

Nous allons, dans ce chapitre appliquer les concepts d'équilibre chimique à l'étude des réactions acido-basiques. Les acides et les bases figurent parmi les substances les plus courantes dans la nature. :

- Les acides aminés sont à la base des protéines (macromolécules qui sont les briques élémentaires constitutives des organismes vivants).
- L'acidité des fleuves, des lacs, des océans est affectée par la dissolution d'acides ou de bases.
- Les fonctions vitales de notre organisme dépendant aussi de ce type de composés.
- Les acides et les bases sont aussi très présents dans l'alimentation, dans les médicaments, dans l'industrie chimique (engrais...).

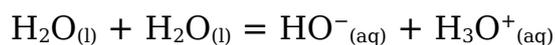
## **I. L'eau, solvant des réactions acido-basiques**

• Les réactions acido-basiques étudiées au lycée se déroulent toujours en solution aqueuse : il est donc nécessaire de s'intéresser plus particulièrement au comportement acido-basique du solvant, l'eau.

### **A. L'autoprotolyse de l'eau**

• Si on mesure, à 25°C, la conductivité d'une eau fraîchement distillée et avec le plus grand soin, le conductimètre indique une valeur non nulle :  $\sigma = 5,5 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

L'eau distillée conduit faiblement le courant électrique : elle contient des ions (les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les ions hydroxydes  $\text{HO}^-$ ) qui proviennent d'une réaction de l'eau... sur elle-même !



Il s'agit de la réaction **d'autoprotolyse** de l'eau ; **elle a lieu dans toute solution aqueuse**

Remarque : on peut montrer que dans de l'eau (à 25°C), il n'y a que  $3,6 \cdot 10^{-7} \%$  des molécules qui subissent une ionisation

### **B. Le produit ionique de l'eau**

• La constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée **produit ionique de l'eau** et notée  $K_e$ .

$$\text{On a : } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Cette relation est valable dans toute solution aqueuse à 25°C

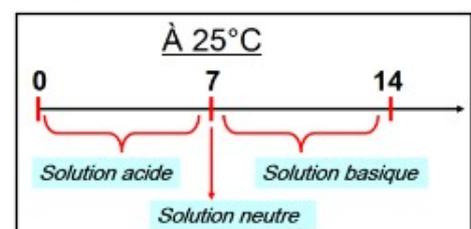
Exemple: Valeurs du produit ionique de l'eau selon la température

température	0°C	25°C	40°C	60°C	80°C
$K_e$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$

### **C L'échelle de pH**

Le pH est une grandeur (sans unité), qui dépend de la concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ou  $\text{HO}^-$  dans la solution). Il est défini par la relation :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

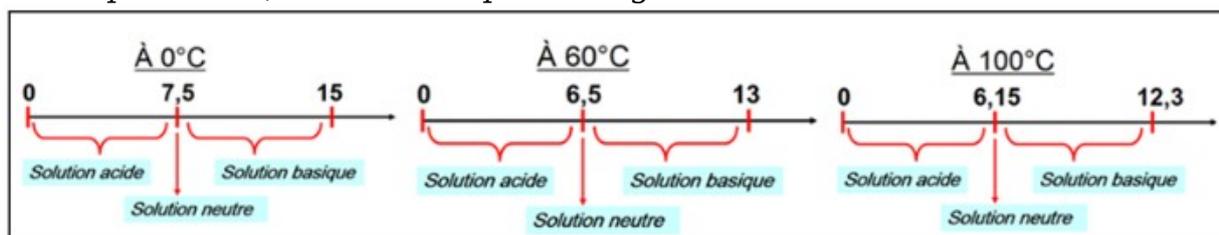
	Si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$	Si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$	Si $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$
	La solution est dite acide	La solution est dite neutre	La solution est dite basique
à 25°C	pH < 7	pH = 7	pH > 7



Toute solution aqueuse contient des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  venant de l'autoprotolyse de l'eau

Remarque : Les valeurs précédentes sont valables pour des solutions à 25°C. Pour d'autres températures, l'échelle de pH est légèrement différente :

