pour le produit ionique de l'eau $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ à 25 °C.
 - $\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-]$. On peut alors réécrire le produit ionique de l'eau en terme de potentiels :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = K_e \implies \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14$$

- de façon générale, pour toute quantité $X > 0$: $\text{p}X = -\log X$.

Application : Calculs de pH et de pOH

1. On mesure $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Calculer le pH et le pOH de la solution.
2. On mesure $\text{pH} = 9,4$. Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$.
3. Une solution a un $\text{pOH} = 3,2$. La solution est-elle acide ou basique ?

II - Force des acides et des bases

II.1 - Classement des couples acide/base

La **force** d'un acide ou d'une base traduit sa capacité à réagir avec l'eau.

Dilution d'une solution acide

On verse dans un bécher contenant un volume $V_1 = 18 \text{ mL}$ d'eau un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'acide à la concentration $c = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ puis on mesure le pH :

- pour de l'acide chlorhydrique (HCl), $\text{pH} = 2,0$;
- pour de l'acide acétique (CH_3COOH), $\text{pH} = 2,9$

Déterminer l'avancement volumique final et conclure sur la nature de la réaction chimique.

II.2 - Acide fort et base forte

Définition : Acide fort – Base forte

- ☐ Un **acide fort** réagit totalement avec l'eau : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (réaction totale). Il est instable dans l'eau et sa base conjuguée A^- est dite indifférente (elle ne réagit pas avec l'eau, ni avec les autres acides).
 - ☐ Une **base forte** réagit totalement avec l'eau : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BH}^+ + \text{HO}^-$ (réaction totale). Elle est instable dans l'eau et son acide conjugué BH^+ est dit indifférent.
-
- ☐ Tous les acides forts ont le même effet sur le pH en solution aqueuse (même $[\text{H}_3\text{O}^+]$ pour une même concentration initiale) : c'est l'effet de nivellement du solvant eau. L'espèce acide la plus forte stable dans l'eau est H_3O^+ .
 - ☐ De même pour les bases fortes : l'espèce basique la plus forte stable dans l'eau est HO^- .

Application : pH d'une solution d'acide fort ou de base forte

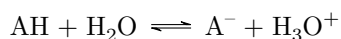
1. On dissout $n = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide chlorhydrique HCl dans $V = 500$ mL d'eau. Calculer le pH de la solution obtenue.
2. On dissout $m = 0,80$ g de soude NaOH ($M = 40 \text{ g mol}^{-1}$) dans $V = 500$ mL d'eau. Calculer le pH.

II.3 - Constante d'acidité et pK_a

Les acides dont la réaction avec l'eau n'est pas totale sont des acides faibles. La réaction étant équilibrée, on peut alors définir

Définition : Constante d'acidité K_a

La constante d'acidité K_a d'un couple AH/A^- est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple avec l'eau :



- ☐ Plus K_a est grand (pK_a petit), plus l'acide est fort : il cède facilement son proton à l'eau.
- ☐ Plus K_a est petit (pK_a grand), plus l'acide est faible.
- ☐ De même, plus la base est forte, plus K_a est faible et son pK_a est grand.

Couples de l'eau

— couple H_3O^+/H_2O

— couple H_2O/HO^-

Ces deux valeurs délimitent l'échelle de pH en solution aqueuse.

