

Chapitre 4 – Réactions acide-base

Plan du cours

- I Acides et bases**
- II Cas particulier de l'eau**
 - II.1** Autoprotolyse de l'eau
 - II.2** pH d'une solution
- III Constante d'acidité**
 - III.1** Définition
 - III.2** Diagramme de prédominance
 - III.3** Courbes de distribution
- IV Réactions acide-base**
 - IV.1** Exemple
 - IV.2** Force d'un acide, d'une base
 - IV.3** Calcul d'un état d'équilibre

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Identifier le caractère acido-basique d'une réaction.
- Écrire l'équation d'une réaction acide-base et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre à partir des pK_a des couples acide-base mis en jeu.
- Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau.
- Utiliser un diagramme de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).

2 Cas particulier de l'eau

2.1 Autoprotolyse de l'eau

L'eau est une espèce **amphotère** : elle peut jouer le rôle d'acide dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et de base dans le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. L'eau peut donc réagir sur elle-même, conduisant à la réaction d'**autoprotolyse** de l'eau.

La réaction d'**autoprotolyse de l'eau** a lieu dans toute solution aqueuse :

Sa constante d'équilibre est appelée **produit ionique** de l'eau, notée K_e est donnée par :

À 298 K, on a $K_e = 10^{-14}$ soit $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$.

En chimie, la notation $\text{p}X$ est définie par $\text{p}X = -\log X$.

2.2 pH d'une solution

Le **potentiel hydrogène** d'une solution, noté pH est défini par

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

où $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ est exprimée en mol/L.

Application 3 – pH d'une solution

On mesure le pH d'une solution et on trouve $\text{pH} = 5$.

1. Déterminer la concentration en ions H_3O^+ .
2. Exprimer la concentration en ion HO^- en fonction du pH et du produit ionique de l'eau. Quelle espèce est majoritaire en solution ?

espace 3

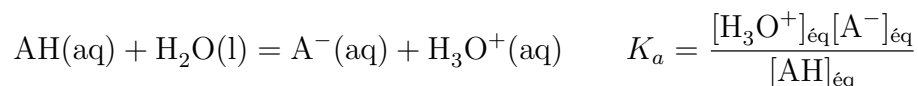
Si une solution a un pH

- **inférieur à 7**, les ions H_3O^+ sont majoritaires et la solution est **acide** ;
- **égal à 7**, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ et la solution est **neutre** ;
- **supérieur à 7**, les ions HO^- sont majoritaires et la solution est **basique**.

3 Constante d'acidité

3.1 Définitions

La **constante d'acidité** K_a est la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction d'un acide sur l'eau. Pour un couple AH/A^- , on a

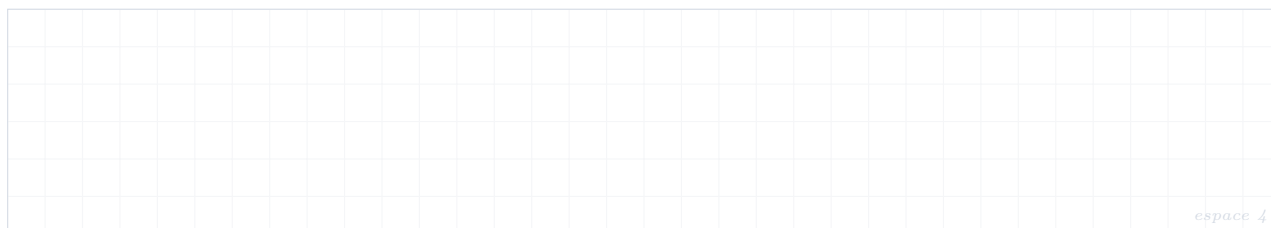


On donne souvent le pK_a d'un couple, défini par $pK_a = -\log K_a$.

