

Application de la loi d'action de masse  
aux réactions acide-base

Les objectifs spécifiques :

- ❖ Appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre ionique de l'eau et aux réactions acide-base d'une manière générale.
- ❖ Classer les acides et les bases en fonction de leur constante d'acidité  $K_a$  ou de basicité  $K_b$ .
- ❖ Etablir pour un couple acide-base la relation :  $K_a \cdot K_b = K_e$
- ❖ Utiliser le couple de référence  $H_3O^+ / H_2O$  pour comparer les forces des couples acide-base entre eux.

Contenu :

I) Equilibre acide-base

II) Classification des acides et des bases

1. Acide fort, acide faible, base forte et base faible.
2. Choix d'un couple de référence.

**I]- Rappels et définitions:**

Selon Bronsted :

- **Un acide** : un acide est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant céder un ou plusieurs protons :  $AH \longrightarrow A^- + H^+$   
 $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$   
 $CH_3CO_2H \rightarrow H^+ + CH_3CO_2^-$   
 $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
- **Une base** : une base est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant capter un ou plusieurs protons :  $B + H^+ \longrightarrow BH^+$   
 $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$   
 $SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_4^-$   
 $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$
- **Réaction acide base** : est une réaction au cours de laquelle il ya un transfert d'ion  $H^+$  entre la forme acide d'un couple et la forme basique de l'autre couple.
- On considère les deux couples : **acide1/base1** et **acide2/base2**  
 $Acide1 + base2 \rightleftharpoons acide2 + base1$ 
  - Soit la réaction acide - base :  $AH + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$
  - Cette réaction met en jeu les deux couples acide / base sont :  
 $AH / A^-$  et  $BH^+ / B$

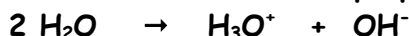
Exemples :

- Réaction entre  $HCl$  et  $NH_3$  : les couples mis en jeu sont  $HCl/Cl^-$  et  $NH_4^+/NH_3$   
 $HCl + NH_3 \rightleftharpoons Cl^- + NH_4^+$
- Réaction entre  $HF$  et  $CO_3^{2-}$  : les couples mis en jeu sont  $HF/F^-$  et  $HCO_3^- / CO_3^{2-}$   
 $HF + CO_3^{2-} \rightleftharpoons F^- + HCO_3^-$

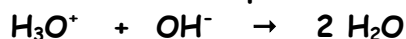
## II]- Application de la loi d'action de masse aux réactions acide-base :

### 1°/ Cas de l'ionisation propre de l'eau :

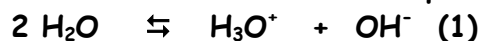
❖ L'équation de la réaction d'ionisation propre de l'eau :



❖ Cette réaction est limitée par la réaction inverse :



❖ Les deux réactions conduisent à un équilibre chimique :



❖ La fonction usuelle des concentrations s'écrit :  $\pi = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

⇒ A 25 °C et à l'équilibre chimique :

$$\pi_{\text{éq}} = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{OH}^-]_{\text{éq}} = 10^{-14}$$

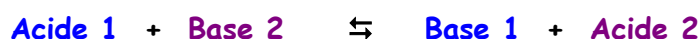
$K_e$  est appelé le produit ionique de l'eau dont la valeur qui ne dépend que de la température.

**Remarque :**  $K_e$  est très faible la réaction directe est très limitée (les molarités  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-]$  sont très faibles. ⇒ Ce qui explique la faible conductibilité électrique de l'eau pure)

par contre la réaction inverse est pratiquement totale car  $K_e' = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$  à 25°C.

### 2°/ cas des réactions acide-base :

❖ Considérons la réaction acide-base suivante :



❖ La fonction des concentrations s'écrit :  $\pi = \frac{[\text{Acide 2}][\text{Base 1}]}{[\text{Acide 1}][\text{Base 2}]}$

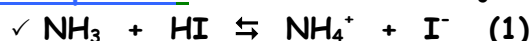
❖ Loi d'action de masse s'écrit :

$$\pi_{\text{éq.dy}} = K = \frac{[\text{Acide 2}][\text{Base 1}]}{[\text{Acide 1}][\text{Base 2}]}$$

