

Réactions acido-basiques

Au programme

Savoirs

- ◇ Constante d'acidité, diagramme de prédominance et de distribution ;
- ◇ Exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac.

Savoir-faire

- ◇ Identifier le caractère acido-basique d'une réaction en solution aqueuse.
- ◇ Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimique en présence, pH...) et des observations expérimentales.



Sommaire

I Acides et bases	3
I/A Couples acido-basiques	3
I/B Le pH	4
II Réactions acido-basiques en solution	4
II/A Constante d'acidité	4
II/B Cas particulier de l'eau	5
II/C Réaction entre couples	6
III Distribution des espèces d'un couple	6
III/A Relation entre pH et concentrations	6
III/B Diagramme de prédominance	7
III/C Diagramme de distribution	8
IV Méthode détermination du pH d'une solution	9

Résultats phares



Liste des définitions

Définition 4.1 : Acides et bases	3
Définition 4.2 : pH	4
Définition 4.3 : Constante d'acidité	4
Définition 4.4 : Réaction acide-base	6
Définition 4.5 : Indicateur coloré	8
Définition 4.6 : Force des acides et des bases	8



Liste des propriétés

Propriété 4.1 : Autoprotolyse de l'eau	5
Propriété 4.2 : Relation de HENDERSON	6



Liste des démonstrations

Démonstration 4.1 : Relation de HENDERSON	7
---	---



Liste des interprétations

Interprétation 4.1 : Autoprotolyse de l'eau	5
Interprétation 4.2 : Diagramme combiné : réaction spontanée	7



Liste des applications

Application 4.1 : Calcul direct d'un K_A	4
Application 4.2 : pH de l'eau pure	5
Application 4.3 : Calcul de constantes de réactions	6
Application 4.4 : Détermination d'un pH à l'équilibre	10



Liste des remarques

Remarque 4.1 : Solvant et écriture générique	3
Remarque 4.2 : Opérateur p	4



Liste des exemples

Exemple 4.1 : Couples à connaître	3
Exemple 4.2 : pH et concentration	4
Exemple 4.3 : Constantes d'acidités	4
Exemple 4.4 : Indicateurs colorés	8
Exemple 4.5 : Diagrammes de distributions	8



Liste des points importants

Important 4.1 : Diagramme de prédominance	7
Important 4.2 : Méthode de la réaction prépondérante	9



Liste des erreurs communes

Attention 4.1 : Échelle des pK_A et ordre	8
---	---



I Acides et bases

I/A Couples acido-basiques

Définition 4.1 : Acides et bases

- ◇ Un **acide** est une espèce chimique capable de **céder** un proton H^+ .
- ◇ Une **base** est une espèce chimique capable de **capter** un proton H^+ .
- ◇ Un **couple acido-basique** est la donnée d'un acide et de sa base **conjuguée** (espèce obtenu quand l'acide a donné son proton)
- ◇ Un **polyacide** est une espèce qui peut céder plusieurs protons ; de même pour une **polybase** qui peut en capter plusieurs.
- ◇ Une **espèce amphotère** est une espèce qui peut se trouver à la fois acide d'un couple mais base d'un autre. On dit que c'est un **ampholyte**.

Exemple 4.1 : Couples à connaître

- ◇ Oxonium/eau



- ◇ Acide chlorhydrique/ion chlorure



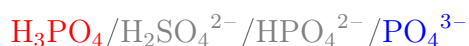
- ◇ Acide sulfurique/ion hydrogènesulfate



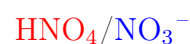
- ◇ Ion hydrogènesulfate/ion sulfate



- ◇ Acide phosphorique (triacide)



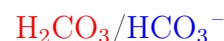
- ◇ Acide nitrique/ion nitrate



- ◇ Acide éthanoïque/ion éthanoate



- ◇ Acide carbonique/ion hydrogénocarbonate



- ◇ Ion ammonium/ammoniac



- ◇ Eau/ion hydroxyde



Remarque 4.1 : Solvant et écriture générique

- ◇ Tous ces ions ne peuvent exister quand dans un solvant adapté. En pratique, **on se placera toujours dans l'eau**.
- ◇ Pour une écriture générique, on écrira un couple



même si parfois c'est l'acide qui est chargé positivement et la base neutre (NH_4^+/NH_3). C'est une notation de commodité.