## II.



## Acides et bases selon Bronsted

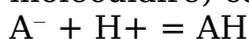
### A. Définitions

On appelle « acide au sens de Bronsted », noté AH, toute espèce chimique (ionique ou moléculaire) capable de donner un proton  $H^+$  au cours d'une réaction chimique :



Exemple :  $CH_3CO_2H = CH_3CO_2^- + H^+$

On appelle « base au sens de Bronsted », notée  $A^-$ , toute espèce chimique (ionique ou moléculaire) capable de capter un proton au cours d'une réaction chimique :



Exemple :  $CH_3CO_2^- + H^+ = CH_3CO_2H$

Remarque : Un proton n'existe jamais à l'état libre. Pour qu'un acide libère un proton, il faut la présence d'une base susceptible de capter le proton libéré et inversement.

### B. Les couples acide/base

Suivant les conditions expérimentales : AH se transforme en  $A^-$  ou  $A^-$  se transforme en AH

Exemple :  $CH_3CO_2H$  se transforme en  $CH_3CO_2^-$  ou  $CH_3CO_2^-$  se transforme en  $CH_3CO_2H$

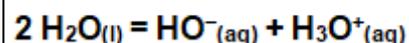
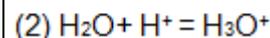
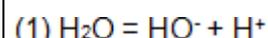
Ces deux espèces sont dites conjuguées et forment un couple acide base AH/ $A^-$

Exemple :  $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau peut s'interpréter comme étant une réaction au cours de laquelle les molécules d'eau s'échangent un proton  $H^+$

• Dans l'équation (1), la molécule d'eau cède un  $H^+$  :  
c'est un **acide au sens de Bronsted**

• Dans l'équation (2), la molécule d'eau gagne un  $H^+$  :  
c'est une **base au sens de Bronsted**



La molécule d'eau appartient à 2 couples acide/base :  $H_2O/HO^-$  et  $H_3O^+/H_2O$

### C. Les polyacides ou polybases

• Un polyacide a la propriété de pouvoir libérer plusieurs protons. La libération des protons se fait toujours de manière successive

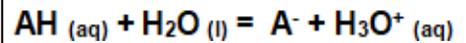
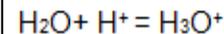
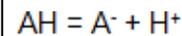
• Une polybase a la propriété de pouvoir capter plusieurs protons. La capture des protons se fait toujours de manière successive

### III. Forces des acides et des bases

#### A. Réaction d'un acide et d'une base avec l'eau

• Lorsque l'on introduit un acide AH dans de l'eau, il peut y avoir une réaction au cours de laquelle un échange de proton se fait entre l'acide AH et l'eau

**L'acide AH se dissocie partiellement en  $A^-$ .**



La quantité de AH présente en fin de réaction, à l'état d'équilibre est donc inférieure à la quantité de AH introduite initialement dans l'eau: on a  $[AH]_{final} < [AH]_{initial}$

Lorsque  $[AH]_{final} \rightarrow 0$ , la concentration de l'espèce acide non dissociée devient indétectable. On considère alors que la **réaction est totale**, et on dit que l'acide AH est un **acide fort**.

On écrit :  $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  (symbole de la simple flèche)

De même lorsque l'on introduit une base  $A^-$  dans de l'eau, il peut y avoir une réaction au cours de laquelle un échange de proton se fait entre la base  $A^-$  et l'eau

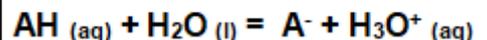
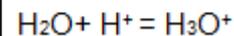
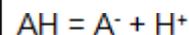
Lorsque  $[A^-]_{final} \approx 0$ , on considère que la réaction est totale, et on dit que la base  $A^-$  est une base forte.

