

Ch 2 : Les réactions acide-base en solutions aqueuses

I Réactions acide-base de Bronsted

Ce paragraphe a déjà été traité tel quel dans l'activité préliminaire au ch 5 en chimie organique.

1 Notion de couple acide-base

Def° : acide, base, solvant amphiprotique, particule échangée : proton solvaté, réaction acide/base

2- Réaction d'autoprotolyse ; ampholyte (Ke)

3- Constante d'acidité ; Constante de basicité (Ka, pKa, Kb, pKb)

4- Prévision du sens de déplacement d'une réaction acide-base ; règle du γ

Echelle de pKa, Règle du γ , réaction quantitative ou peu avancée, loi de dilution d'Ostwald

5- Force des acides et des bases : cas du solvant eau

Acide fort / base indifférente ; Acide faible / Base faible ; Base forte / Acide indifférent
Nivellement des acides et des bases par l'eau.

Faire exercices corrigés série 1 N° 1 et 2

Les deux paragraphes suivants sont nouveaux

II Répartition des espèces d'un couple acide/base en solution

1 Définition et mesure du pH

2 Diagramme de prédominance d'un acide faible

Tracé d'un diagramme de prédominance et utilisation pour prévoir le sens d'une réaction acide/base

3 Application : Les indicateurs colorés de pH

4 Diagramme de distribution d'un acide faible

III Quelques exemples classiques de solutions acido-basique ; étude par la méthode dite de la réaction prépondérante.

1 Présentation de la méthode de la réaction prépondérante

2 Organigramme pour déterminer l'état d'équilibre d'un système en solution

3 Applications : quelques exemples classiques de solutions acido-basique

Travailler ce cours en autonomie en effectuant au fur et à mesure les exercices corrigés des séries 1 et 2 indiqués. A l'issu du paragraphe III, chercher les exercices non corrigés de la série 3 qui seront corrigés en classe.

II Répartition des espèces d'un couple acide/base en solution

1 Définition et mesure du pH

[Sorensen, Soren, Danois, 1868-1939]

Lors de la mise en solution dans l'eau d'une ou plusieurs espèces acido-basique, l'équirépartition des ions H_3O^+ et OH^- peut être modifiée.

Pour quantifier cela la notion de potentiel hydrogène, noté pH a été introduite par Sorensen.

Le pH d'une solution est définit par : $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) \approx -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

pour des solutions de molarité en ion H_3O^+ faible, en pratique $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On peut définir aussi $\text{pOH} = -\log a(\text{HO}^-) \approx -\log [\text{HO}^-]$

Compte tenu de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau toujours vérifié : $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_e$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14$$

Pour l'eau pure $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $\text{pH} = \text{pOH} = \text{p}K_e/2 = 7,0$

* La solution sera dite **acide** si $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ soit si $\text{pH} < 7,0$

Inversement si $\text{pH} > 7,0$, la solution sera dite **basique**.

* La solution sera dite **nettement acide** si $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10 [\text{OH}^-]$ soit si $\text{pH} < 6,5$

Inversement si $\text{pH} > 7,5$, la solution sera dite **nettement basique**.

Le pH se mesure expérimentalement avec un pH-mètre ; il s'agit d'un multimètre dédié aux mesures en solution aqueuse :

On mesure la **différence de potentiel** entre une **électrode de verre** et une **électrode de référence**. La fem de la pile ainsi réalisée est une **fonction affine du pH**, droite qui après étalonnage de l'appareil avec **deux solutions tampons**, permet à celui-ci d'afficher directement le pH.

(Pour plus de détails se reporter à l'activité sur les électrodes)

Les pH-mètres usuels affichant un résultat avec 2 chiffres après la virgule, compte tenu de la reproductibilité des mesures, on admettra qu'il sera satisfaisant que **les valeurs de pH** soient données **avec un seul chiffre après la virgule**.

