

# Transformations acido-basiques

L'étude des transformations acido-basiques est motivée par l'importance du pH dans les processus industriels (métallurgie, etc.), biologiques (sang, acides aminés, etc.), ou encore environnementaux (pluies acides, etc.).

**Historique :** L'acidité est une notion très ancienne, énoncée déjà dans l'Antiquité (acide vient du latin « acetum » = vinaigre), et la synthèse de certains acides était connue au Moyen Âge. Beaucoup de théories ont été énoncées pour la décrire :

- ▷ au Moyen Âge, un acide était vu comme formé de particules pointues qui piquent la langue ;
- ▷ au XVIII<sup>e</sup> siècle, Lavoisier définissait un acide comme une espèce contenant de l'oxygène ;
- ▷ à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, Arrhénius appelait acide une espèce pouvant céder des protons H<sup>+</sup>, et base une espèce pouvant céder des ions HO<sup>-</sup>.
- ▷ la théorie moderne de l'acido-basicité a été formulée en 1923 par Brønsted (chimiste danois) et Lowry (anglais), elle est plus générale que celle d'Arrhénius, qui se retrouve dans le cas des transformations en solution aqueuse.

## Remarques importantes :

- ▷ les transformations acido-basiques sont toujours (très) rapides, ce qui justifie de ne pas s'intéresser à leur cinétique ;
- ▷ nous ne considérerons dans ce cours que des transformations dont tous les réactifs et produits sont en solution, c'est-à-dire qu'ils ne disparaissent jamais complètement.

↪ on n'étudie que l'état final des transformations, qui est toujours un état d'équilibre chimique.

Comme toutes les espèces sont en solution aqueuse, l'état physique (aq) est toujours sous-entendu dans ce contexte.

## I - Autoprotolyse de l'eau et définition du pH

### I.1 - Produit ionique de l'eau

On appelle **autoprotolyse de l'eau** la transformation d'équation bilan



L'autoprotolyse une transformation spontanée : de l'eau parfaitement pure n'existe pas, il y a toujours au moins un peu d'ions HO<sup>-</sup> et d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Nom des ions (à connaître) :

Espace 1

On appelle **produit ionique de l'eau**, noté  $K_e$ , la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse.

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

Sa valeur ne dépend que de la température et est égale à  $1,0 \cdot 10^{-14}$  à 25 °C.

On note souvent  $pK_e = -\log K_e = 14$  à 25 °C.

**Remarque :** Le produit ionique de l'eau est une constante d'équilibre, il est donc logique que sa valeur dépende de la température et seulement d'elle. Ces variations peuvent être non négligeables : à 37 °C,  $pK_e = 1,9 \cdot 10^{-14}$  et à 100 °C,  $pK_e = 3,7 \cdot 10^{-13}$ .

**Conséquence importante :** l'équilibre chimique est toujours atteint, donc

Espace 2

## I.2 - Rappels sur le pH

Espace 3

Le pH se mesure à l'aide d'un pH-mètre, dont la mesure est généralement fiable à un chiffre après la virgule mais rarement plus.

Espace 4

### Exercice C1 : Acidité d'une solution et valeur du pH

Déterminer le pH d'une solution neutre. En déduire une inégalité sur le pH d'une solution acide.

- **Solution neutre :**

Espace 5

À 25 °C, le pH neutre est égal à 7.

| **Remarque :** Ce n'est le cas qu'à 25 °C : par exemple, à 37 °C, le pH de neutralité n'est plus que 6,8.

- **Solution acide :**

Espace 6

## II - Couple acide-base

### II.1 - Définitions de Brønsted

On appelle **acide** une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs protons  $H^+$ .

On appelle **base** une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs protons.

Deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par échange de protons forment un **couple acide-base**, on dit qu'elles sont **conjuguées** l'une avec l'autre.

On utilise souvent la notation générique  $AH/A^-$ , qui est très pratique ... mais potentiellement un peu piégeuse : une base n'est pas forcément chargée, et il existe également des bases chargées positivement.

On le traduit formellement par l'écriture d'une **demi-équation acido-basique**  $AH = A^- + H^+$ . Comme en oxydoréduction, une demi-équation acido-basique est une écriture symbolique du couple, elle ne traduit pas une transformation chimique réelle.

**Exemples :** les noms et formules chimiques de ces espèces sont à connaître.

▷ Acide éthanoïque (acétique) et ion éthanoate (acétate) :  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ .

Espace 7

▷ Ion ammonium et ammoniac :  $NH_4^+/NH_3$ .

Il existe également des **polyacides** ou **polybases**, qui peuvent échanger plusieurs protons et forment plusieurs couples successifs.

**Exemples :** les noms et formules sont à connaître.

▷ L'acide phosphorique  $H_3PO_4$  est un triacide ;

▷ L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est un diacide ;

▷ L'ion carbonate  $CO_3^{2-}$  est une dibase, dont les couples successifs sont  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  (ion hydrogénéocarbonate) et  $H_2CO_3/HCO_3^-$  (ion dihydrogénéocarbonate).