Ainsi, un acide dans un milieu aura tendance à libérer des ions H^+ . Seulement, ces ions n'existent pas dans l'eau de manière stable : il sera forcément capté par une autre base, et à défaut par l'eau.

On peut donc mesurer l'acidité d'une solution en mesurant la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

I/B Le pH

Définition 4.2 : pH

Le pH d'une **solution aqueuse** est

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right) \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ 10^{-\text{pH}}$$

- ◇ Un **pH faible** correspond à une solution **acide**
- ◇ Un **pH élevée** correspond à une solution **basique**

Remarque 4.2 : Opérateur p

Le « p » de pH est en fait un raccourci pour une opération. Pour une grandeur **adimensionnée** X , on définit

$$\text{p}X = -\log X$$

Exemple 4.2 : pH et concentration

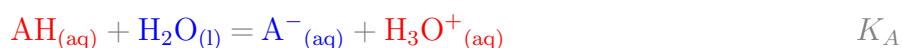
- ◇ $\text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- ◇ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5$

II Réactions acido-basiques en solution

II/A Constante d'acidité

Définition 4.3 : Constante d'acidité

Pour un couple AH/A^- , la constante d'équilibre associée est celle de l'**acide avec l'eau** :



D'où

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} c^\circ}$$

On aura alors $\text{p}K_A = -\log K_A$ qui sont les données tabulées et données.

Exemple 4.3 : Constantes d'acidités

On donne des $\text{p}K_A$, donner les K_A :

$$\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75 \quad \text{et} \quad \text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

$$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,75} \quad \text{et} \quad K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 10^{-9,2}$$

Application 4.1 : Calcul direct d'un K_A

On mélange une solution d'acide éthanóïque à $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans de l'eau, et on mesure $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-3,38} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dresser le tableau d'avancement, déterminer l'état final puis

déterminer la valeur de K_A du couple.

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	c_0	excès	0	0
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c_0 - x_{\text{eq}}$	excès	x_{eq}	x_{eq}

$$x_{\text{max}} = c_0 \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f < x_{\text{max}} \quad \text{donc équilibre}$$

$$\Rightarrow x_f = x_{\text{eq}} = 10^{-3,38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ainsi

$$K_A = \frac{x_{\text{eq}}^2}{c_0 - x_{\text{eq}}} \Rightarrow K_A = 1,8 \times 10^{-5} = 10^{-4,74}$$

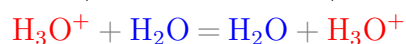
■

II/B Cas particulier de l'eau

En tant qu'ampholyte, l'eau intervient dans deux couples :



Le premier couple donne

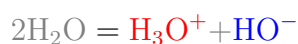


$$K^\circ = 1$$

Le second donne une réaction remarquable :

Propriété 4.1 : Autoprotolyse de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est la réaction de **l'eau sur elle-même**, et sa constante est appelée **produit ionique de l'eau** noté K_e :



$$K_e(25^\circ\text{C}) = 10^{-14}$$

Avec donc

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c^\circ{}^2}$$

Interprétation 4.1 : Autoprotolyse de l'eau

Ainsi, dans de l'eau pure, il y aura forcément des ions oxonium et hydroxyde, mais surtout en solution aqueuse la quantité d'ions H_3O^+ est directement reliée à celle des ions HO^- : **l'un n'évolue pas sans l'autre**.

Application 4.2 : pH de l'eau pure

Déterminer donc le pH de l'eau pure.