Exemples de solutions acides ou basiques de concentrations usuelles

Solution d'acide fort : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Réaction quantitative

La solution est acide en raison des ions H_3O^+ formés lors de la mise en solution de l'acide fort AH qui n'existe pas dans l'eau :

- soit n la quantité d'acide utilisée pour préparer la solution
- soit V le volume de la solution

$C = n / V$ est la concentration d'acide AH introduite : $C = [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'après le bdm

Le pH de la solution vaut $\text{pH} = -\log C$ (On utilisera parfois la notation $\text{pC} = -\log C$)

Faire exercice série 1 N° 4

Solution de base forte : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{HO}^-$ Réaction quantitative

De même $C = [\text{HO}^-] = n / V$ est la concentration de base B introduite

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log C$ d'où le pH de la solution vaut $\text{pH} = \text{pK}_e + \log C$

Solution tampon :

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu lorsqu'on lui ajoute d'autres réactifs ; elle permet de fixer le pH d'un milieu à une valeur particulière connue.

(Rem : cette notion sera développée de manière plus détaillée par la suite)

Les solutions d'acides forts ou de base fortes sont en général considérées comme des solutions tampons acides ou basiques, mais toute une gamme de solutions tampons existent pour fixer le pH à la valeur souhaitée par l'expérimentateur.

2 Diagramme de prédominance d'un acide faible

Soit un couple acide-base faible dans l'eau $[\text{AH} / \text{A}^-]$ de constante d'acidité K_a [$0 < \text{pK}_a < 14$]

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

* Si $\text{pH} = \text{pK}_a$ alors $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$

* Si $\text{pH} < \text{pK}_a$ alors $[\text{HA}] > [\text{A}^-]$, on dit qu'il y a prédominance de HA.

De plus si $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$, $[\text{A}^-] < 10^{-1} [\text{AH}]$: AH est dite espèce majoritaire et A^- minoritaire.

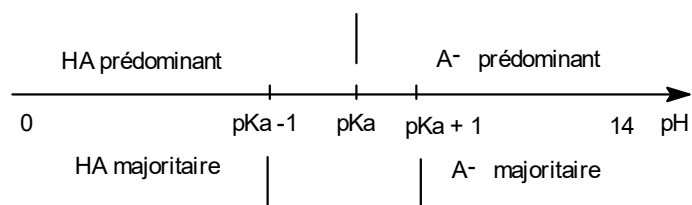
* Si $\text{pH} > \text{pK}_a$ alors $[\text{HA}] < [\text{A}^-]$, on dit qu'il y a prédominance de A^- .

De plus si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$, $[\text{AH}] < 10^{-1} [\text{A}^-]$: A^- est l'espèce majoritaire et AH minoritaire.

De manière générale, on dira qu'une espèce est majoritaire si sa concentration est au moins 10 fois plus grande que celles des autres espèces. Celles-ci seront appelées minoritaires.

On dira aussi qu'une espèce est ultraminoritaire si sa concentration est au moins 10 fois plus faible que celles des espèces minoritaires.

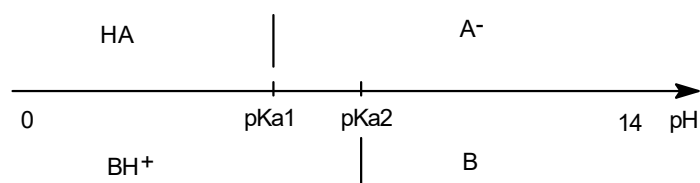
Tracé d'un diagramme de prédominance :



Faire exercice série 1 N° 3

Utilisation pour prévoir le sens d'une réaction acide/base :

On place sur un même diagramme les domaines de prédominances des espèces acido-basiques des couples acide/base à envisager : $[AH/A^-]$ et $[BH^+/B]$



Les domaines de prédominances de AH et B sont disjoints, la réaction entre AH et B a lieu dans le sens direct : il s'agit de la réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte.

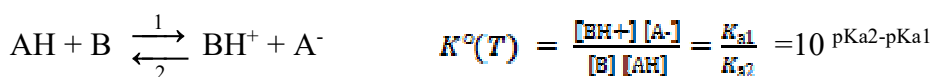
Cette réaction est quantitative et conduira à la quasi-disparition du réactif en défaut.