II.4 - Échelle d'acidité

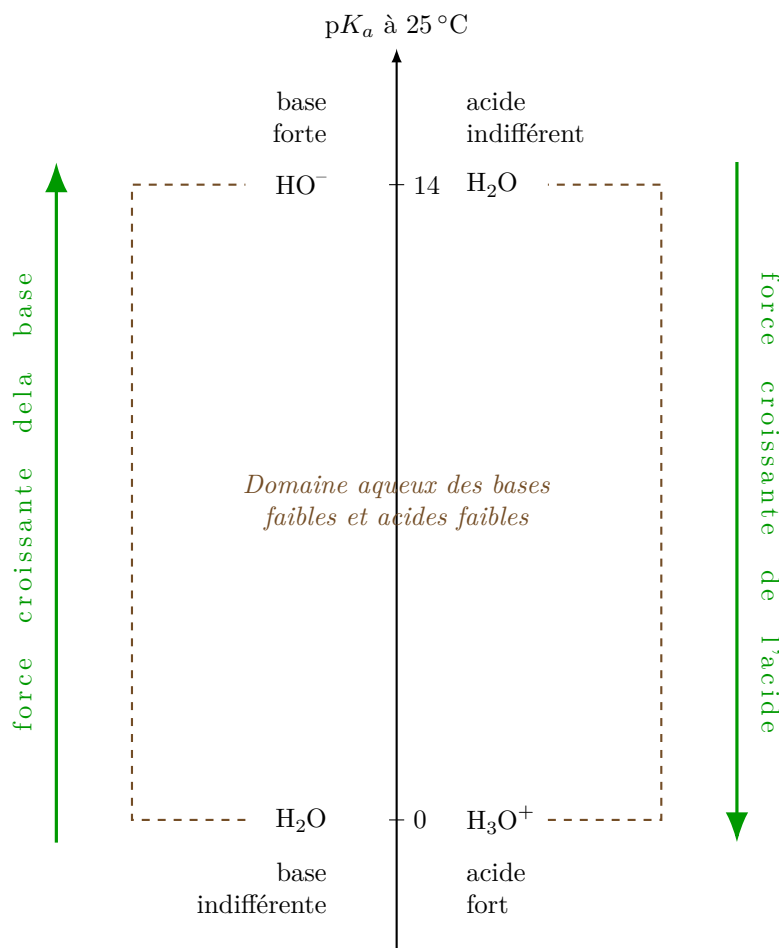
On classe les couples selon leur pK_a croissant sur une échelle d'acidité : échelle verticale, où on place les bases à gauche et les acides à droite.

- ☐ Un acide est d'autant plus *fort* que son pK_a est *petit* (il cède facilement son proton).
- ☐ Une base est d'autant plus *forte* que le pK_a de son couple est *grand*.
- ☐ H_3O^+ est l'acide le plus fort pouvant exister en solution aqueuse ($pK_a = 0$).

□ HO^- est la base la plus forte pouvant exister en solution aqueuse ($\text{p}K_a$ du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^- = 14$).

Application : Échelle d'acidité

Placer les couples de l'acide acétique (CH_3COOH , $\text{p}K_a = 4,8$) et de l'ammoniac (NH_3 , $\text{p}K_a = 9,2$) sur l'échelle d'acidité en solution aqueuse.



Exemples usuels d'acides et bases à connaître pour le concours

Nom	Formule	Nature	Couples usuels	$\text{p}K_a$
acide sulfurique	H_2SO_4	acide fort	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$	-
ion hydrogénosulfate	HSO_4^-	amphotère	$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	1,9
acide nitrique	HNO_3	acide fort	$\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$	-
acide chlorhydrique	HCl	acide fort	HCl/Cl^-	-
acide phosphorique	H_3PO_4	acide fort	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-
acide acétique (éthanoïque)	CH_3COOH	acide faible	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,8
soude	NaOH	base forte	se dissout Na^+ et HO^-	-
ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	amphotère	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	6,4 et 10,3
ammoniac	NH_3	base faible	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,2

Autres connaissances utiles :

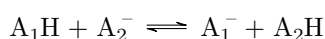
- l'acide sulfurique est un acide double car il peut céder deux protons ; sa première acidité est forte, la seconde (celle du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$) est faible ;
- nom de l'ion SO_4^{2-} : ion sulfate ;
- nom de l'ion NO_3^- : ion nitrate ;
- nom de l'ion Cl^- : ion chlorure ;

- nom de l'ion H_2PO_4^- : ion dihydrogénophosphate ;
- nom de l'ion HPO_4^{2-} : ion hydrogénophosphate ;
- nom de l'ion PO_4^{3-} : ion phosphate ;
- nom de l'ion CH_3COO^- : ion acétate ;
- l'acide carbonique H_2CO_3 peut être vu sous la formule $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ c'est-à-dire le soluté aqueux formé par le dioxyde carbone (*ie* gaz carbonique) ; la présence de dioxyde de carbone dans l'air induit que toute eau laissée à l'air libre contient l'acide H_2CO_3 ;
- nom de l'ion CO_3^{2-} : ion carbonate ; il est notamment responsable de la complexation des cations métalliques Ca^{2+} et Mg^{2+} , avec lesquels il forme le calcaire ;
- le nom de l'espèce chimique NH_3 est « ammoniac » mais, en solution aqueuse on écrit que le composé physico-chimique $\text{NH}_3(\text{aq})$ est l'« ammoniaque » ;
- nom de l'ion NH_4^+ : ion ammonium.