Cas particulier de l'eau

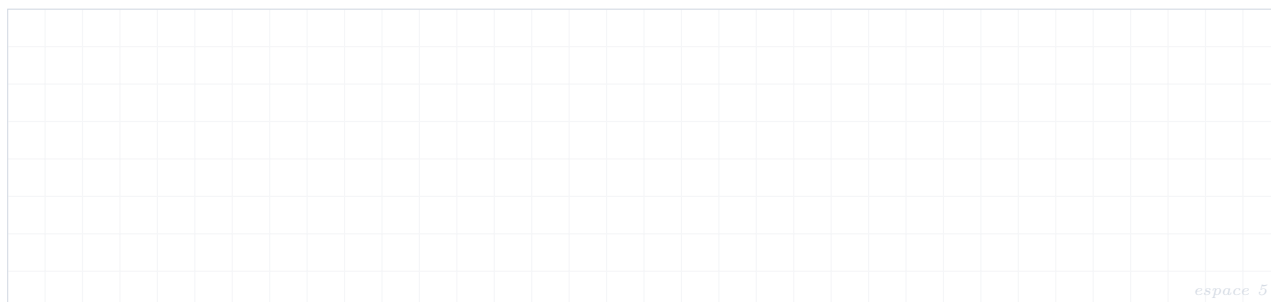
Application 4 – pK_a des couples de l'eau

Déterminer les valeurs $pK_a(H_3O^+/H_2O)$ et $pK_a(H_2O/HO^-)$ des deux couples de l'eau.

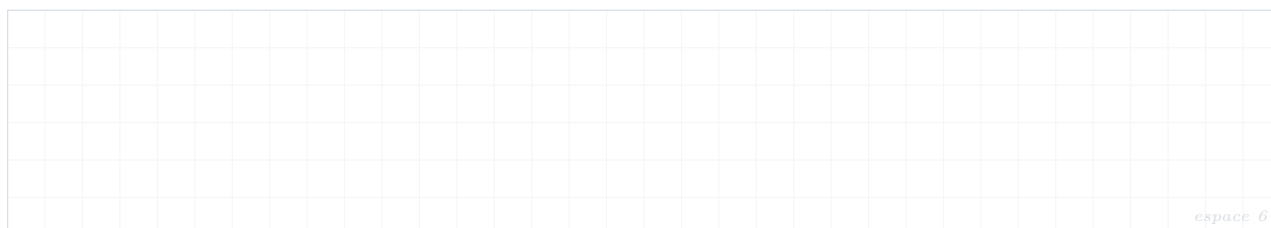


3.2 Diagramme de prédominance

On considère le couple AH/A^- . À l'équilibre, le pK_a peut s'exprimer en fonction du pH de la solution et du rapport des concentrations $[A^-]_{\text{éq}}/[AH]_{\text{éq}}$.



On en déduit le diagramme de prédominance d'un couple acide-base en fonction du pH.

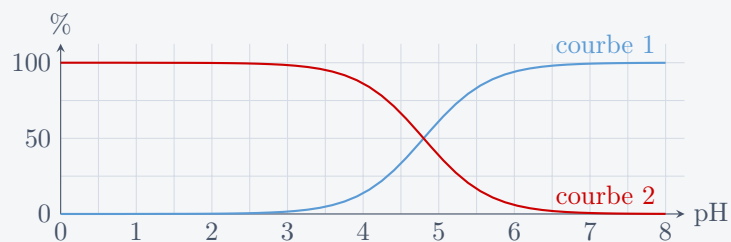


En particulier, pour $pH = pK_a$, on a $[A^-]_{\text{éq}} = [AH]_{\text{éq}}$.

3.3 Courbes de distribution

Application 5 – Courbes de distribution de l'acide éthanoïque

Les courbes de distribution des espèces CH_3COOH et CH_3COO^- sont représentées ci-dessous.



1. Associer chaque courbe à l'espèce correspondante.
2. Déterminer le $\text{p}K_a$ du couple.

espace 7

Application 6 – Cas d'un diacide

Les courbes de distribution des différents couples acide-base associés à H_2S sont représentées ci-dessous.