Les domaines de prédominances de A⁻ et BH⁺ présentent une partie commune, la réaction entre A⁻ et BH⁺ a plutôt lieu dans le sens inverse : c'est un équilibre.

Cette méthode est équivalente à la règle du γ déjà présentée.

Rappels :

La constante d'équilibre de la réaction entre AH et B vaut :



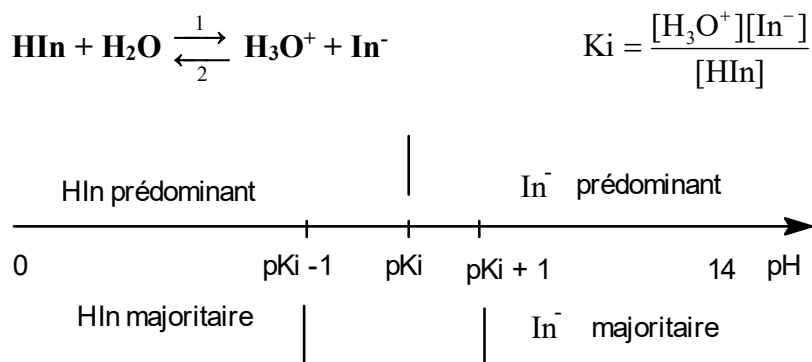
Cette réaction est déplacée dans le sens direct car si $pK_{a1} < pK_{a2}$ $K^\circ(T) > 1$

L'utilisation de la relation de Guldberg et Waage, couplée avec l'établissement d'un bdm, permet de déterminer l'avancement à l'équilibre.

Faire exercice série 1 N° 5 et 6

3 Application : Les indicateurs colorés de pH

Les indicateurs colorés sont des acides ou des bases organiques faibles dont les deux formes sont de couleurs différentes : HIn désigne la forme acide et In^- la forme basique.



On considère souvent que dans une solution de pH donnée, une espèce colorée impose sa couleur si elle est majoritaire par rapport à l'autre. On en déduit la **largeur de la zone de virage** d'un indicateur coloré $\Delta \text{pH} \approx 2$. En fait l'étendue réelle de la zone de virage dépend des propriétés d'absorption de la lumière de l'indicateur choisi.

Les principaux indicateurs colorés de pH sont rassemblés dans le tableau suivant :

Nom		Virage	Couleurs
Rouge de crésol		0,4---1,8	Rouge à jaune
Bleu de thymol		1,2---2,8	Rouge à jaune
Jaune d'alizarine		1,9---3,3	Rouge à jaune
Hélianthine	He	2,8-----4,4	Rouge à jaune
Rouge de méthyle		4,2-----6,2	Rouge à jaune
Bleu de bromothymol	BBT	6,0-----7,6	Jaune à bleu
Rouge de crésol		7,2---8,8	Jaune à pourpre
Phtaléine du phénol	φφ	8,2----10,0	Incolore à rouge
Jaune d'alizarine		10,1---12,1	Jaune à violet
Bleu de thymol		8,0----9,6	Jaune à bleu

Le rouge de crésol, le bleu de thymol, le jaune d'alizarine figurent deux fois dans le tableau car ce sont des molécules qui possèdent deux H acides : ce sont des diacides, dont les différentes espèces en solution présentent des couleurs différentes : il y a donc deux zones de virages.

Pour qu'une substance soit un bon indicateur coloré, il faut qu'elle soit stable et bien définie pour que les expériences soient reproductibles. C'est pour cela qu'on ne peut se servir de liqueurs extraites de plantes (tournesol, choux rouge par exemple).

Vous pouvez cependant réaliser facilement chez vous un indicateur coloré naturel avec du jus de choux rouge cuit. Vous obtiendrez toute une gamme de couleurs différentes en changeant le pH par addition de solutions acides ou basiques (vinaigre, bicarbonate, soude caustique ...)

(Attention aux conditions de manipulation des produits ménagers dangereux!)

Les marchands de produits chimiques commercialisent des mélanges d'indicateurs qui virent de manière continue sur une grande zone de pH (papier pH). On les appelle **indicateurs universels**. Chaque fabricant a sa recette.