III - Prévion des réactions acido-basiques

III.1 - Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

Considérons la réaction entre l'acide A_1H (couple $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$, constante K_{a_1}) et la base A_2^- (couple $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$, constante K_{a_2}) :



Propriété : Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

Démonstration (à connaître)

On écrit les deux demi-équations :

- ☐ La réaction est **favorisée** (thermodynamiquement) si $K^\circ > 1$, c'est-à-dire si $\text{p}K_{a_1} < \text{p}K_{a_2}$;
- ☐ elle est **défavorisée** si $K^\circ < 1$.
- ☐ elle est **totale** si $K^\circ > 10^4$ (et $Q_{r,i} = 0$).

Favorisée	Défavorisée	Totale
$K^\circ > 1$	$K^\circ < 1$	$K^\circ > 10^4$
$K_{a_1} > K_{a_2}$	$K_{a_1} < K_{a_2}$	
$\text{p}K_{a_1} < \text{p}K_{a_2}$	$\text{p}K_{a_1} > \text{p}K_{a_2}$	$\Delta\text{p}K_a > 4$

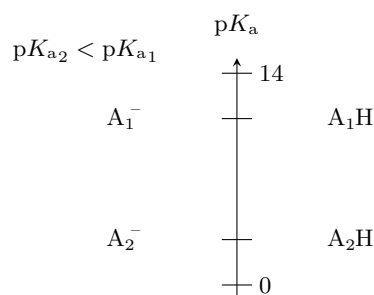
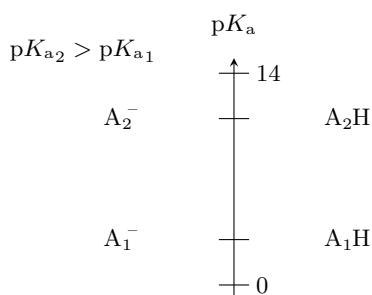
Méthode : Règle du γ (gamma)

En notant $\Delta pK_a = |pK_{a2} - pK_{a1}|$ la différence des pK_a des deux couples mis en jeu, on a

$$K^\circ = 10^{\pm \Delta pK_a}$$

où le signe est donné par la règle du γ :

- on place les deux couples sur une échelle d'acidité, en entourant les espèces initialement présentes ;
- on trace un « γ » en commençant par les réactifs (espèces entourées) et en finissant par les produits ;
- si le γ est « direct », la réaction est favorisée, on garde le signe « + » et $K^\circ = 10^{\Delta pK_a} > 1$;
- si le γ est « indirect », la réaction est défavorisée, on garde le signe « - » et $K^\circ = 10^{-\Delta pK_a} < 1$.



III.2 - Réaction prépondérante

Présentation

Lorsqu'une solution aqueuse contient plusieurs espèces acido-basiques, la détermination des concentrations de chacune des espèces à l'équilibre est *en théorie très simple* (résolution des n équations à n inconnues données par les relations $K^\circ = Q_{r,eq}$ de chacune des réactions possibles et les équations de conservation des éléments). Mais, dès que le nombre de réactions possibles dépasse deux ou trois, la résolution peut être *très fastidieuse dans la pratique*.

On préfère alors simplifier le problème mathématique par la *méthode de la réaction prépondérante* qui permet de traiter le système en considérant les réactions les unes après les autres. L'approche pratique consiste à ne retenir qu'une seule réaction : la plus favorisée thermodynamiquement. Cette simplification est légitime car une réaction de constante d'équilibre K° très grande devant celles des autres réactions possibles conduira à des variations de composition bien plus importantes : au premier ordre, les autres réactions sont négligeables devant elle. On traite donc le mélange *comme si* seule cette réaction avait lieu, au moins dans un premier temps. Si nécessaire, on pourra affiner en considérant les équilibres secondaires autour de l'état final ainsi obtenu.

Définition : Réaction prépondérante

La réaction prépondérante est la réaction qui a la plus grande constante d'équilibre. Pour un mélange acido-basique, il s'agit de la réaction entre l'*acide le plus fort* et la *base la plus forte* présents dans le mélange initial.