#### Ce qu'il faut retenir :

- ❖ Si  $K$  est très grande ( $K > 10^4$ ) la réaction directe est pratiquement totale, alors que la réaction inverse ne se produit pratiquement pas. ( $\text{Acide 1} + \text{Base 2} \rightarrow \text{Base 1} + \text{Acide 2}$ ).  
(Voir exemple 1)
- ❖ Si  $K$  est très faible ( $K < 10^4$ ) la réaction inverse est pratiquement totale, alors que la réaction directe ne se produit pratiquement pas. ( $\text{Acide 1} + \text{Base 2} \leftarrow \text{Base 1} + \text{Acide 2}$ )  
(Voir exemple 2)
- ❖ Si  $K$  est de valeur intermédiaire la réaction est limitée et conduit à un état d'équilibre.  
(Voir exemple 3)

#### Exemple n°1 : réaction entre $\text{NH}_3$ et $\text{HI}$

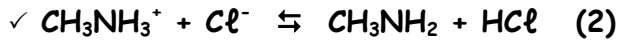


$$\pi_{\text{éq.dy}} = K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3][\text{HI}]} = 2 \cdot 10^{19} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

⇒  $K$  est très grande ( $K > 10^4$ ): la réaction directe (+ 1) est pratiquement totale ( $\tau_f \approx 1$ ).



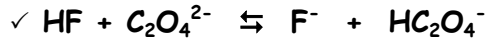
### Exemple n°2 : réaction entre $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ et $\text{Cl}^-$



$$\pi_{\text{éq.dy}} = K = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{HCl}]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{Cl}^-]} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

⇒ K est très faible ( $K < 10^{-4}$ ): la réaction inverse (- 2) est pratiquement totale ( $\tau_f \lll 1$ ).

### Exemple n°3 :



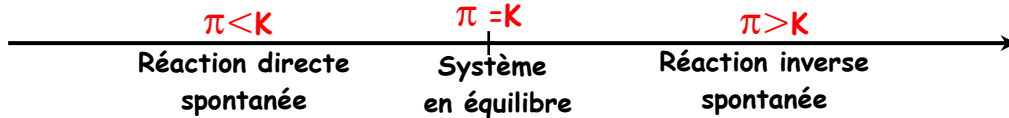
$$\pi_{\text{éq.dy}} = K = \frac{[\text{F}^-][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{HF}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = 10$$

⇒ K est moyenne : la réaction directe est limitée.

### III]- Condition d'évolution spontanée:

Pour prévoir le sens d'évolution spontané, il comparer  $\pi$  à K :

- ❖ Si  $\pi < K$  : la réaction directe se produit spontanément.
- ❖ Si  $\pi > K$  : la réaction inverse se produit spontanément.
- ❖ Si  $\pi = K$  : le système est en équilibre dynamique.



### IV]- Force des acides et des bases selon la valeur de K:

- Soit la réaction : Acide1 + Base2  $\rightleftharpoons$  Base1 + Acide2 mettant en jeu les couples acide/base :(Acide1/ Base1) et (Acide2/ Base2), et de constante d'équilibre

$$K = \frac{[\text{base1}]_{\text{eq}}[\text{acide2}]_{\text{eq}}}{[\text{acide1}]_{\text{eq}}[\text{base2}]_{\text{eq}}}$$

- Si  $K > 1$  : à l'équilibre le système est déplacé dans le direct ⇒ l'acide1 est plus fort que l'acide2 et la base2 est plus forte que la base1.
- Si  $K < 1$  : à l'équilibre le système est déplacé dans le inverse ⇒ l'acide2 est plus fort que l'acide1 ; la base1 est plus forte que la base2.
- Si  $K \approx 1$  : l'acide1 et l'acide2 ont des forces voisines et la base1 et la base2 ont des forces voisines.

⇒ Donc, à l'acide le plus fort correspond la base conjuguée la plus faible.

### V]- Classification des acides et des bases:

#### 1°/ couple de référence :

Pour comparer les forces des couples acides/base entre eux , il est commode de les comparer à un mêmes couple pris comme référence tel que  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ .

#### 2°/ Les constantes d'acidités $K_a$ et $pK_a$ :

##### a- Définition :

Soit la réaction d'un acide AH avec l'eau :  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

Cette réaction met en jeu les deux couples  $\text{AH}/\text{A}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ .

La constante d'équilibre usuelle de cette réaction particulière est appelée Constante

**d'acidité**  $K_a$  tel que  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$  ( $K_a$  ne dépend que de la température).