Utilisations des indicateurs colorés de pH :

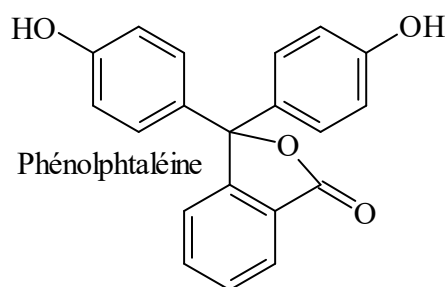
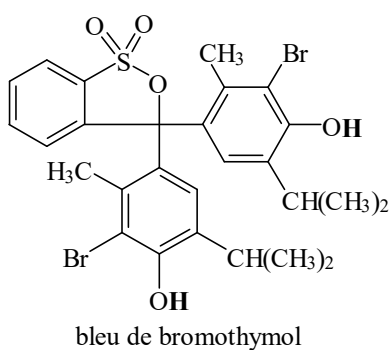
On les utilise (indicateur en solution ou sur papier) lorsqu'on veut mettre en évidence rapidement et visiblement le pH d'une solution.

On les utilise aussi pour mettre en évidence le point d'équivalence d'un dosage acido-basique.

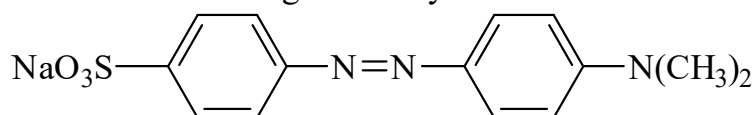
Pour cela il faut choisir l'indicateur de sorte que le milieu de sa zone de virage coïncide avec le pH de la solution à l'équivalence. En pratique on n'en utilise que trois :

- * le bleu de bromothymol si le point d'équivalence correspond à $\text{pH} = 7,0$
- * la phénolphthaléine si le point d'équivalence correspond à un pH basique
- * l'hélianthine si le point d'équivalence correspond à un pH acide.

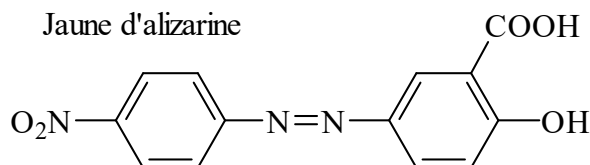
Quelques formules semi-développées : (pour information, ne pas apprendre par cœur !)



Hélianthine ou orange de méthyle



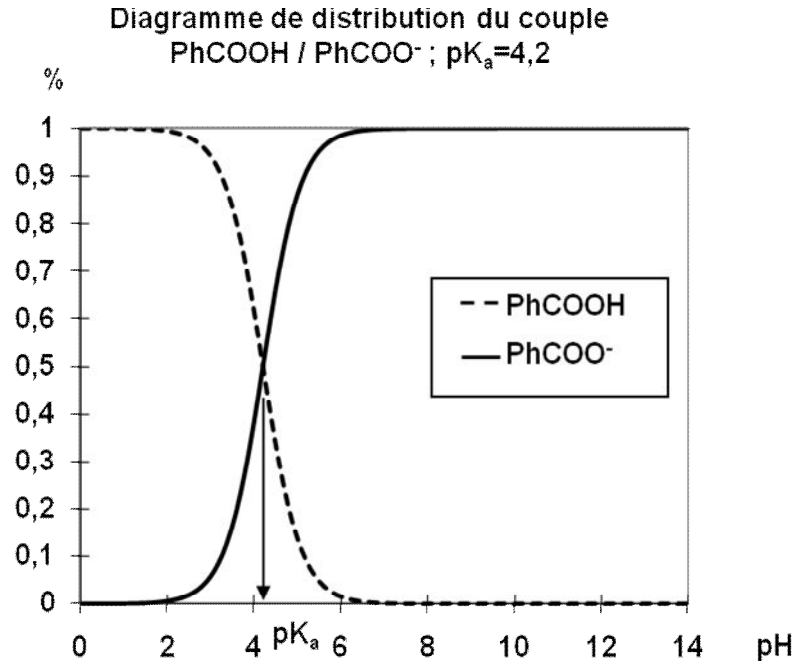
Jaune d'alizarine



3 Diagramme de distribution d'un acide faible

Le diagramme ci-dessous présente les pourcentages respectifs des espèces en fonction du pH de la solution, sur l'exemple d'un acide faible, l'acide benzoïque $pK_a = 4,2$:

Il est donc plus complet qu'un diagramme de prédominance.



