

Réactions acido-basiques

Sommaire

I Acides et bases	2
I/A Couples acido-basiques	2
I/B Distribution des espèces d'un couple	4
II Réaction entre couples	6
II/A Sens de réaction	6
II/B Calculs à l'équilibre	6

Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ 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. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ 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. |
|--|--|

L'essentiel

Définitions

☐ TM4.1 : Acides et bases	2
☐ TM4.2 : pH	2
☐ TM4.3 : Constante d'acidité	3
☐ TM4.4 : Indicateur coloré	4
☐ TM4.5 : Force des acides et des bases	5
☐ TM4.6 : Réaction acide-base	6

Propriétés

☐ TM4.1 : Autoprotolyse de l'eau	3
☐ TM4.2 : Relation de HENDERSON	4
☐ TM4.3 : Conservation de la matière	5
☐ TM4.4 : Constante d'équilibre	6

Démonstrations

☐ TM4.1 : Relation de HENDERSON	4
--	---

Applications

☐ TM4.1 : Calcul direct d'un K_A	3
☐ TM4.2 : pH de l'eau pure	3
☐ TM4.3 : Calcul de constantes de réactions	6
☐ TM4.4 : Détermination d'un pH	7

Interprétations

☐ TM4.1 : Autoprotolyse de l'eau	3
---	---

Remarques

☐ TM4.1 : Solvant et écriture générique	2
☐ TM4.2 : Opérateur p	2

Exemples

☐ TM4.1 : Couples à connaître	2
☐ TM4.2 : Constantes d'acidités	3
☐ TM4.3 : Diagrammes de distributions	5

Points importants

☐ TM4.1 : Diagramme de prédominance	4
☐ TM4.2 : Sens spontané de réaction	6
☐ TM4.3 : pH à l'équilibre : réaction prépondérante	7

Erreurs communes

☐ TM4.1 : Constante d'acidité	3
☐ TM4.2 : Échelle des pK_A et ordre	5

I Acides et bases

I/A Couples acido-basiques

Définition TM4.1 : 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 TM4.1 : Couples à connaître

- | | |
|--|---|
| ◇ Oxonium/eau | ◇ Acide nitrique/ion nitrate |
| H_3O^+/H_2O | HNO_3/NO_3^- |
| ◇ Acide chlorhydrique/ion chlorure | ◇ Acide éthanoïque/ion éthanoate |
| HCl/Cl^- | CH_3COOH/CH_3COO^- |
| ◇ Acide sulfurique/ion hydrogènesulfate | ◇ Acide carbonique/ion hydrogénocarbonate |
| H_2SO_4/HSO_4^- | H_2CO_3/HCO_3^- |
| ◇ Ion hydrogènesulfate/ion sulfate | ◇ Ion ammonium/ammoniac |
| HSO_4^-/SO_4^{2-} | NH_4^+/NH_3 |
| ◇ Acide phosphorique (triacide) | ◇ Eau/ion hydroxyde |
| $H_3PO_4/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ | H_2O/HO^- |

Remarque TM4.1 : Solvant et écriture générique

- ◇ Ces ions n'existent que dans un solvant adapté. En pratique, **on se placera toujours dans l'eau**.
- ◇ En général, on écrira un couple AH/A^- 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 $[H_3O^+]$.

Définition TM4.2 : pH

Le pH dans l'eau est

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) \Leftrightarrow [H_3O^+] = c^\circ 10^{-pH}$$

◇ **pH faible** $\Leftrightarrow$ solution **acide**

◇ **pH élevée** $\Leftrightarrow$ solution **basique**

Remarque TM4.2 : Opérateur p

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

$$pX = -\log X$$

♥ Définition TM4.3 : Constante d'acidité

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



D'où

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

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

Exemple TM4.2 : Constantes d'acidités

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

$$\text{p}K_{A,1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75 \quad \text{et} \quad \text{p}K_{A,2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

$$K_{A,1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,75} \quad \text{et} \quad K_{A,2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 10^{-9,2}$$

Attention TM4.1 : Constante d'acidité

Écrite dans l'autre sens, l'équation a une constante inverse !