Par définition la constante  $pK_a$  s'écrit :

$$pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

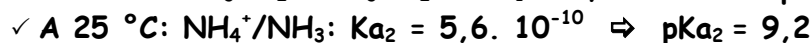
(logarithme décimal « $\log 10^n = n$ »)

**b- Classification des acides selon les constantes d'acidités  $K_a$  et  $pK_a$  :**

- Le couple qui a le  **$pK_a$  le plus petit** possède l'acide le **plus fort**.
- Le couple qui a la constante d'acidité  **$K_a$  la plus grande** possède l'acide le **plus fort**.
- un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est plus faible.
- Pour un **acide fort** ( $K_a > 55,35$ ) la **base conjuguée** est **inerte**.

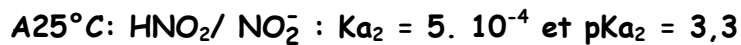
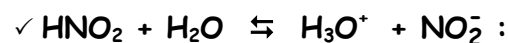
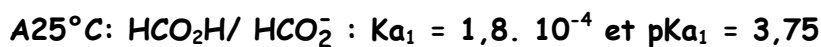
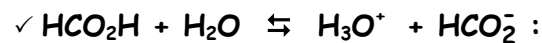
**Exemples:**

**Exemple n°1:**



➔  $pK_{a1} < pK_{a2}$ : l'acide  $CH_3CO_2H$  est plus fort que  $NH_4^+$  alors que la base  $NH_3$  est plus forte que la base  $CH_3CO_2^-$ .

**Exemple n°2:**



➔  $K_{a1} < K_{a2}$ : l'acide  $HCO_2H$  est plus faible que  $HNO_2$  alors que la base  $HCO_2^-$  est plus forte que la base  $NO_2^-$

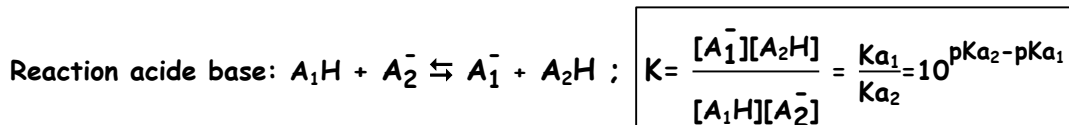
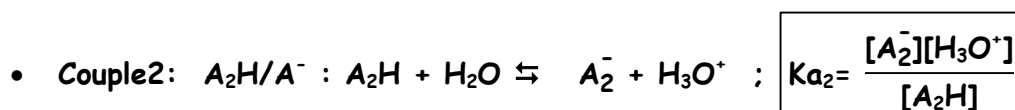
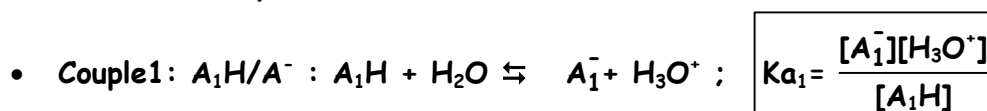
**Conclusion:**

- Un **acide fort** est un acide **plus fort** que  $H_3O^+$ .
- Un **acide faible** est un acide **plus fort** que  $H_2O$  mais **moins fort** que  $H_3O^+$ .
- Un **acide inerte** est un acide nettement **moins fort** que  $H_2O$ .



**c- Relation entre la constante d'acidité  $K_a$  et la constante d'équilibre  $K$  :**

On considère les couples suivants :



### 3°/ Les constantes de basicités Kb et pKb:

#### a- Définition :

Soit la réaction :  $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

Cette réaction met en jeu les deux couples ( $BH^+/B$ ) et ( $H_2O/OH^-$ ).

La constante d'équilibre de cette réaction particulière est appelée **constante de basicité**

notée  $K_b$  et que  $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[OH^-]}$ . ( $K_b$  ne dépend que de la température).

Par définition la constante  $pK_b$  s'écrit :  $pK_b = -\log K_b \Rightarrow K_b = 10^{-pK_b}$

#### b- Classification des bases selon les constantes des basicités Kb et pKb :

- Le couple qui a le **pKb le plus faible** possède la base la **plus forte**.
- Le couple qui a la constante de basicité **Kb la plus grande** possède la base la **plus forte**.
- Une base est d'autant plus forte que son acide conjugué est plus faible.
- Pour une base **forte** ( $K_b > 55,35$ ) l'acide **conjugué** est **inerte**.