Un tel diagramme peut être tracé pour tout couple acide/base tel que $0 < pK_a < 14$ et même généralisé à des systèmes à plusieurs pK_a (polyacide comme H_3PO_4 par exemple)

Justification de l'allure observée : (savoir établir ces formules)

- a) *Ecrire la conservation de l'acide benzoïque dissous sous toutes ces formes ; on appellera C la concentration d'acide introduite.*

$$C = [Ph-COOH] + [Ph-COO^-]$$

- b) *Exprimer en fonction de $h = [H_3O^+]$ et K_a , le % des espèces se trouvant à l'équilibre sous la forme acide (% Ph-COOH) ou sous la forme basique (% ; Ph-COO⁻).*

Déf° des pourcentages : $(\% \text{ Ph-COOH}) = 100 \frac{[PhCOOH]}{C}$ et $(\% \text{ Ph-COO}^-) = 100 \frac{[PhCOO^-]}{C}$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][PhCOO^-]}{[PhCOOH]}$$

D'où en réarrangeant ces 4 équations :

$(\% PhCOOH) = 100 \frac{h}{K_a + h} \quad \text{et} \quad (\% PhCOO^-) = 100 \frac{K_a}{K_a + h}$
--

Faire exercices série 1 N° 7, 8

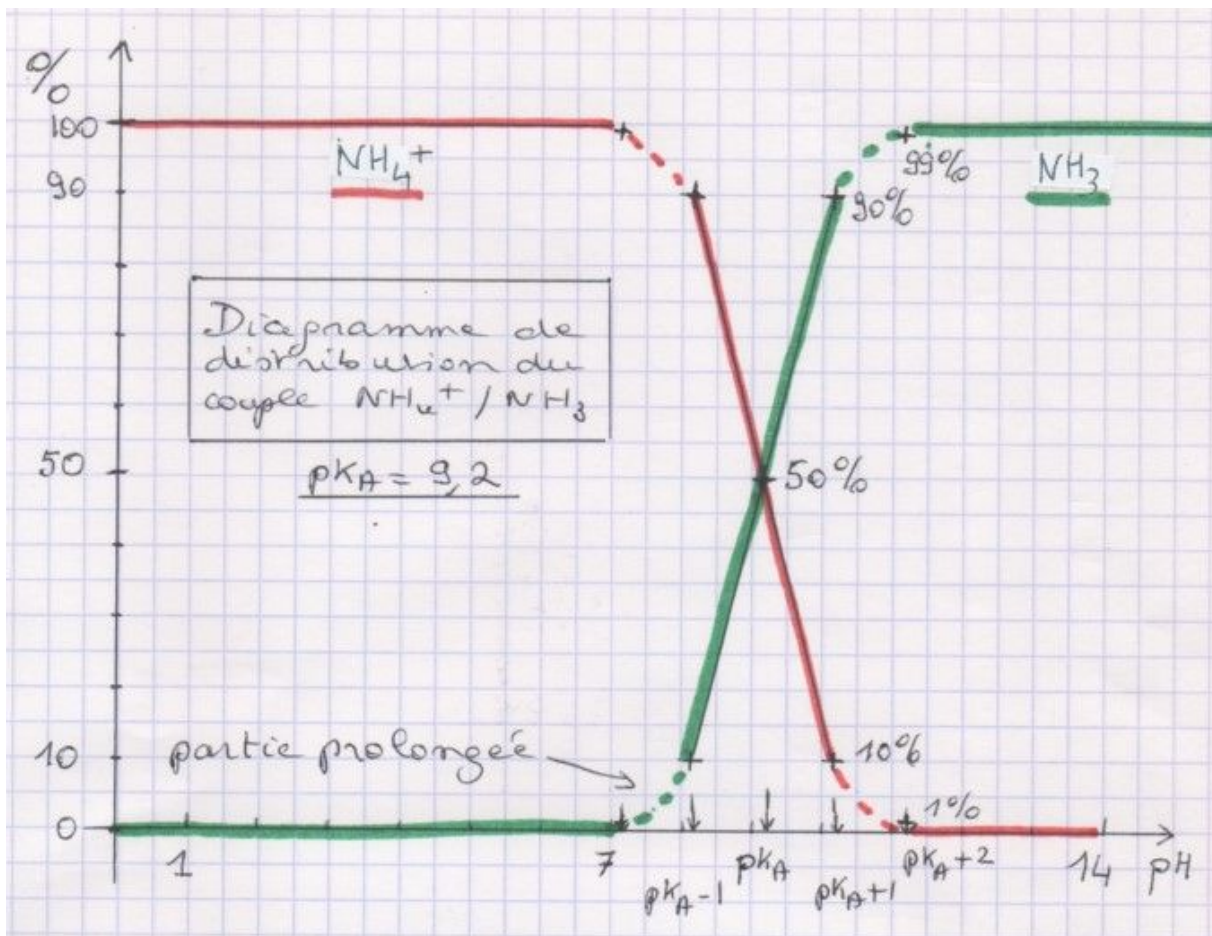
Tracé du diagramme :