Enfin, on appelle **ampholyte** ou **amphotère** une espèce susceptible à la fois de capter et céder un proton. Il agit donc comme la base d'un couple et l'acide d'un autre couple.

**Exemples :** les noms et formules sont à connaître.

▷ L'ampholyte le plus important est bien sûr l'eau, impliquée dans les couples  $H_3O^+/H_2O$  ;

▷ D'autres ampholytes se rencontrent parmi les séries des diacides, comme par exemple  $HCO_3^-$  ou  $H_2PO_4^-$ .

### II.2 - Force des acides et des bases

#### a) Acide fort et acide faible

Espace 8

On dit parfois qu'un acide fort est « totalement dissocié ». La base conjuguée d'un acide fort est dite **indifférente** : comme l'acide ne peut pas exister, elle est inerte dans l'eau, c'est-à-dire que ses propriétés basiques sont masquées.

Ainsi, si on met un acide fort dans l'eau il réagit de façon quasi-totale. Comme l'eau (le solvant) est évidemment en large excès, l'acide fort en question est le réactif limitant, qui disparaît presque complètement.

↔

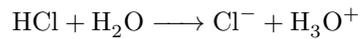
Espace 9

Par extension :

Un acide est dit d'autant plus fort qu'il est dissocié dans l'eau.

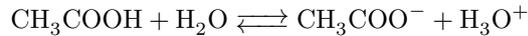
**Exemples :**

L'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  (nom et formule à connaître) est fort dans l'eau. Cela signifie que la transformation



est quasi-totale, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre  $K_a \gg 1$ .

En revanche, l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est faible. Cela signifie que la transformation



atteint un état d'équilibre peu déplacé, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre  $K_a < 1$ .

**b) Base forte et base faible**

La définition est symétrique de celle de l'acide.

Une base est dite **forte** si elle se transforme en son acide conjugué de façon quasi-totale lorsqu'elle est placée dans l'eau.  
Réciproquement, une base est dite **faible** si la transformation est limitée.

Une base forte est parfois dite « totalement protonée » dans l'eau. L'acide conjugué est dit **indifférent**. Comme les acides forts, les bases fortes ne peuvent exister qu'à l'état de traces dans l'eau.

Par extension :

Une base est dite d'autant plus forte qu'elle est protonée dans l'eau.

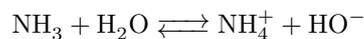
**Exemples :**

L'ion éthanolate  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  (nom PAS à connaître ☺) est une base forte dans l'eau. Cela signifie que la transformation



est quasi-totale, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre  $K_b \gg 1$ .

En revanche, l'ammoniac est une base faible dans l'eau. Cela signifie que la transformation



atteint un état d'équilibre peu déplacé, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre  $K_b < 1$ .

**c) Effet nivelant du solvant**

L'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau en quantité macroscopique est  $\text{H}_3\text{O}^+$  : si on met un acide plus fort dans l'eau, il réagit avec l'eau de façon quasi-totale pour former  $\text{H}_3\text{O}^+$ . De même, la base la plus forte pouvant exister dans l'eau est  $\text{HO}^-$ .

↔

Espace 10

En corrolaire, deux acides forts se comportent exactement de la même façon dans l'eau et il n'est pas possible de les distinguer sur le plan acido-basique. On parle **d'effet nivelant** du solvant, du verbe niveler qui signifie « mettre au même niveau ».

## II.3 - Constante d'acidité

### a) Définition

Espace 11

Le lien entre  $K_a$  et  $pK_a$  s'utilise dans les deux sens. Il faut donc l'apprendre dans les deux sens ... !

Les  $pK_a$  se déterminent expérimentalement par des expériences de type dosage (cf. TP « Mesure d'une constante d'acidité ») et sont tabulés. En pratique, ils seront la plupart du temps donnés.

**Exemple :** Pour le couple acide acétique / ion acétate, on a à  $25^\circ\text{C}$   $pK_a = 4,7$  soit  $K_a = 10^{-4,7} = 2,0 \cdot 10^{-5} < 1$ .

**Relation de Henderson :** La constante d'acidité permet de déduire les proportions relatives de l'acide et de la base d'un couple connaissant le pH.

Espace 12

### Relation de Henderson :

Espace 13

### b) Lien entre constante d'acidité et force de l'acide et de la base du couple

Compte tenu de la définition, on constate que la dissociation d'un acide dans l'eau est d'autant plus favorisée que la constante d'acidité du couple est élevée :

Espace 14

Réciproquement, raisonnons en termes de basicité. La transformation de la base dans l'eau a pour équation bilan

Espace 15

et admet donc pour constante d'équilibre

Espace 16

Espace 17

On a défini une base forte par  $K_b \gg 1$ , on voit ici que cette condition donne  $K_a \ll K_e$  soit  $pK_a > pK_e = 14$ .

