

## Réactions acido-basiques

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 25 mai 2020

*Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.*

**Mots-clés** : réactions acido-basiques, constante d'acidité, diagramme de prédominance, méthode de la réaction prépondérante, loi de dilution d'Ostwald, solution tampon, pouvoir tampon.

**Niveau** : PCSI

**Pré-requis** :

- Réactions acido-basiques (couples acido-basiques, force d'un acide ou d'une base) [TS]
- Description d'un système et évolution vers un état final (avancement, constante d'équilibre, activité, réaction quantitative) [PCSI]
- Réactions d'oxydoréduction (équation-bilan, dismutation) [PCSI]

**Bibliographie** :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : \* ]
- Burrows, *Chimie*<sup>3</sup> [Niveau : \* ]
- Cours sur les solutions tampons, univ. le Mans [Niveau : \*\* ]

## Plan proposé

<b>I - Thermodynamique des réactions acido-basiques</b>	<b>1</b>
A/ Constantes d'équilibre et potentiel hydrogène . . . . .	1
B/ Diagrammes de prédominance . . . . .	2
<b>II - Détermination d'un état final</b>	<b>3</b>
A/ S'il n'existe qu'un seul couple acido-basique en solution aqueuse . . . . .	3
B/ S'il existe au moins deux couples acido-basiques dans le milieu réactionnel	5
<b>III - Les solutions tampons</b>	<b>6</b>
A/ Pouvoir tampon . . . . .	6
B/ pH sanguin . . . . .	7

## Introduction pédagogique

La chimie des solutions est une séquence-phare dans le programme de PCSI puisqu'elle sera régulièrement utilisée dans le cursus des étudiants, notamment en travaux pratiques. On peut alors commencer cette séquence par les réactions d'oxydoréduction puis les réactions acido-basiques car elles sont familières pour les élèves : un certain nombre d'outils ont déjà été présentés en classes de 1S et TS.

Ce cours ne vise à présenter que la thermodynamique des réactions acido-basiques. Il sera suivi d'un cours spécifique aux méthodes de titrages reposant sur des réactions acido-basiques.

### Difficultés :

- méthode de la réaction prépondérante ;
- définition du pouvoir tampon.

**Exemples de TD :** détermination du pH d'une solution finale ou de la concentration d'une espèce.

**Exemples de TP :** titrages pH-métriques ou colorimétriques, permettant de déterminer une concentration ou un  $pK_a$ .

## Introduction

Le contrôle du pH d'une solution aqueuse a une importance dans un certain nombre de situations quotidiennes. Il est ainsi fondamental de vérifier que le pH de l'eau sortant d'une station d'épuration est neutre. Plus encore, le pH sanguin doit être contrôlé *in vivo* car de faibles variations peuvent entraîner de graves problèmes de santé.

Les réactions acido-basiques peuvent également avoir un intérêt en chimie, par exemple dans l'extraction des métaux pour éliminer des impuretés. C'est ce que l'on verra dans le cours sur les réactions de précipitation.

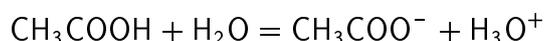
**Objectifs** – Prévoir l'état final d'un système chimique siège de réactions acido-basiques à l'aide de diagrammes ou de la méthode de la réaction prépondérante. Connaître le rôle des solutions tampons.

## I - Thermodynamique des réactions acido-basiques

### A/ Constantes d'équilibre et potentiel hydrogène

**Définition** – **Constante d'acidité**  $K_a$  : constante associée à l'équilibre acido-basique entre un acide faible et l'eau.

*Exemple* : Si l'on considère le couple acido-basique  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , on définit la constante d'acidité pour l'équilibre :



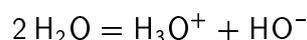
On en déduit l'expression de la constante d'acidité de ce couple :

$$K_a = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-)a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (1)$$

On peut définir de manière analogue la constante de basicité :

**Définition – Constante de basicité  $K_b$**  : constante associée à l'équilibre acido-basique entre une base faible et l'eau.