Ces formules sont utilisées pour tracer la courbe ci-dessus avec un tableur.

(cf fichier excel site lycée)

Des logiciels dédiés à la chimie des solutions (cf ChimGéné) donnent aussi de tels diagrammes de distribution.

Pour tracer **facilement à la main** l'allure du diagramme, placer les points caractéristiques pour $pH = pK_a$; $pK_a - 1$; $pK_a + 1$; $pK_a - 2$; $pK_a + 2$ et tracer les courbes en commençant par les parties assimilables à des droites puis prolonger par continuité.



Utilisation d'un diagramme de distribution :

Un tel diagramme permet d'estimer la répartition des espèces acido-basiques d'un couple lorsqu'on connaît le pH, soit parce qu'il a été mesuré au pH-mètre, soit parce qu'il est fixé par une solution tampon.

Un calcul de répartition peut être effectué avec les formules établies précédemment qu'il faut redémontrer à chaque fois.

III Quelques exemples classiques de solutions acido-basique ; étude par la méthode dite de la réaction prépondérante.

1°) Présentation de la méthode de la réaction prépondérante

Objectif de la méthode RP :

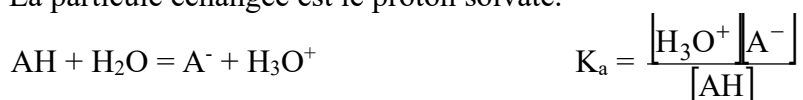
Cette méthode permet de déterminer l'état d'équilibre d'un système en solution aqueuse lorsqu'il est le siège d'une ou plusieurs réactions chimiques, de type acido-basique, redox, complexation ou précipitation.

Cette année on se limitera à un système dont l'état d'équilibre est déterminé par une seule RP équilibrée qui sera, ou bien facile à trouver, ou bien donnée dans l'énoncé.

Modélisation du problème :

Les réactions susceptibles de se produire sont décrites en terme de couples donneur / accepteur d'une particule échangée ; par exemple pour les réactions acide / base :

- La particule échangée est le proton solvaté.



- L'acide AH est un donneur de proton :
- La base A⁻ est accepteur de proton

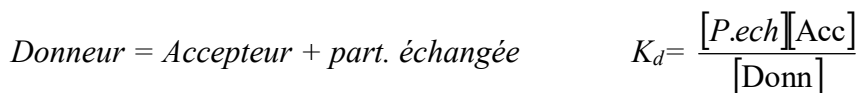
Le pKa du couple [AH / A⁻] permet de quantifier la capacité à céder un proton.