Équation		$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	excès		0		0
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	excès		x_{eq}		x_{eq}

$$\text{Ainsi} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = x_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad K_e = \left(\frac{x_{\text{eq}}}{c^\circ}\right)^2 \Leftrightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} = c^\circ \sqrt{K_e}$$

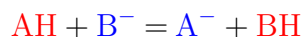
$$\Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = 7}$$

On dit que l'eau est **neutre**.

II/C Réaction entre couples

Définition 4.4 : Réaction acide-base

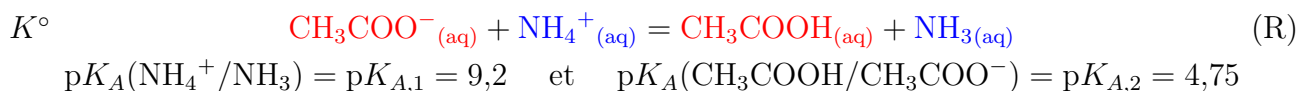
Une réaction entre un acide AH et une base B⁻ est l'action de l'acide d'un couple avec la base d'un autre, et résulte en l'échange d'un (ou plusieurs) protons :



Comme dans les chapitres précédents, on va souvent s'intéresser à des calculs de constantes de réaction, il y aura deux manières de procéder. Prenons un exemple :

Application 4.3 : Calcul de constantes de réactions

Soit la réaction entre l'ion éthanoate et l'ion ammonium :



- 1 Déterminer la constante de réaction en exprimant K° , $K_{A,1}$ et $K_{A,2}$ et en les combinant.
- 2 Déterminer la constante de réaction en trouvant un lien entre les 3 équations.

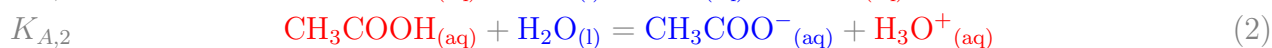
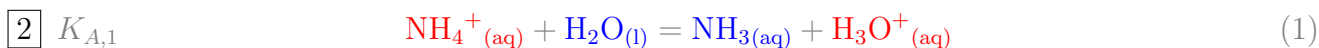
$$1 \quad K_{A,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad K_{A,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

Or

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} \times \underbrace{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}}_{=1}$$

On identifie

$$\boxed{K^\circ = \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}} \Rightarrow K^\circ = 10^{-4,45}}$$



$$(\text{R}) = (1) - (2) \Rightarrow \boxed{K^\circ = \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}}}$$

III Distribution des espèces d'un couple

III/A Relation entre pH et concentrations

Propriété 4.2 : Relation de HENDERSON

Pour un unique couple acide-base en solution, on a la relation suivante :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}}$$

Démonstration 4.1 : Relation de HENDERSON

$$K_A \triangleq \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}} c^{\circ}} \Leftrightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^{\circ}} = K_A \frac{[\text{AH}]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}}} \quad \begin{array}{c} \curvearrowright \\ -\log \cdot \end{array}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = -\log K_A - \log \frac{[\text{AH}]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}}} \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}} \quad \blacksquare$$

Remarque

On retrouve bien que le pH augmente lorsque l'on ajoute de la base, et inversement.

III/B Diagramme de prédominance

Important 4.1 : Diagramme de prédominance

D'après la formule précédente, on remarque que

- ◇ $[\text{AH}] = [\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A$
- ◇ $[\text{AH}] > [\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_A$; on dit que **l'acide prédomine**
- ◇ $[\text{AH}] < [\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_A$; on dit que **la base prédomine**

De plus, on peut trouver quand est-ce qu'une espèce est majoritaire, i.e. sa concentration est 10 fois supérieure à celle de l'espèce conjuguée :

- ◇ $[\text{AH}] > 10[\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_A - 1$; on dit que **l'acide est majoritaire**
- ◇ $[\text{A}^-] > 10[\text{AH}] \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_A + 1$; on dit que **la base est majoritaire**

On trace ainsi le **diagramme de prédominance** d'un couple acido-basique :