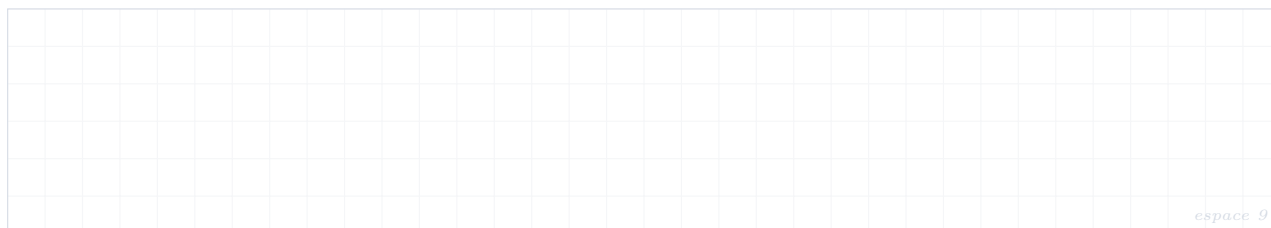
1. Déterminer les $\text{p}K_a$ des couples en présence.
2. Construire le diagramme de prédominance de ces couples.

espace 8

4 Réactions acide-base

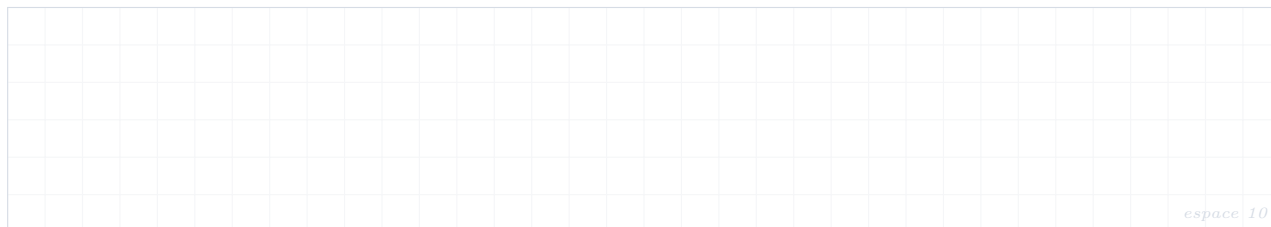
4.1 Exemple

On considère le mélange de deux espèces acide-base : l'acide chlorhydrique HCl et l'ammoniac NH_3 , associés aux couples HCl/Cl^- ($\text{p}K_{a1} = -3$) et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{p}K_{a2} = 9,2$). Le diagramme de prédominance de ces deux espèces est



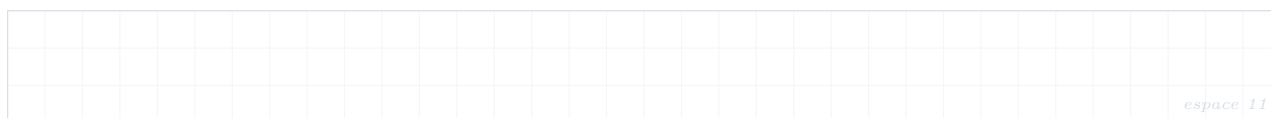
espace 9

On commence par écrire les demi-équations de réactions et les expressions des constantes d'acidité associées :



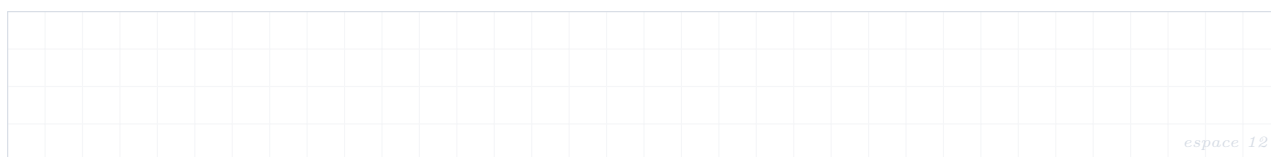
espace 10

L'équation de la réaction est donc :



espace 11

et sa constante d'équilibre s'écrit



espace 12

La réaction est donc _____.

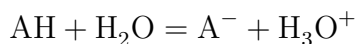
Application 7 – Réactions acide-base

Pour chacun des cas ci-dessous, indiquer si les espèces peuvent coexister ou non, écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre. Les espèces introduites sont indiquées en gras.

