# Chapitre XVIII :
# *Réactions acido-basiques*

## Plan :

**********


**I- Généralités** **2**

**1- Acide et bases de Brönsted** **2**
*a- Monoacide et monobase* *2*
*b- Polyacides et polybases* *2*
*c- Ampholyte acido-basique* *3*

**2- Acido-basicité de l'eau : *ampholyte*** **3**

**3- Mise en solution d'un acide ou d'une base dans l'eau** **4**
*a- Monoacide* *4*
*b- Monobase* *4*
*c- Calcul de constante d'équilibre acido-basique* *5*

**4- Classement des acides et des bases selon le pKa** **5**

**5- Domaine de prédominance selon le pH de la solution aqueuse** **7**
*a- Prédominance des ions $H_3O^+$ et $HO^-$* *7*
*b- Prédominance d'un acide et sa base conjuguée* *8*

**6- Réaction prépondérante** **9**
*a- Définition* *9*
*b- Recherche d'une réaction prépondérante* *9*
*c- Bilan de matière* *9*
*d- Exemples d'applications* *10*


**********



Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

# Chapitre XVIII :
# *Réactions acido-basiques*

Les ***réactions acido-basiques*** sont des réactions importantes aussi bien chez les organismes vivants où le pH physiologique est contrôlé (pH sanguin entre 7,3 et 7,4 alors que le pH de la salive est de 6) que dans les processus industriels où les ***acides/bases*** jouent le rôle de catalyseurs ou de réactifs dans de nombreuses réactions.
Le but de ce chapitre est de montrer comment il est possible de donner une estimation du pH d'une solution aqueuse à 0,05 unités de pH près, par des calculs simples issus d'approximations qu'il sera nécessaire de vérifier en appliquant le principe de la ***réaction prépondérante***.
Dans toute la suite du chapitre :

- on prend une concentration standard c° = 1 mol.L$^{-1}$.
- les solutions sont considérées comme infiniment diluées, auquel cas l'activité des solutés est assimilée au rapport de la concentration du soluté sur la concentration standard.
- la température est fixée à 298 K.

## I- Généralités

### 1- Acide et bases de Brönsted

#### *a- Monoacide et monobase*

***Un acide (base) de Brönsted est une molécule ou un ion moléculaire susceptible de libérer (d'accepter) un proton dans l'eau.***
***On peut définir les monoacides (monobases), molécules ne libérant (n'acceptant) qu'un seul proton*** $H^+_{aq}$ ***ou ion hydronium (ou oxonium)*** $H_3O^+_{aq}$.

C'est le cas par exemple :
- d'acide hydrohalogéné HX (X=F, Cl, Br, I)
- ou d'acide nitrique $HNO_3$, ***monoacides***,

$$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows X^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

***Exemples de monoacides***

L'ammoniac $NH_3$, l'ion hydrogénocarbonate $HCO_3^-$ sont des ***monobases*** :

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$$
$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_2CO_3(aq) + HO^-(aq)$$

***Exemples de monobases***

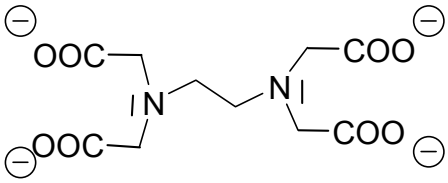
#### *b- Polyacides et polybases*

On peut définir des ***polyacides*** (ou ***polybases***) de Brönsted, comme étant des molécules ou ions pouvant ***libérer*** (ou ***accepter***) plusieurs protons.

Par exemple, l'acide sulfurique $H_2SO_4$ est un ***diacide***, l'acide phosphorique $H_3PO_4$, un ***triacide***, alors que l'ion carbonate $CO_3^{2-}$ est une ***dibase***, l'éthylènediamine tétraacétate, EDTA, une ***hexabase*** :


Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.