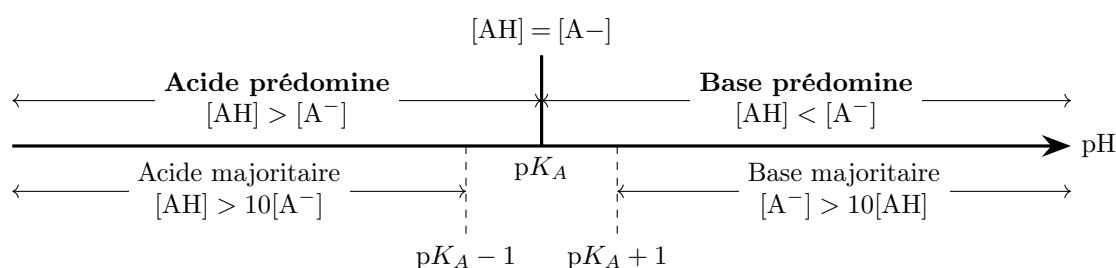
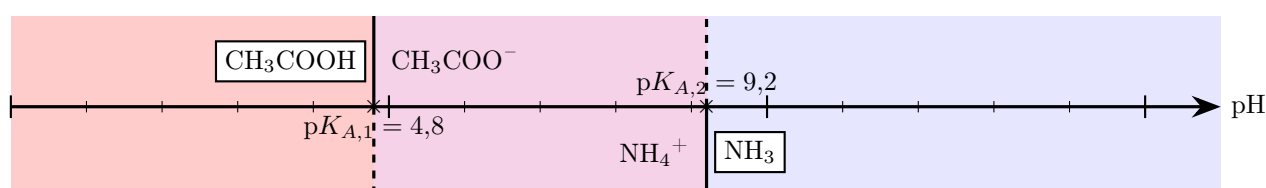


FIGURE 4.1 – Diagramme de prédominance générique

Interprétation 4.2 : Diagramme combiné : réaction spontanée

Les diagrammes de prédominances permettent de savoir si deux espèces réagissent. En effet, deux espèces qui ont des domaines de prédominance disjoints vont réagir ensemble pour donner les espèces qui peuvent exister ensemble au même pH. Il suffit donc de tracer un diagramme avec les différents couples pour trouver la réaction spontanée :



Définition 4.5 : Indicateur coloré

Un indicateur coloré est une espèce chimique dont les formes acide et basique n'ont pas la même couleur. La **zone de virage** est la zone de pH où les deux formes sont présentes, et que l'indicateur a une couleur intermédiaire.

Exemple 4.4 : Indicateurs colorés

- ◇ Le bleu de bromothymol (BBT) : $pK_A = 7,3$
- ◇ La phénolphthaléine : $pK_A = 9,4$

Le papier pH repose sur ce principe, en utilisant plusieurs indicateurs colorés.

Définition 4.6 : Force des acides et des bases

- ◇ Un **acide fort** est un acide qui se **dissout totalement** dans l'eau. Son pK_A est alors petit, et sa base conjuguée est dite faible.



- ◇ Une **base forte** est une base qui se **dissout totalement** dans l'eau. Son pK_A est alors grand, et son acide conjugué est dit faible.



On peut alors les classer grâce à une échelle de pK_A :