**Remarque :** La relation  $K_b = K_e/K_a$  montre que  $K_a$  est suffisant pour caractériser le comportement de la base dans l'eau. En d'autres termes, comme  $K_a$  et  $K_b$  ne sont pas indépendants l'un de l'autre, alors connaître  $K_b$  n'est pas nécessaire.

Par ailleurs, les calculs de ce paragraphe permettent également de constater que

Plus la base d'un couple est faible, plus l'acide est fort, et réciproquement.

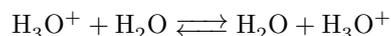
Cela est cohérent avec le fait que les acides forts soient conjugués aux bases indifférentes et réciproquement.

### c) Échelle d'acidité

L'échelle d'acidité, aussi appelée **axe des  $pK_a$** , est une représentation graphique qui permet de comparer entre eux les différents couples acide-base. Elle est utile pour prévoir les transformations chimiques pouvant avoir lieu dans l'eau.

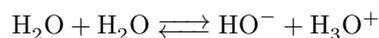
L'échelle des  $pK_a$  est bornée en raison de l'effet nivelant du solvant.

▷ l'acide le plus fort est  $H_3O^+$ , qui intervient dans le couple  $H_3O^+/H_2O$  :



Espace 18

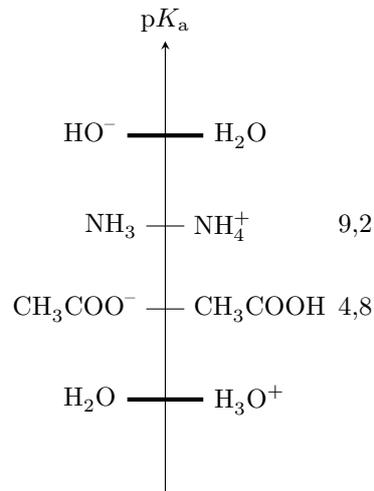
▷ réciproquement, la base la plus forte est  $HO^-$ , qui intervient dans le couple  $H_2O/HO^-$  :



Espace 19

Espace 20

L'échelle d'acidité est représentée figure 1. Elle est souvent tracée à la verticale. Par habitude, on représente les bases **côté gauche** et les acides **côté droit**. Plus un couple est haut placé sur l'échelle d'acidité, plus son acide est faible et plus sa base est forte.



**Figure 1 – Échelle d'acidité.** Deux exemples de couples ont été indiqués.

## II.4 - Distribution des espèces en fonction du pH

### a) Diagramme de prédominance

Le pH est une quantité mesurable facilement, 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.

Espace 21



Espace 22

Le **diagramme de prédominance** est une représentation graphique de ces résultats.

Espace 23

💣💣💣 **Attention !** Ne pas confondre un diagramme de prédominance (axe gradué en pH, un seul couple) et l'échelle d'acidité (axe gradué en  $pK_a$ , plusieurs couples). Pour limiter les confusions, il est d'usage de représenter les diagrammes de prédominance à l'horizontale.

**Remarque :** Dans le cas d'un polyacide, les domaines de prédominance sont tout simplement séparés par les  $pK_a$  successifs.

**b) Diagramme de distribution**

De façon un peu plus précise, on peut tracer des diagrammes de distribution qui représentent la proportion des différentes espèces en fonction du pH. Le tracé des diagrammes de distribution n'est pas un objectif du programme, par contre il faut savoir les lire, c'est-à-dire identifier l'espèce prédominante en fonction du pH et retrouver le  $pK_a$  du couple.

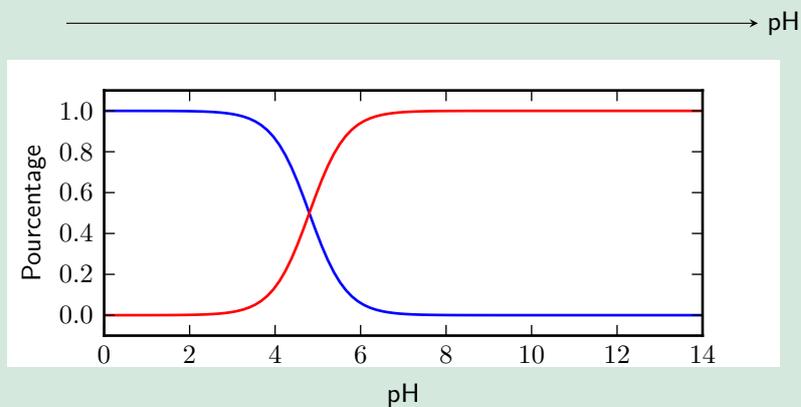
Méthode pour retrouver le  $pK_a$  du couple :

Espace 24

**Exercice C2 : Diagrammes de distribution et de prédominance**

À partir des diagrammes de distribution, construire le diagramme de prédominance et en déduire les  $pK_a$  des couples impliqués.

**Exemple 1 :** couple de l'acide acétique.



**Exemple 2 :** couples du diacide sulfureux  $H_2S$ .