On écrit alors  $A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow AH + HO^-_{(aq)}$  (symbole de la simple flèche)

#### B. Coefficient de dissociation d'un acide

• Étudions le cas d'un acide AH que l'on introduit dans de l'eau

À l'équilibre, il restera dans la solution l'espèce AH (un reste important si l'acide est faible, un reste ultra négligeable si l'acide est fort) et il se sera formé l'espèce  $A^-$  selon l'équation:



Notons :

$n_{AH(initial)}$  : la quantité de l'acide introduit initialement

$n_{AH(final)}$  : la quantité de l'acide présent à l'équilibre (état final de la réaction entre l'acide et l'eau) La quantité d'acide qui s'est dissociée est donc  $n_{AH(initial)} - n_{AH(final)}$

Le coefficient de dissociation de l'acide est donné par la formule:  $\alpha = \frac{n_{AH\ dissocié}}{n_{AH\ initial}}$

Dans le cas d'un acide fort la quantité d'acide AH non dissociée est indétectable :

$$n_{AH(final)} = 0$$

Plus un acide est fort, plus le coefficient de dissociation se rapproche de 1, ainsi  $C = [H_3O^+]$  donc  $pH = -\log C$

On considère que le coefficient de dissociation d'un acide fort est égal à 1

Dans le cas d'une base forte, la réaction avec l'est est  $A^- + H_2O \rightarrow AH + HO^-$

$C = [HO^-]$  donc  $pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(=14 + \log C)$

#### D. Coefficient de dissociation et dilution

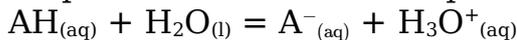
Tp-5 : coefficient de dissociation d'un acide

Lorsque la concentration d'un acide diminue (lors d'une dilution) le coefficient de dissociation augmente

## IV. Constante d'acidité d'un couple

### A. Définitions

L'équation de la réaction qui se produit entre l'acide AH d'un couple et l'eau s'écrit :



C'est un équilibre chimique, caractérisé par une constante d'équilibre.

La constante d'acidité d'un couple est la constante d'équilibre liée à la réaction entre

l'acide du couple et l'eau.  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

Comme toute constante d'équilibre, la constante d'acidité dépend uniquement de la température

On définit le pKa d'un couple par la relation  $\text{pKa} = -\log(K_a)$

### B. Les couples de l'eau

Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ :	$K_a = 1$	$\text{pKa} = 0$	(pour toutes températures)
Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	$K_a = K_e = 10^{-14}$	$\text{pKa} = 14$	(à 25°C)

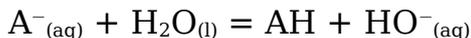
### C. Classement des couples acide/base

• Un acide est d'autant plus fort qu'il est capable de céder un proton ; sa réaction avec l'eau est fortement déplacée dans le sens direct :  $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow$  ;  $[\text{A}^-] \uparrow$  ;  $[\text{AH}] \downarrow$  , on a alors :  $K_a$  qui augmente

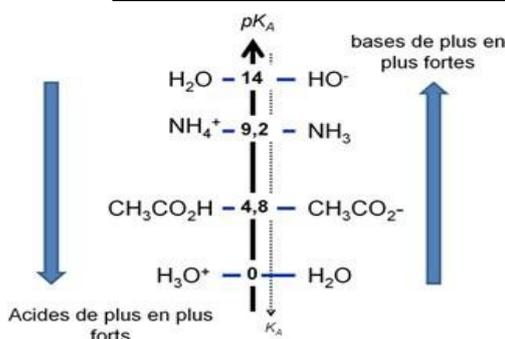
**Plus un acide est fort, plus le  $K_a$  du couple est grand et plus pKa est petit**

• Une base est d'autant plus forte qu'elle est capable de capter un proton ; sa réaction avec l'eau est fortement déplacée dans le sens direct :



**Plus une base est forte, plus le  $K_a$  du couple est petit et plus pKa est grand**

### D. Constante d'acidité et coefficient de dissociation



• Plus le  $K_a$  d'un acide augmente (plus son pka diminue), plus l'acide est fort, plus sa dissociation augmente