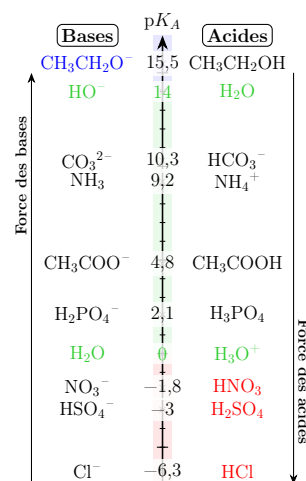


FIGURE 4.2 – Échelle des pK_A

Attention 4.1 : Échelle des pK_A et ordre

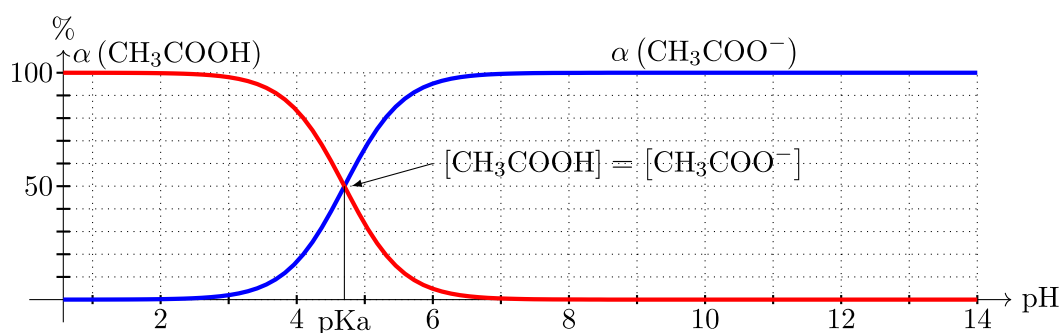
Dans une échelle des pK_A , les bases sont à gauche !

III/C Diagramme de distribution

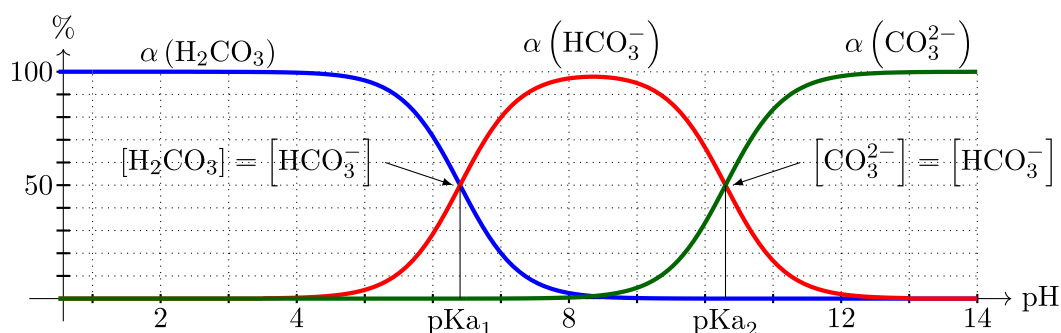
On peut avoir plus de détail sur la répartition en traçant la proportion de l'acide et de la base en fonction du pH.

Exemple 4.5 : Diagrammes de distributions

- ◇ **Monoacide** : En appelant $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})$ la fraction en acide éthanoïque, le diagramme de distribution entre lui et sa base conjuguée est



- ◇ **Polyacide** : On trouve plusieurs courbes, avec les formes acides qui dominent à bas pH et les formes basiques à haut pH. Sur le graphique suivant, donner les formes basiques en solution de l'acide carbonique H_2CO_3 , attribuez les courbes aux espèces et en déduire les $\text{p}K_A$.



IV Méthode détermination du pH d'une solution

Important 4.2 : Méthode de la réaction prépondérante

- 1] Lors de la réaction entre plusieurs couples acide-base, on dresse une échelle en $\text{p}K_A$ en mettant les couples, et on **encadre les espèces présentes**.
- 2] La **réaction prépondérante** est alors celle entre l'**acide présent le plus fort** et la **base présente la plus forte**¹.
- 3] La RP est **favorisée** selon la **règle du gamma** :