1. HF/F^- ($\text{p}K_a = 3,2$) et HCN/CN^- ($\text{p}K_a = 9,2$).
2. HClO/ClO^- ($\text{p}K_a = 8$) et $\text{H}_2\text{PO}_3/\text{HPO}_3^-$ ($\text{p}K_a = 2$).
3. $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ($\text{p}K_a = 6,3$) et $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ ($\text{p}K_a = 3,8$).

4.2 Force d'un acide, d'une base

Un **acide fort** réagit totalement avec l'eau. Le taux d'avancement de la réaction

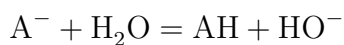


est égal à 1. Son $\text{p}K_a$ est **inférieur ou égal à 0**.

Un acide fort n'existe pas dans l'eau : il est entièrement dissocié. L'ion oxonium est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau.

Exemple : Acide chlorhydrique HCl , acide nitrique HNO_3 , acide sulfurique H_2SO_4 , etc.

Une **base forte** réagit totalement avec l'eau. Le taux d'avancement de la réaction



est égal à 1. Son $\text{p}K_a$ est **supérieur ou égal à 14**.

De même, une base forte n'existe pas dans l'eau. L'ion hydroxyde est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

Exemple : anion amidure NH_2^- , etc.

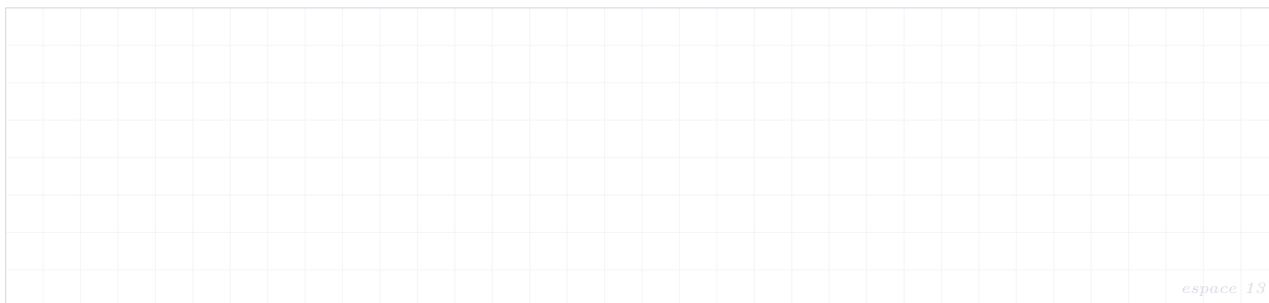
On dit que l'eau est un **solvant nivelant**. En solution aqueuse :

- tous les acides sont équivalents à H_3O^+ ;
- toutes les bases sont équivalentes à HO^- .

Application 8 – pH d'une solution d'un acide fort/d'une base forte

L'acide chlorhydrique est un acide fort, la soude une base forte.

1. Déterminer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Déterminer le pH d'une solution de soude (hydroxyde de sodium) à la concentration $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



espace 13

Les acides et les bases qui ne réagissent pas totalement avec l'eau sont des **acides et bases faibles**. Leur $\text{p}K_a$ est compris entre 0 et 14.

- tous les acides sont équivalents à H_3O^+ ;
- toutes les bases sont équivalentes à HO^- .

4.3 Calcul d'un état d'équilibre

La réaction la plus **favorisée thermodynamiquement** est celle ayant lieu entre **l'acide le plus fort** présent et **la base la plus forte** présente dans le milieu à l'état initial.

Pour déterminer la réaction prépondérante, on utilise la règle du gamma. On considère deux couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- , tels que $pK_{a1} > pK_{a2}$.

espace 14

Application 9 – Mélange d'un acide faible et d'une base faible

On mélange deux volumes V égaux d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH et d'une solution de nitrite de sodium ($Na^+ + NO_2^-$), toutes les deux à la concentration $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données, à 298 K : CH_3COOH/CH_3COO^- $pK_{a1} = 4,8$ et HNO_2/NO_2^- $pK_{a2} = 3,2$.

1. Déterminer la composition du système à l'équilibre.
2. En déduire le pH de la solution.

espace 15