Application TM4.1 : Calcul direct d'un K_A

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

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

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

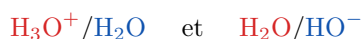
$$\Rightarrow x_f = x_{\text{eq}} = 10^{-3,38} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ainsi

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

♥ Propriété TM4.1 : Autoprotolyse de l'eau

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



Le premier couple donne



La seconde réaction est l'autoprotolyse de l'eau, c'est la réaction de l'eau sur elle-même. Sa constante est appelée **produit ionique de l'eau**, noté K_e :



Et ainsi

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow \text{p}K_e = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Interprétation TM4.1 : 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 TM4.2 : pH de l'eau pure

Déterminer donc le pH de l'eau pure.

Équation		$2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$=$	$\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$	$+$	$\text{HO}_{(aq)}^-$
Initial	$x = 0$	excès		0		0
Final	$x_f = x_{\text{eq}}$	excès		x_{eq}		x_{eq}

Ainsi

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

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_e \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = 7} \quad \text{pH neutre par définition}$$

I/B Distribution des espèces d'un couple

♥ Propriété TM4.2 : Relation de HENDERSON

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

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

Démonstration TM4.1 : Relation de HENDERSON

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

$$-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}\right) = -\log K_A - \log \frac{[\text{AH}]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}}} \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}} \quad \text{■}$$

Important TM4.1 : Diagramme de prédominance

D'après la formule précédente, on remarque que

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

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

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

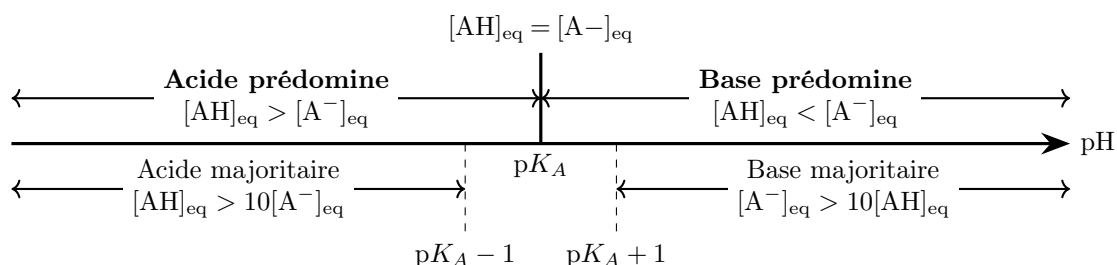


FIGURE TM4.1 – Diagramme de prédominance générique

Définition TM4.4 : 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.

♥ Définition TM4.5 : 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 :

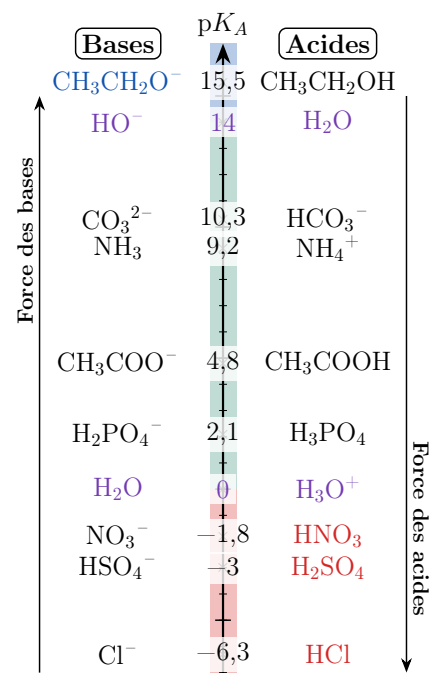


FIGURE TM4.2 –
Échelle des pK_A

! Attention TM4.2 : Échelle des pK_A et ordre

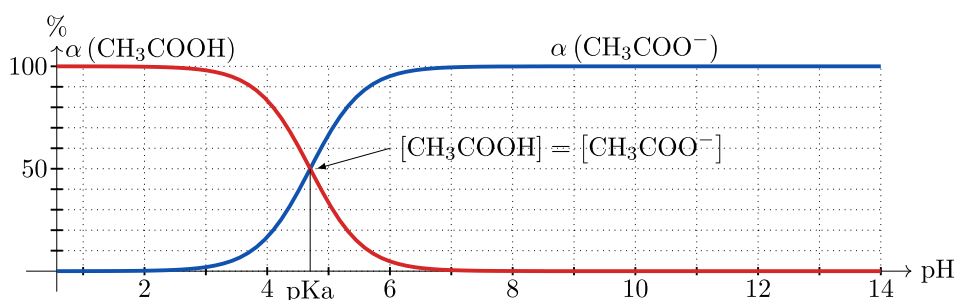
Dans une échelle des pK_A , les bases sont à gauche !