Il existe un cas particulier de constantes d'acidité et de basicité : celles associées aux couples de l'eau. On définit l'**autoprotolyse de l'eau** comme l'équilibre suivant :



**Définition – Produit ionique de l'eau  $K_e$**  : constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau. Elle vaut  $10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Il reste à définir le **potentiel hydrogène**, présenté aux élèves dès le lycée :

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (2)$$

On ne considère que des solutions aqueuses diluées donc on peut supposer que l'activité des ions oxonium est égale à leur concentration.

Etant donné l'autoprotolyse de l'eau, on comprend que le pH d'une solution aqueuse est nécessairement **compris entre 0 et 14**.

**Remarque –** De manière générale, on définit l'opérateur  $p = -\log$ .

## B/ Diagrammes de prédominance

Les espèces d'un même couple acido-basique ne sont pas majoritaires pour les mêmes valeurs de pH. Pour le déterminer, on peut réécrire la définition de la constante d'acidité en prenant son logarithme.

*Exemple :* On considère de nouveau le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (3)$$

$$\Leftrightarrow \log K_a = \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = \log[\text{CH}_3\text{COO}^-] + \log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (4)$$

On en déduit une relation entre la constante d'acidité et le pH à l'aide de l'équation 2 :

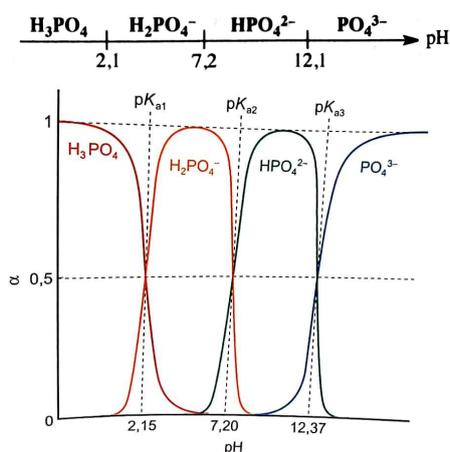
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) \quad (5)$$

On voit ainsi que si  $\text{pH} = \text{p}K_a + 3$ , le rapport entre les concentrations des deux espèces du couples vaut :

$$\log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 3 \Leftrightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^3 \quad (6)$$

La concentration de l'acide est alors négligeable devant celle de la base.

On utilise donc un **diagramme de prédominance** pour déterminer quelle espèce est majoritaire au pH considéré. Pour cela, on le gradue en pH et on note les  $\text{p}K_a$  des couples présents. Pour des pH inférieurs au  $\text{p}K_a$ , l'acide du couple de prédomine. C'est l'inverse si le pH est supérieur au  $\text{p}K_a$ .



**Figure 1** – Diagrammes de prédominance pour les couples acido-basiques dérivés de l'acide phosphorique (**Sources** : Fosset (p. 737) en haut, *Chimie*<sup>3</sup> (p. 293) en bas).  $\alpha$  représente la proportion de chaque espèce par rapport aux autres.

## II - Détermination d'un état final

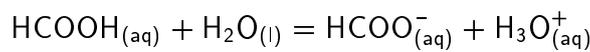
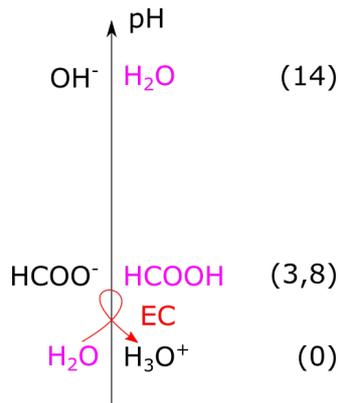
### A/ S'il n'existe qu'un seul couple acido-basique en solution aqueuse

| **Source** – Fosset, exercice 12.2 (p. 788).

On réalise une solution d'acide formique  $\text{HCO}_2\text{H}$  de concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$  et de volume  $V$ .

⇒ Quelle est le pH de la solution à l'état final ?