#### Exemples:

##### Exemple n°1:

✓ A 25 °C :  $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$  :  $K_{b1} = 5,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow pK_{b1} = 9,25$

✓ A 25 °C :  $NH_4^+/NH_3$  :  $K_{b2} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pK_{b2} = 4,8$

✓ A 25 °C :  $NH_3/NH_2^-$  :  $K_{b3} = 10^9 \Rightarrow pK_{b3} = -9$

➔  $pK_{b2} < pK_{b1}$ : La base  $NH_3$  est plus forte que la base  $CH_3CO_2^-$ .

➔  $pK_{b3} < pK_{b2}$ : La base  $NH_2^-$  est plus forte que la base  $NH_3$ .

#### Conclusion:

- Une **base forte** est une base **plus forte** que  $OH^-$ .
- Une **base faible** est une base **plus forte** que  $H_2O$  mais **moins forte** que  $OH^-$ .
- Une **base inerte** est une base nettement **moins forte** que  $H_2O$ .



### 4°/ Relation entre Ka et Kb pour un même couple acide/base :

❖ Dans l'eau pour un couple  $AH/A^-$ :

•  $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$  ;  $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

•  $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$  ;  $K_b = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]}$

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25 \text{ °C}$$

**Exercice n°1 :**

1) On considère les couples acide base suivants :

(A) : ...../  $\text{HCO}_2^-$  ;  $K_{a1} = 1,8 \cdot 10^{-4}$  ;

(B) :  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ;  $\text{p}K_{a2} = 9,2$  ;

(C) :  $\text{HCN}/\text{.....}$  ;  $\text{p}K_{b3} = 4,7$ .

a- Compléter les couples (A) et (C).

b- Classer les trois couples précédents par ordre croissant de la force des acides.

c- Déduire une classification de la force de leurs bases conjuguées.

2) On fait réagir l'acide  $\text{HCO}_2\text{H}$  avec  $\text{CN}^-$ .

a- Ecrire l'équation de la réaction.

b- Calculer la constante d'équilibre **K** relative à cette réaction.

3) On considère le système forme par les quatre espèces prises dans les concentrations suivantes :

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = [\text{CN}^-] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_2^-] = [\text{HCN}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

a- Dans quel sens évolue le système ? Justifier votre réponse.

b- Déterminer la composition du système à l'équilibre (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

**Exercice n°2 :**

1) On donne suivant la représentation conventionnelle des couples acide- base, les couples

mis en jeu au cours d'une réaction  $R_1$ :  $C_1 : \text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  ;  $C_2 : \text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$

a- Ecrire l'équation bilan de la réaction  $R_1$  qui se produit entre  $\text{NH}_4^+$ , la forme acide du couple  $C_1$  et la forme basique du couple  $C_2$ .

b- Ecrire l'équation de la réaction de la forme acide du couple  $C_1$  avec l'eau. En déduire l'expression de la constante  $K_{a1}$  du couple  $C_1$ .

c- Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_{a2}$  du couple  $C_2$ .

d- Exprimer la constante d'équilibre **K** de la réaction  $R_1$  en fonction de  $\text{p}K_{a1}$  et  $\text{p}K_{a2}$ .

2) La constante d'équilibre **K** de la réaction  $R_1$  est égale à  $1,27 \cdot 10^{-6}$ .

a- Déterminer la valeur de  $\text{p}K_{a2}$ , sachant que  $\text{p}K_{a1}=9,2$ .

b- Comparer les forces des formes basiques des couples  $C_1$  et  $C_2$ .

**Exercice n°3 :**

Le tableau ci-dessous regroupe des couples acide-base avec leur **Ka**, **pKa**, **Kb** et **pKb**.

Couple acide-base	Ka	pKa	Kb	pKb
$\text{HCOOH}/\text{.....}$	.....	.....	$5,610^{-11}$	.....
$\text{.....}/\text{NH}_3$	.....	9,25	.....	.....

1) Reproduire et compléter le tableau ci-dessus. On donne  $\text{p}K_e=14$ .

2) Classer les deux acides donnés par ordre de force croissante. Justifier.

3) Comparer alors les forces des deux bases conjuguées. Justifier.

4) On fait réagir l'acide  $\text{HCOOH}$  avec  $\text{NH}_3$ .

a- Ecrire l'équation symbolisant la réaction acide-base.

b- Ecrire l'expression de la constante d'équilibre **K** relative à la réaction précédente en fonction des **Ka** des deux couples. Déduire sa valeur.