♥ Propriété TM4.3 : Conservation de la matière

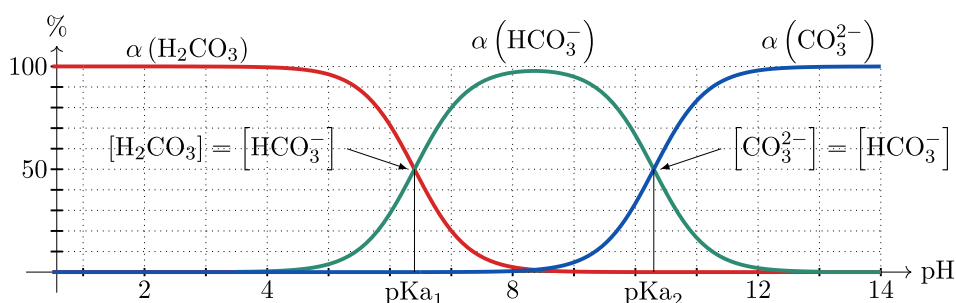
Pour une espèce pouvant exister sous plusieurs formes en solution, la somme des concentrations est une constante.

Exemple TM4.3 : 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 pK_A .

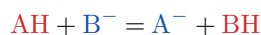


II Réaction entre couples

II/A Sens de réaction

Définition TM4.6 : 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 :



Important TM4.2 : Sens spontané de réaction

Au cours d'une réaction acide-base, la **base la plus forte** réagit avec l'**acide le plus fort**. Cette règle se schématise avec la **règle du gamma**, voir Figure TM4.4.

Cela se détermine aussi avec un diagramme de prédominance. En effet, deux espèces de **domaines disjoints** vont réagir ensemble pour donner les espèces qui peuvent exister ensemble au même pH, voir Figure TM4.3.

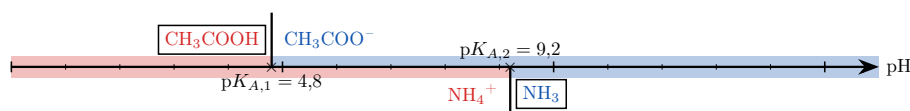


FIGURE TM4.3 – Domaines disjoints.

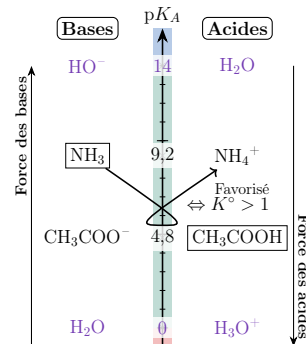


FIGURE TM4.4 – Échelle pK_A

II/B Calculs à l'équilibre

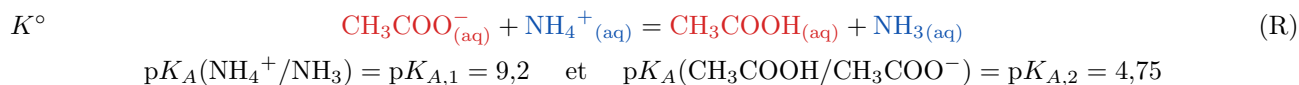
♥ Propriété TM4.4 : Constante d'équilibre

La constante d'équilibre de la réaction entre un acide de pK_{acide} et une base de pK_{base} est

$$K^\circ = 10^{\text{p}K_{\text{base}} - \text{p}K_{\text{acide}}}$$

♥ Application TM4.3 : Calcul de constantes de réactions

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



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

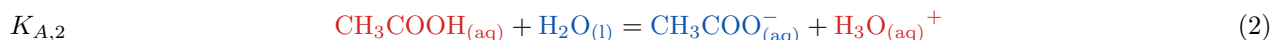
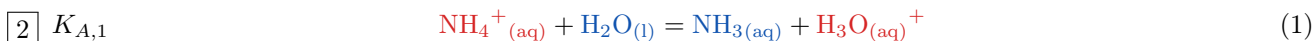
$$K_{\text{A},1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad K_{\text{A},2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

Or

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

On identifie

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



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

Important TM4.3 : pH à l'équilibre : réaction prépondérante

- 1 Lors de la réaction entre plusieurs couples acide-base, on dresse une échelle en pK_A en mettant les couples, et on encadre les espèces présentes.
- 2 La réaction prépondérante est entre l'acide présent le plus fort et la base présente la plus forte ^a.
- 3 La RP est favorisée selon la règle du gamma :