On classe les couples A/B sur une échelle de pKa : plus pKa est petit plus l'acide est fort.

Généralisation aux autres réactions en solution :

Il s'agit de préciser le type de particule échangée entre des couples donneur / accepteur et de les classer en fonction d'un paramètre qui permet de comparer leur capacité d'échange :

Relation de Guldberg et Waage :

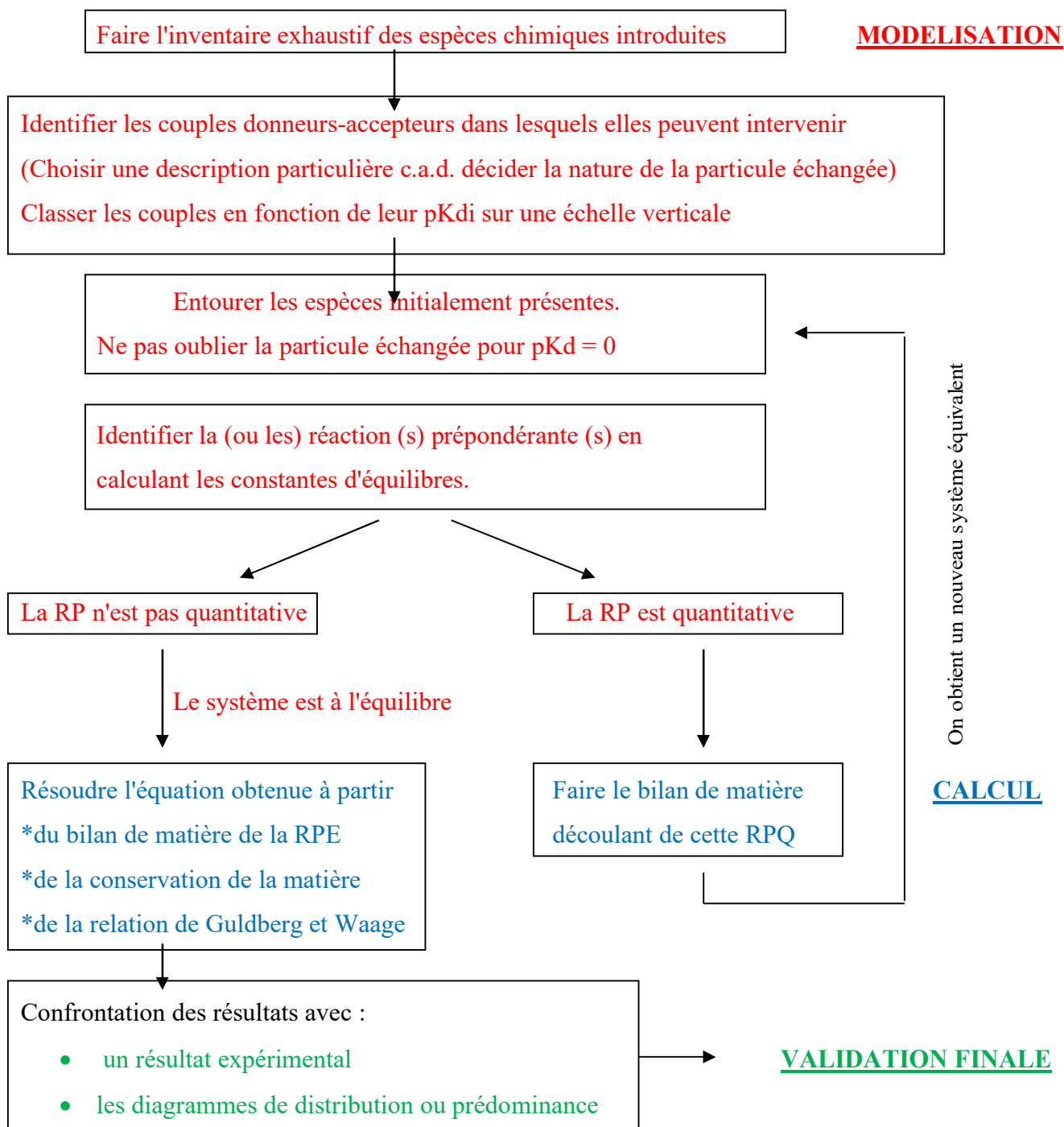


Le pKd est le paramètre qui permettra de classer les couples sur une échelle : plus pKd est petit plus le donneur est bon.