Si l'on trace un axe gradué en pH représentant les  $\text{p}K_a$  des différentes espèces présentes, on peut déterminer qu'il y a un **équilibre de contrôle** (EC) entre l'acide formique et l'eau. En effet, la constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K_a = 10^{-3,8}$ . On ne considère que cette réaction car elle correspond à l'équilibre de plus grande constante et cette dernière est inférieure à 1.



L'état final correspond à l'équilibre acido-basique. On dresse alors un tableau d'avancement :

	$\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Etat initial	$c_0V$	$\infty$	0	0
Etat final	$c_0V - \xi$	$\infty$	$\xi$	$\xi$

La constante d'équilibre s'exprime donc à l'état final :

$$K_a = \frac{\xi^2}{c_0V - \xi} \simeq \frac{\xi^2}{c_0V} \quad (7)$$

On peut faire l'hypothèse que l'on forme très peu d'ions  $\text{HCOO}^-$  car la constante d'équilibre est très faible.

On peut alors en déduire une expression du pH :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{\xi}{V}\right) = -\log(\sqrt{K_a c_0}) = 2,4 \quad (8)$$

Pour confirmer le résultat, on vérifie que l'hypothèse qu'on a faite est juste :

$$\frac{\xi}{V} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \ll c_0 = 0,1 \text{ mol/L}.$$

On pourrait réécrire la constante d'équilibre à l'aide du coefficient de dissociation  $\alpha$  tel que  $c_0 - \frac{\xi}{V} = c_0(1 - \alpha)$  :

$$K_a = \alpha^2 c_0 \quad (9)$$

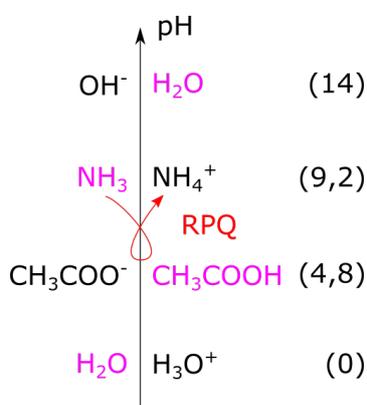
On voit alors que le coefficient de dissociation est d'autant plus grand que la concentration de l'acide faible est faible, c'est-à-dire que plus l'acide faible est dilué. Ce résultat est appelé **loi de dilution d'Ostwald**.

## B/ S'il existe au moins deux couples acido-basiques dans le milieu réactionnel

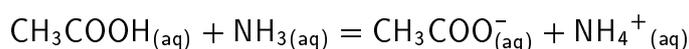
Pour déterminer l'état final d'un système chimique siège de plusieurs réactions acido-basiques, on peut utiliser un algorithme. Préalablement à cela, on classe les espèces sur un axe gradué en pH. L'objectif est de déterminer l'équilibre de plus grande constante qui puisse avoir lieu.

**Exemple** – Détermination du pH d'un mélange d'une solution d'acide acétique à  $c_1 = 0,2$  mol/L et d'une solution d'ammoniac à  $c_2 = 0,1$  mol/L (**Source** : Fosset, exercice 12.6 (p. 742)).

La première chose à faire est de placer les couples sur un axe gradué en pH et de noter dans une certaine couleur (ici en rose) les espèces présentes en solution :



La réaction de plus grande constante d'équilibre est celle entre l'ammoniac et l'acide acétique :

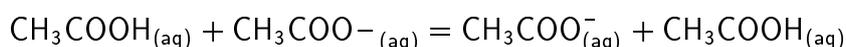


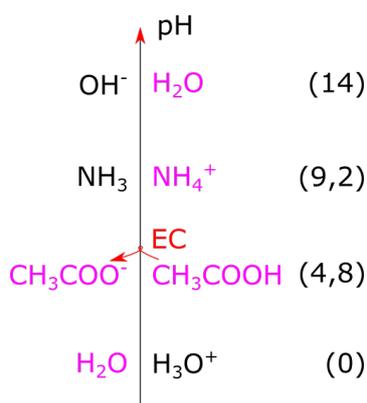
Cette constante vaut  $K_1 = 10^{4,4} \gg 1$ . On parle donc de **réaction prépondérante quantitative** (RPQ). Elle conduit à la consommation de tout l'ammoniac, puisqu'il s'agit du réactif limitant. On dresse alors un premier tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$
Etat initial	$c_1V$	$c_2V$	0	0
Etat final	$c_1V - c_2V$	$\epsilon$	$c_2V$	$c_2V$