On l'identifie graphiquement grâce à la règle du γ sur l'échelle des pK_a :

Méthode : Réaction prépondérante – méthode du γ

1. Placer tous les couples sur l'échelle d'acidité.
2. Entourer les espèces présentes en solution.
3. Chercher le γ le plus grand dans le sens « direct » ou, à défaut, le γ le plus petit dans le sens « indirect ».
4. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction : $K^\circ = 10^{\pm \Delta pK_a}$.

Remarques :

- Le sens effectif de la réaction dépend des concentrations initiales via le quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$: une réaction très favorisée ($K^\circ \gg 1$) peut néanmoins ne pas avancer si le système est déjà à l'équilibre.
- En pratique en PTSI, on se limite *souvent* à cette première réaction prépondérante (la plus favorisée), ce qui suffit généralement pour estimer la composition quantitative finale de la solution.

Application : Réaction prépondérante : ion hydroxyde – ion hydrogénosulfure

On mélange en solution aqueuse, de la soude NaOH et de l'hydrogénosulfure de sodium NaHS. Les ions Na^+ libérés lors de l'hydratation de ces deux espèces sont spectateurs. On souhaite déterminer la réaction prépondérante ainsi que sa constante d'équilibre.

Données : $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$; $\text{p}K_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$.

Méthode générale de la réaction prépondérante

Si le mélange obtenu après la prise en compte de la réaction prépondérante contient encore plusieurs couples acide-base, il est nécessaire de *réitérer l'opération* jusqu'à obtenir un système n'évoluant plus de façon quantitative. On procède donc par étapes successives :

Méthode : Méthode générale de la réaction prépondérante

1. **Lister** toutes les espèces présentes en éliminant les espèces indifférentes (Na^+ , Cl^- ...) et en assimilant les acides et bases fortes à respectivement H_3O^+ et HO^- (bivèlement du solvant).
2. **Placer** tous les couples sur l'échelle d'acidité (sans oublier les couples de l'eau).
3. **Identifier** la réaction prépondérante (la plus favorisée) par la règle du γ et déterminer sa constante d'équilibre K° .
4. **Faire le bilan de matière** de cette réaction (totale ou partielle selon K°). Deux situations peuvent se produire :
 - la réaction considérée est de constante d'équilibre $K^\circ > 1$ (réaction favorisée thermodynamiquement) : l'état quantitatif du mélange a changé, **retourner** à l'étape 1.
 - la réaction est de constante d'équilibre $K^\circ < 1$ (réaction non favorisée) : si le bilan de matière n'a pas été modifié (ou peu), le système est stable et le bilan obtenu est le bilan final ; sinon, **retourner** à l'étape 1.

Exercice : Méthode de la réaction prépondérante

On considère une solution aqueuse dans laquelle les espèces suivantes sont initialement présentes, à la concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$: NH_4^+ , CH_3COOH et S^{2-} .

Déterminer la composition finale du mélange.

III.3 - Domaines de prédominance et de majorité

Vocabulaire

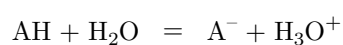
Pour deux espèces A et B en solution :

Définition : Prédominance et majorité

- ☐ A est majoritaire devant B si $[A] > [B]$.
- ☐ A prédomine sur B si $[A] > 10 [B]$.
- ☐ A est négligeable devant B si $[A] < [B] / 10$.

Relation entre pH et pK_a

Pour le couple AH/A^- en solution aqueuse, la réaction avec l'eau s'écrit



avec

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{ou} \quad [H_3O^+] = \frac{K_a [AH]}{[A^-]}$$

On en déduit, en appliquant $-\log$ sur cette relation,

Loi : Relation de Henderson

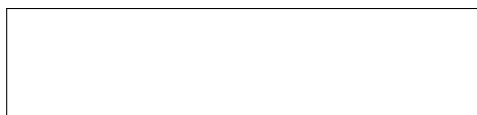
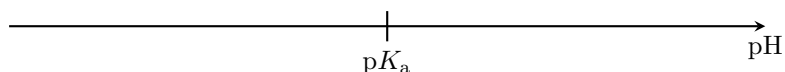


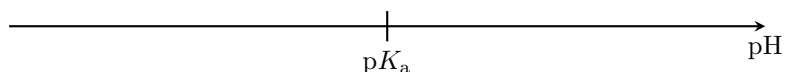
Diagramme de prédominance

La valeur du pH de la solution permet alors de savoir quelle forme (acide ou base) prédomine et/ou est majoritaire.