***Exemple d'une hexabase, l'EDTA***

***A remarquer*** qu'un cation métallique, tel que $Sn^{2+}$, est un polyacide dans l'eau. En effet, il s'agit d'un ***acide de Lewis***, il est complexé par l'eau en solution aqueuse, d'où la possibilité pour ce cation de libérer 3 protons selon les équilibres acido-basiques suivant :

$$Sn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \overset{K_1}{\rightleftarrows} Sn(OH)^{+}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

$$Sn(OH)^{+}(aq) + 2\,H_2O(l) \overset{K_2}{\rightleftarrows} Sn(OH)_2(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

$$Sn(OH)_2(aq) + 2H_2O(l) \overset{K_3}{\rightleftarrows} Sn(OH)_3^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

***Exemple de polyacidité d'un cation métallique***

### *c- Ampholyte acido-basique*

Dans le cas des ***polyacides*** ou ***polybases***, on note des espèces qui sont et ***acides*** et ***bases***. Il s'agit d'***ampholyte*** acido-basique.

C'est le cas de l'ion hydrogénocarbonate $HCO_3^-$ ***ampholyte acido-basique***.

L'acide conjugué de l'ion hydrogénocarbonate $HCO_3^-$ est l'acide carbonique $H_2CO_3$ ou $H_2O\text{-}CO_2$ (dioxyde de carbone dissout dans l'eau), sa base conjuguée étant l'ion carbonate $CO_3^{2-}$.

## 2- Acido-basicité de l'eau : *ampholyte*

***L'eau est à la fois acide et base donc un ampholyte acido-basique :***

$$2\,H_2O(l) \rightleftarrows HO^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

***Equilibre d'autoprotolyse ou produit ionique de l'eau, noté (e), acidité de l'eau***

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau a pour constante d'équilibre, notée $K_e$ :

$$\boxed{K_e = \frac{\left[HO^-\right]/c^\circ \cdot \left[H_3O^+\right]/c^\circ}{1^2} = 10^{-14}}$$

à 298 K ou $\mathbf{pK_e = 14}$ en notant $p = -\log_{10}$

***Avec c° concentration standard égale à 1 mol.L$^{-1}$ en général sauf précision contraire***

$$\boxed{\text{Soit } pK_e = pH + pOH = 14}$$

***Remarque :***

Le pKa du couple $H_3O^+/H_2O$ est nul :

$$H_3O^{+}(aq) \rightleftarrows H_2O(aq) + H^{+}(aq)$$

***Équilibre de basicité de l'eau, de constante $K_a = 1$ ou $pK_a = 0$***


Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

***A noter*** que le proton $H^+(aq)$ n'a pas d'existence en solution aqueuse. Il se fixe sur l'eau basique au sens de Brönstedt-Lewis pour donner l'ion hydroxonium ou oxnium $H_3O^+(aq)$ (adduit de Lewis $H_2O$-$H^+$).

Cette dernière notation du proton $H^+$ hydraté n'est pas meilleur dans la mesure où 3+1 molécules d'eau sont dans la première sphère de solvatation. On en rend compte par l'écriture (aq).

## 3- Mise en solution d'un acide ou d'une base dans l'eau

### *a- Monoacide*

Soit l'équilibre acido-basique suivant ayant lieu en phase aqueuse, consécutif à la mise en solution du monoacide, noté AH :

$$AH(aq) + H_2O \rightleftarrows A^-(aq) + H^+(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une ***constante d'acidité***, notée $K_a$, reliant les concentrations des espèces en solution, à l'équilibre, à la température :

$$K_a = \frac{[A^-]/c^\circ \cdot [H^+]/c^\circ}{[AH]/c^\circ}$$

***Remarque :***

L'***activité*** du solvant eau, forcément présent, sera prise égale à 1 (la solution étant supposée comme infiniment diluée) et pourra donc ne pas figurer dans la ***Loi d'Action de Masse*** (***relation de Gulberg et Waage***). On peut alors se contenter d'écrire, en oubliant l'aspect structural :

$$(a)\ AH(aq) \rightleftarrows A^-(aq) + H^+(aq)$$

### *b- Monobase*

Soit l'équilibre acido-basique suivant ayant lieu en phase aqueuse, consécutif à la mise en solution dans l'eau de la base $B^-$ sous forme de solide ionique dont le cation serait spectateur :