Détermination de la réaction prépondérante :

On utilise la règle du γ pour déterminer, parmi toutes les réactions possibles, **la réaction prépondérante, c'est à dire celle qui a la plus grande constante d'équilibre** : elle peut être équilibrée (RPE) ou quantitative (RPQ) ; dans le cas d'une RPQ, on effectue un bdm qui donne un nouveau système équivalent (NSE) puis on repart en arrière dans l'organigramme afin de trouver **la RPE finale qui déterminera l'équilibre du système.**

**2°) Organigramme pour déterminer l'état d'équilibre d'un système en solution
par la méthode de la réaction prépondérante**



Rem : pour valider le calcul, on pourrait calculer les avancements des réactions secondaires négligées ; mais cela ne rentre pas dans le cadre du programme qui nous limite à la prise en compte d'une seule réaction équilibrée (la RPE) pour décrire l'état d'équilibre du système.

Cet organigramme est général à tout type de réaction en solution aqueuse.

3°) Applications : exemples classiques de solutions acido-basique (faire exos série 2)

Fiche récapitulative pour le calcul du pH de solutions classiques

<p>Acide fort (ou faible → fort)</p> <p>$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ Réaction quantitative</p> <p>$[A^-] = [H_3O^+] = Ci$</p> <p>$pH = -\log [H_3O^+] = pCi$</p>	<p>Base forte (ou faible → forte)</p> <p>$B + H_2O \rightarrow BH^+ + HO^-$ Réaction quantitative</p> <p>$[BH^+] = [HO^-] = Ci$</p> <p>$pOH = -\log [HO^-] = pCi$</p>
<p>Acide faible AH</p> <p>$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ RP Equilibrée</p> <p>$[A^-] = [H_3O^+] = h$ $Ka = \frac{h^2}{Ci - h}$</p> <p>si AH partiellement dissocié : $[AH] = Ci - h$</p> <p>Il faut résoudre l'eq. du 2nd degré</p> <p>Si AH majoritaire, soit peu dissocié : $[AH] \approx Ci$</p> <p>$Ka \approx \frac{h^2}{Ci}$ $pH = \frac{1}{2}(pKa + pCi)$</p>	<p>Base faible B</p> <p>$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$ RP Equilibrée</p> <p>$[BH^+] = [HO^-] = w$ $Kb = \frac{w^2}{Ci - w}$</p> <p>si B partiellement protonée : $[B] = Ci - w$</p> <p>Il faut résoudre l'eq. du 2nd degré</p> <p>Si B majoritaire, soit peu protoné : $[B] \approx Ci$</p> <p>$Kb \approx \frac{w^2}{Ci}$ $pOH = \frac{1}{2}(pKb + pCi)$</p>
<p>Formules valables si un seul équilibre détermine l'état final du système ; en particulier tant que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable. Cet équilibre est en général l'action de l'acide le plus fort sur la base la plus forte ; on le trouve grâce au diagramme vertical des pKa.</p>	
	<p>Solution tampon AH / A⁻</p> <p>RPE : $AH + A^- = A^- + AH$ $Keq = 1$ bilan de matière inchangé</p> <p>$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$</p>
	<p>Ampholyte : AH⁻</p> <p>RPE : $2 AH^- \rightleftharpoons AH_2 + A^-$ $Keq = \frac{Ka_2}{Ka_1}$</p> <p>$Ci - 2x$ x x $= \frac{x^2}{(Ci - 2x)^2}$</p> <p>$Ka_1 = \frac{(Ci - 2x) * h}{x}$ $Ka_2 = \frac{x * h}{Ci - 2x}$ $h^2 = Ka_1 Ka_2$</p> <p>$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$</p>