On trace alors un second axe en pH puisque ce ne sont plus les mêmes espèces présentes dans la solution.

La réaction de plus grande constante d'équilibre est celle entre l'acide acétique et sa base conjuguée :





Cette constante vaut  $K_2 = 1$ . On se retrouve de nouveau devant un équilibre de contrôle. Comme il ne modifie pas les concentrations des espèces en présence, on en déduit les concentrations des espèces à l'état final :

- $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = c_1 - c_2 = 0,1 \text{ mol/L}$  ;
- $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = c_2 = 0,1 \text{ mol/L}$  ;
- $[\text{NH}_4^+]_f = c_2 = 0,1 \text{ mol/L}$  ;
- $[\text{NH}_3]_f = \epsilon = 4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ . L'hypothèse que cette concentration est négligeable est bien vérifiée. (Cette concentration a été calculée à partir de l'expression de la constante d'équilibre.)

### III - Les solutions tampons

#### A/ Pouvoir tampon

**Définition – Solution tampon** : solution dont le pH ne varie pas lorsqu'elle est diluée ou par ajout de petites quantités de base ou d'acide.

Les solutions tampons sont classiquement préparées comme un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée et le pH de ces solutions est proche du  $pK_a$  du couple.

Une solution tampon est caractérisée par son pouvoir tampon :

**Définition – Pouvoir tampon** : concentration d'acide fort ou de base forte à ajouter pour observer une variation de pH d'une unité.

$$\beta = \left| \frac{dc}{dpH} \right| \quad (10)$$

avec  $c$  la concentration en acide fort ou en base forte ajouté(e).

La solution est un excellent milieu tampon si son pouvoir tampon est grand.

**Animation –** Choix d'une solution tampon (**Source** : univ. le Mans).

## B/ pH sanguin

Le sang est un excellent milieu tampon. En effet, le pH de celui-ci doit absolument être compris entre 7,0 et 7,8 au risque de tuer l'organisme.

Il repose sur l'utilisation de plusieurs systèmes tampon : le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  (le plus rapide et le plus prépondérant), le couple de l'hémoglobine  $\text{HbHO}_2/\text{HbO}_2^-$  et le couple  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ .

Focalisons-nous sur le système  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ . La valeur normale du rapport  $\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$  est 20. La concentration en ion  $\text{HCO}_3^-$  est régulée par les reins. Celle en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est régulée par la respiration puisqu'il s'agit de la forme hydratée du dioxyde de carbone.

Ainsi, si l'on respire plus vite (hyperventillation) conduit à une plus faible concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  : on dégage plus de dioxyde de carbone, ce qui conduit à une augmentation du pH sanguin. On parle d'alcalose respiratoire. C'est l'inverse en cas d'hypoventilation et on parle d'acidose respiratoire.

## Conclusion

Pour déterminer l'état final d'un système chimique siège de réaction acido-basique, on utilise la méthode de la réaction prépondérante. Pour cela, on peut s'aider de diagrammes de prépondérance et appliquer un algorithme jusqu'à obtenir un équilibre de contrôle.

Les solutions tampons sont des outils très pratiques en chimie expérimentales puisque leur pH est très stable. On en utilise par exemple pour étalonner un pH-mètre.

Par la suite, on s'intéressera aux titrages acido-basiques qui permettent de remonter à la concentration d'une espèce possédant des propriétés acido-basiques ou au  $pK_a$  d'un couple.