### E. Relation de Henderson-Hasselbalch

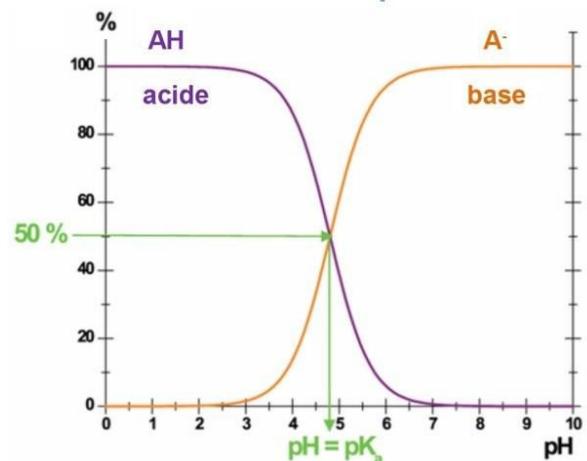
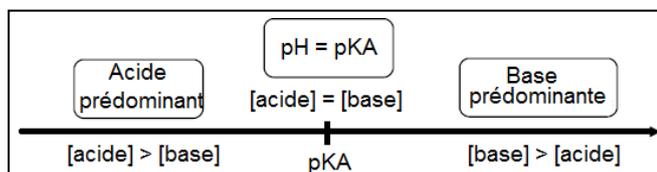
Reprenons l'expression de  $K_a$  :  $K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]}$

$$pK_a = -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]}\right) = -\log([H_3O^+]) - \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = pH - \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

$$\text{donc } pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) \quad (\text{relation de Henderson-Hasselbalch})$$

Lorsque $pH < pK_a$	Lorsque $pH = pK_a$	Lorsque $pH > pK_a$
$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) < \dots \rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} < \dots$	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = \dots \rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = \dots$	$\log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) > \dots \rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} > \dots$
$[A^-] \dots [AH]$	$[A^-] \dots [AH]$	$[A^-] \dots [AH]$
<b>Espèce prédominante entre AH et A<sup>-</sup> ??</b>		

On résume ces résultats dans un diagramme de prédominance ou dans un diagramme de distribution



### F. Les solutions tampons

On appelle solution tampon une solution dont le pH varie peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, et par dilution modérée.

Une solution tampon est constituée d'un mélange en proportions égales d'un acide faible et de sa base conjuguée

$$[A^-] = [AH] \rightarrow pH = pK_a + \log(1) = pK_a$$

Le pH d'une solution tampon est égal au pKa du couple acide/base constituant la solution

## **V. Réactions acido-basiques**

### **A. La réaction acide-Base**

Une réaction acido-basique est une réaction au cours de laquelle il y a un transfert de proton(s) entre l'acide d'un couple acide/base et la base d'un autre couple pour former les espèces conjuguées

exemple :  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$

### **B. Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique**

Soit la réaction acido-basique d'équation :  $\text{Acide1} + \text{Base2} \rightarrow \text{Base1} + \text{Acide2}$

Soient : -  $K_{a1}$  la constante d'acidité du couple Acide 1/Base 1

-  $K_{a2}$  la constante d'acidité du couple Acide 2/Base 2

La constante d'équilibre de la réaction s'écrit  $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$

Si  $K > 1000$  : la réaction peut être considérée comme étant totale

Si  $K < 0,001$  : la réaction n'a pratiquement pas lieu ; la réaction inverse, elle, serait quasi totale

Si  $0,001 < K < 1000$  : la réaction conduit à un équilibre chimique. Les 4 espèces chimiques sont présentes. Les deux réactifs ne disparaissent que partiellement

### **C. Sens d'évolution**

Comme vu dans la séquence 1 :

Lors d'une transformation chimique spontanée, le système évolue vers un état d'équilibre.

Le quotient de la réaction varie de  $Q_{r(i)}$  à  $Q_{r(\text{eq})} = K$

- Si  $Q_r(i) < K$  : le système chimique évolue dans le sens direct de l'équation

- Si  $Q_r(i) > K$  : le système chimique évolue dans le sens indirect de l'équation

- Si  $Q_r(i) = K$  : le système chimique n'évolue plus (au niveau macroscopique) ; il a atteint son état d'équilibre