$$B^-(aq) + H_2O \rightleftarrows BH(aq) + HO^-(aq)$$

Cet équilibre est caractérisé par une ***constante de basicité***, notée $K_b$ :

$$K_b = \frac{[BH]/c^\circ \cdot [HO^-]/c^\circ}{[B^-]/c^\circ}$$

***Avec c° concentration standard égale à 1 mol.L$^{-1}$ en général sauf précision contraire***

Il existe une relation entre les deux constantes d'acidité et de basicité précédentes :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[B^-]\cdot[H^+]}{[BH]\cdot c^\circ} \cdot \frac{[BH]\cdot[HO^-]}{[B^-]\cdot c^\circ}$$

soit $\boxed{K_a \cdot K_b = [H^+]\cdot[HO^-] = K_e}$

$$\boxed{\text{ou } pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ à } \mathbf{298\ K}}$$


Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.

### c- Calcul de constante d'équilibre acido-basique

Ces constantes d'acidité données pour une température de 298 K permettent de calculer toute constante d'équilibre acido-basique à cette même température.

Soit par exemple l'équilibre acido-basique ayant lieu en phase aqueuse, consécutif à la mise en solution d'un acide faible AH (cf. ci-après) et d'une base elle aussi faible $B^-$ (cf. ci-après) apportée par un solide ionique dont le cation est spectateur.

La réaction est d'équation-bilan :

$$AH_{(aq)} + B^-_{(aq)} \rightleftarrows A^-_{(aq)} + BH_{(aq)}$$

***de constant d'équilibre***

$$\boxed{K = \frac{K_a(AH / A^-)}{K_a(BH / B^-)}}$$

Il suffit d'introduire au numérateur et dénominateur la concentration en proton ou de remarquer que cet équilibre est une combinaison linéaire des équilibres (a) –(b), le pK vérifiant alors cette même combinaison linéaire (cf. Cours de Thermodynamique de Spéciale) :

$$(a)\ AH_{(aq)} \rightleftarrows A^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

$$(b)\ BH_{(aq)} \rightleftarrows B^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

***A noter*** que l'eau est un ***ampholyte acido-basique***. Le $pK_a$ du couple $H_3O^+/H_2O$ est nul alors que le $pK_a$ du couple $H_2O/HO^-$est le $pK_e$.

Un acide AH introduit dans l'eau réagit avec l'eau jouant le rôle de base. Au contraire, une base introduite dans l'eau réagira avec l'eau jouant le rôle d'acide.

## 4- Classement des acides et des bases selon le pKa

La force des acides et des bases se mesure respectivement à la valeur de leur constante d'acidité $K_a$ et de basicité $K_b$.

***Ainsi l'acide AH est d'autant plus fort, qu'il libère un proton, c'est-à-dire que sa constante d'acidité est grande, soit $pK_a$ faible,***
***voire $pK_a$ négatif pour un acide plus fort que l'eau.***

***Une base $A^-$ est d'autant plus forte qu'elle forme dans l'eau des ions hydroxydes $HO^-$, c'est-à-dire que sa constante de basicité est grande, soit $pK_b$ faible,***
***soit $pK_a$ supérieure à 14 pour une base plus forte que l'eau.***

***A noter*** que lorsque le $pK_a$ est faible (acide AH fort), d'après la relation qui lie les constantes d'acidité et de basicité, le $pK_b$ est grand (base $A^-$ faible).

***L'acide le plus fort existant dans l'eau est l'ion hydronium, $H_3O^+$***
***alors que la base la plus forte est l'ion hydroxyde, $HO^-$.***

Ainsi un acide plus fort que l'eau a nécessairement une valeur de $pK_a$ négative alors qu'une base plus forte que l'eau a nécessairement une valeur de $pK_b$ négative, c'est-à-dire une valeur de $pK_a$ pour l'acide conjugué supérieur à 14.

***On dit qu'il y a nivellement de la force des acides forts et des bases fortes par l'eau.***


Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 13 pages.