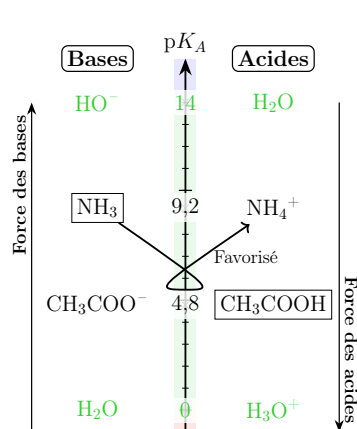


FIGURE 4.3 – Favorisé

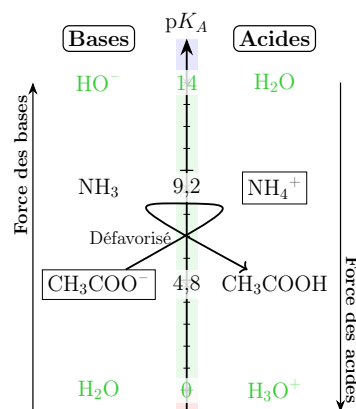


FIGURE 4.4 – Défavorisé

Et on trouve la constante de la RP en calculant :

$$K^\circ = 10^{\text{p}K_{\text{base}} - \text{p}K_{\text{acide}}} \Leftrightarrow K^\circ = 10^{|\Delta \text{p}K_A|} \text{ si favorisé } \text{ et } K^\circ = 10^{-|\Delta \text{p}K_A|} \text{ sinon}$$

- 4] On dresse un tableau d'avancement et on résout, si besoin avec la relation d'HENDERSON. Si la RP est totale, on recommence avec les espèces restantes.

1. On néglige HO^- et H_3O^+ en solution si on partait avec de l'eau.



Application 4.4 : Détermination d'un pH à l'équilibre

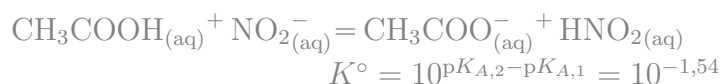
On mélange $V_0 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóique à $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et le même volume d'une solution de nitrite de sodium ($\text{Na}^+; \text{NO}_2^-$) à la même concentration. On donne

$$\text{p}K_{A,1} = \text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,74 \quad \text{et} \quad \text{p}K_{A,2} = \text{p}K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$$

Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre et le pH

1 On dresse l'échelle de $\text{p}K_A$ et on encadre les espèces présentes ;

2 Réaction prépondérante :



3 Elle est en effet limitée.

4 On dresse le tableau, en faisant attention au fait qu'on a dilué par 2 :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = \frac{c_0 V_0}{V} = \frac{c_0}{2} = [\text{NO}_2^-]$$

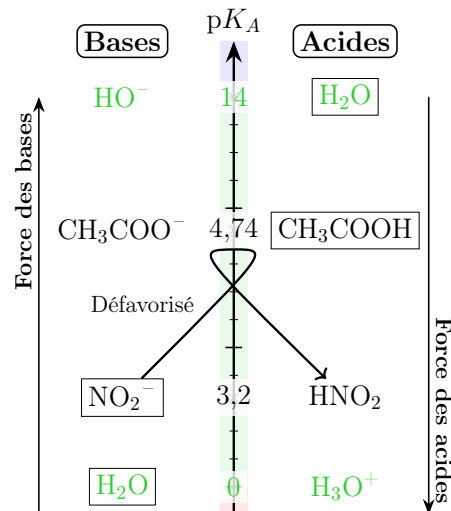


FIGURE 4.5 – Échelle $\text{p}K_A$

Équation		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{NO}_2^-_{(\text{aq})} =$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{HNO}_{2(\text{aq})}$
Initial	$x = 0$	$c_0/2$	$c_0/2$	0	0
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$c_0/2 - x_{\text{eq}}$	$c_0/2 - x_{\text{eq}}$	x_{eq}	x_{eq}

$$K^\circ = \frac{x_{\text{eq}}^2}{(c_0/2 - x_{\text{eq}})^2} \underset{x_{\text{eq}} > 0}{\stackrel{\approx}{\Rightarrow}} x_{\text{eq}} = \left(\frac{c_0}{2} - x_{\text{eq}} \right) \sqrt{K^\circ}$$

$$\Leftrightarrow x_{\text{eq}} = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} \frac{c_0}{2} \Rightarrow x_{\text{eq}} = 7,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = 4,27 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = 7,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A,1} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}\right) = 3,97$$