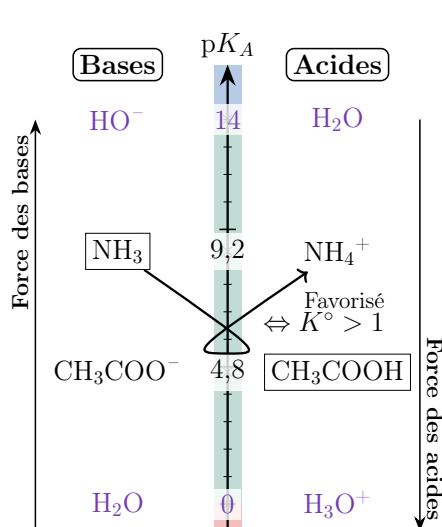


FIGURE TM4.5 – Favorisé

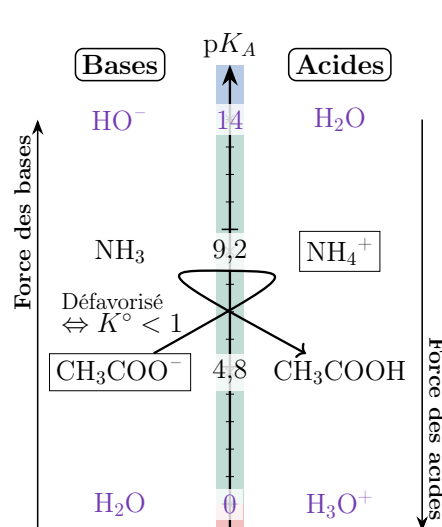


FIGURE TM4.6 – Défavorisé

Et on trouve la constante de la RP en calculant :

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

- 4 On dresse un tableau d'avancement et on résout, si besoin avec la relation d'HENDERSON.
- 5 Si la RP est totale, on recommence avec les espèces suivantes. On s'arrête lorsque la RP est limitée.

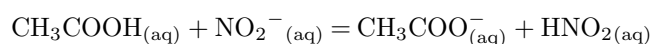
Application TM4.4 : Détermination d'un pH

On mélange $V_0 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóïque à $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et le même volume d'une solution de nitrite de sodium ($Na^+; NO_2^-$) à la même concentration. On donne

$$pK_{A,1} = pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,74 \quad \text{et} \quad pK_{A,2} = pK_A(HNO_2/NO_2^-) = 3,2$$

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

- 1 On dresse l'échelle de pK_A et on encadre les espèces présentes.
- 2 Réaction prépondérante :



- 3 $K^\circ = 10^{pK_{A,2} - pK_{A,1}} = 10^{-1,54}$: elle est en effet limitée.
- 4 On dresse le tableau, en faisant attention au fait qu'on a dilué par 2 :

$$[CH_3COOH]_0 = \frac{c_0 V_0}{V} = \frac{c_0}{2} = [NO_2^-]_0$$

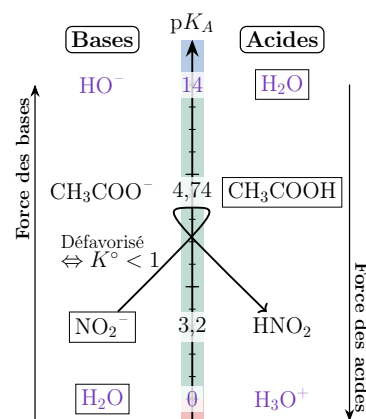


FIGURE TM4.7 – Échelle

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

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}

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

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

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

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A,1} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}\right) = 4,0$$

Successivité des réactions

Dans la pratique, toutes les réactions possibles se font simultanément. Dans la méthode de la RP, on suppose que les réactions sont successives. Ceci n'est vérifié que si les $\text{p}K_A$ sont suffisamment éloignés. On prend en général le critère suivant :

$$\text{réactions successives} \Leftrightarrow |\text{p}K_{\text{base}} - \text{p}K_{\text{acide}}| \geq 4$$

ce qui revient à considérer que 99% de la première espèce a réagi avant que 1% de la seconde ne commence à réagir. Si l'on vous pose la question de simultanéité ou de successivité, il faut :

- ◇ Vérifier les $\text{p}K_A$ et les comparer ;
- ◇ Si $|\Delta \text{p}K_A| \approx 4$ et qu'il y a un doute, alors on se repose sur les données expérimentales pour trancher : la deuxième espèce est-elle consommée à la fin de la première ou pas ?