Domaines de majorité



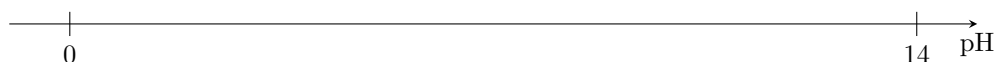
Domaines de prédominance



Application : Diagrammes de prédominance

Tracer, sur la même échelle d'acidité, les diagrammes de prédominance des couples suivants :

1. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{p}K_a = 9,2$)
2. H_2CO_3 : di-acide ($\text{p}K_{a1} = 6,3$ et $\text{p}K_{a2} = 10,3$)

**Intérêt et application**

La représentation des domaines de prédominance constitue un outil simple pour analyser les équilibres acide-base en solution aqueuse et prévoir la composition d'un mélange en fonction du pH.

Définition : Espèces incompatibles

Deux espèces sont **incompatibles** si elles ne peuvent pas coexister en solution aqueuse en concentrations significatives. C'est le cas si elles n'ont **aucun domaine de prédominance en commun**.

Dans l'exemple précédent

- ☐ NH_4^+ et CO_3^{2-} sont incompatibles ($\text{p}K_a = 9,2$ vs $\text{p}K_a = 10,3$) car CO_3^{2-} est une base plus forte que NH_3 , donc elle réagit totalement avec NH_4^+ .
- ☐ En revanche, NH_4^+ et HCO_3^- sont compatibles.

Cela permet également de déterminer simplement la composition d'une solution, *connaissant son pH*.

Application : Composition d'une solution de Na_2CO_3

On dissout c_0 de carbonate de sodium Na_2CO_3 dans l'eau. On mesure $\text{pH} = 8$. En déduire la composition approchée de la solution (espèces majoritaires).

Pour déterminer la concentrations des espèces minoritaires, on peut ensuite utiliser les relations de Henderson avec $\text{pH} = 8$ et $[\text{HCO}_3^-] = c_0$, soit

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= [\text{HCO}_3^-] 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a2}} = c_0 10^{-2,3} \approx 0,5 \cdot 10^{-2} c_0 \\ [\text{H}_2\text{CO}_3^*] &= c_0 10^{\text{p}K_{a1} - \text{pH}} = c_0 10^{-1,7} \approx 2 \cdot 10^{-2} c_0 \end{aligned}$$

III.4 - Diagramme de distribution

Pour le couple AH/A^- , on fixe la concentration totale $c_0 = [\text{AH}] + [\text{A}^-] = \text{cte}$ et on définit les **fractions molaires** :

$$\alpha_{\text{AH}} = \frac{[\text{AH}]}{c_0} \quad \beta_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{c_0} \quad (\alpha + \beta = 1)$$

Propriété : Expressions des fractions molaires

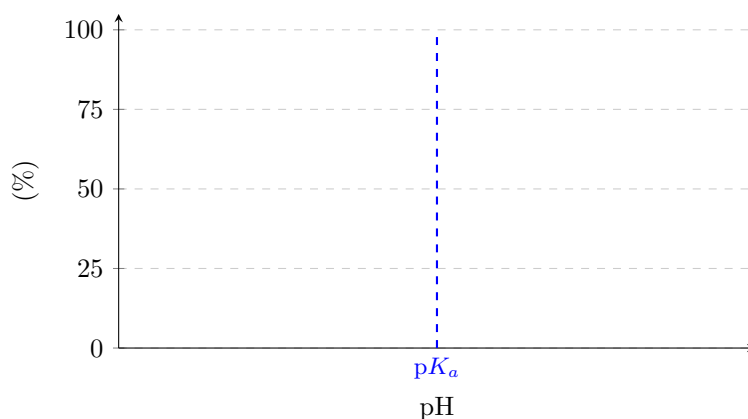
En partant de la relation de Henderson, on peut montrer :

Démonstration des expressions de α et β

Remarque : Pour un couple simple (ou des polyacides/polybases avec des pK_a bien séparés), à $pH = pK_a$ on a $\alpha = \beta = 0,5$ (50% de chaque forme).

Définition : Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution représente $\alpha(pH)$ et $\beta(pH)$.



Remarque : pour un polyacide, on définit 3 ou plus coefficients de partage, on a alors sur le diagramme de distribution autant de courbes que d'espèces différentes. Par exemple, voici le diagramme de distribution pour l'acide phosphorique H_3PO_4 :

