

Soutien 9 : Réaction acide-base

Acide et base selon Bronsted :

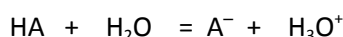
• Un **acide** est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons H^+ .

Une **base** est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons H^+ .

Un **amphotère** est une espèce capable de se comporter comme l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

• Pour évaluer l'aptitude d'un acide (respectivement d'une base) à céder (resp. à capter) un proton, on évalue la constante d'équilibre de sa réaction avec l'eau.

La **constante d'acidité d'un couple acide/base** est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de l'acide au contact de l'eau :



On en déduit l'expression de K_A :

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \text{ avec les concentrations à l'équilibre}$$

On définit également le pK_A : $pK_A = -\log K_A$

• Quelques couples acide-base à connaître :

- Couples de l'eau H_3O^+ - ion hydronium/ H_2O : $pK_A (H_3O^+/H_2O) = 0$
 H_2O/HO^- - ion hydroxyde : $pK_A (H_2O/HO^-) = 14$
- Acide chlorhydrique HCl/Cl^- (ion chlorure)
- Acide nitrique HNO_3/NO_3^- (ion nitrate)
- Acide sulfurique H_2SO_4 qui est un diacide
- Acide phosphorique H_3PO_4 qui est un triacide
- Acide acétique CH_3COOH / CH_3COO^- (ion acétate) : $pK_A (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$
- Ion ammonium $NH_4^+ /$ ammoniac NH_3 : $pK_A (NH_4^+/NH_3) = 9,2$
- Couples du dioxyde de carbone – Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau forme l'acide carbonique H_2CO_3 qui est un diacide.
 H_2CO_3 / HCO_3^- (ion hydrogénocarbonate) : $pK_A (H_2CO_3 / HCO_3^-) = 6,3$
 HCO_3^- / CO_3^{2-} (ion carbonate) : $pK_A (HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,3$

• La réaction d'équation $2 H_2O = HO^- + H_3O^+$ est appelée **autoprotolyse de l'eau**. La constante d'équilibre associée à cet équilibre est appelée **produit ionique de l'eau**, notée K_e .

$$pK_e = -\log K_e = 14 \quad \text{à } 25^\circ C$$

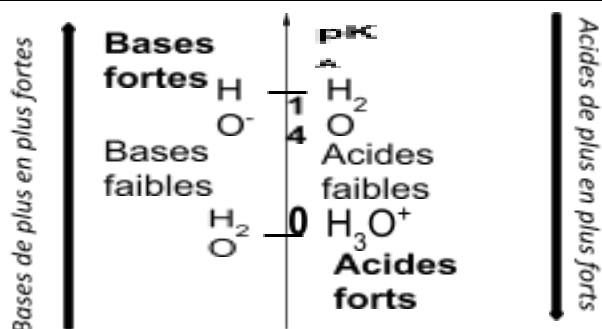
Force d'un acide ou d'une base :

• Un **acide fort** est un acide qui fait une réaction totale avec l'eau, le pK_A du couple est inférieur à 0.

Une **base forte** est une base qui fait une réaction totale avec l'eau, le pK_A du couple est supérieur à 14.

Un acide est d'autant plus fort que la constante d'acidité du couple est élevée et son pK_a est faible.

Un base est d'autant plus forte que la constante d'acidité du couple est faible et son pK_a est élevé.



- La réaction de plus grande constante thermodynamique est celle entre l'acide le plus fort (la plus basse sur l'axe de pK_A) et la base la plus forte (la plus haute sur l'axe de pK_A).

Constante thermodynamique d'équilibre pour une réaction A/B : $K^\circ = 10^{pK_{base} - pK_{acide}}$

pH d'une solution aqueuse :

- Le pH est défini à partir de l'activité des ions H_3O^+ . En solution diluée :

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Une solution est **acide si $pH < 7$** , elle est dite **basique si $pH > 7$** .

- **Relation de Henderson :**
$$pK_A = -\log \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

donc :

$$pH = pKa + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

- Une **solution tampon** est une solution dont le pH varie peu :

- Par addition modérée d'acide ou de base
- Par dilution modérée

Une solution équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée se comporte comme une solution tampon, avec $pH = pK_A$.

Diagramme de prédominance d'un couple acide faible/base faible dans l'eau :

Pour un couple (HA/A⁻), on dit **que HA est majoritaire devant A⁻** si $[HA] > 10 [A^-]$.

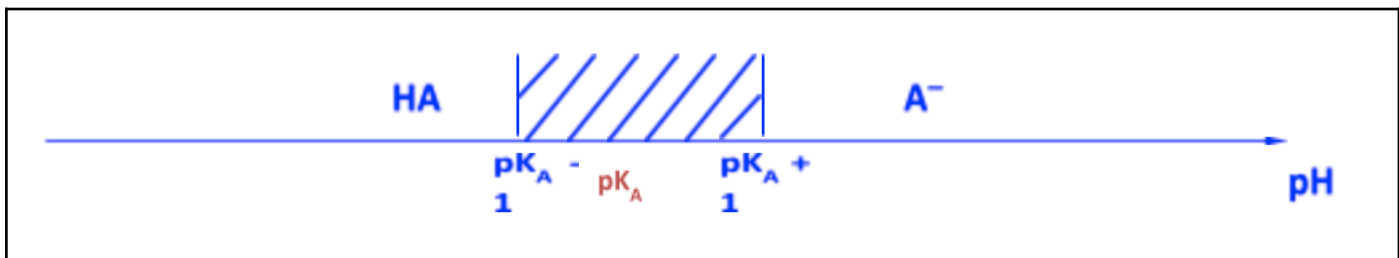
Le pH vérifie alors :

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{et} \quad \frac{[A^-]}{[HA]} < \frac{1}{10} \quad \text{donc} \quad \log \frac{[A^-]}{[HA]} < -1 \quad \text{donc} \quad pH < pKa - 1$$

On dit que **A⁻ est majoritaire devant HA** si $[A^-] > 10 [HA]$.

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{et} \quad \frac{[A^-]}{[HA]} > 10 \quad \text{donc} \quad \log \frac{[A^-]}{[HA]} > 1 \quad \text{donc} \quad pH > pKa + 1$$

On en déduit le diagramme de majorité du couple (HA/A⁻) :



Calcul de pH : Méthode de la réaction prépondérante



Étape 1 : Faire la liste de toutes les espèces présentes en solution à l'instant initial et faire un axe de pK_A

Ne pas oublier les couples de l'eau !

Étape 2 : Obtention d'un système équivalent dans lequel toutes les réactions ont des constantes $K^\circ > 1$

Test du système
On liste les réactions dans le système.
Y-a-t-il des réactions avec $K^\circ > 1$?

OUI

On crée un système équivalent (SE) en faisant avancer la réaction de plus grand K° au maximum, comme si elle était totale.
Nouveau bilan des espèces présentes dans ce SE

NON

Étape 3 : Détermination de l'équilibre de contrôle.
Il s'agit de la réaction prépondérante, de plus grande constante de réaction, qui vérifie $K^\circ > 1$. Elle détermine la composition du système à l'équilibre.

Étape 4 : Faire un tableau d'avancement pour cette réaction prépondérante (RP) et déterminer l'avancement volumique x à l'équilibre en résolvant :

Pour simplifier, il est possible de faire une hypothèse (réaction peu avancée).

Étape 5 : Vérifier que la méthode ne donne pas un résultat absurde !

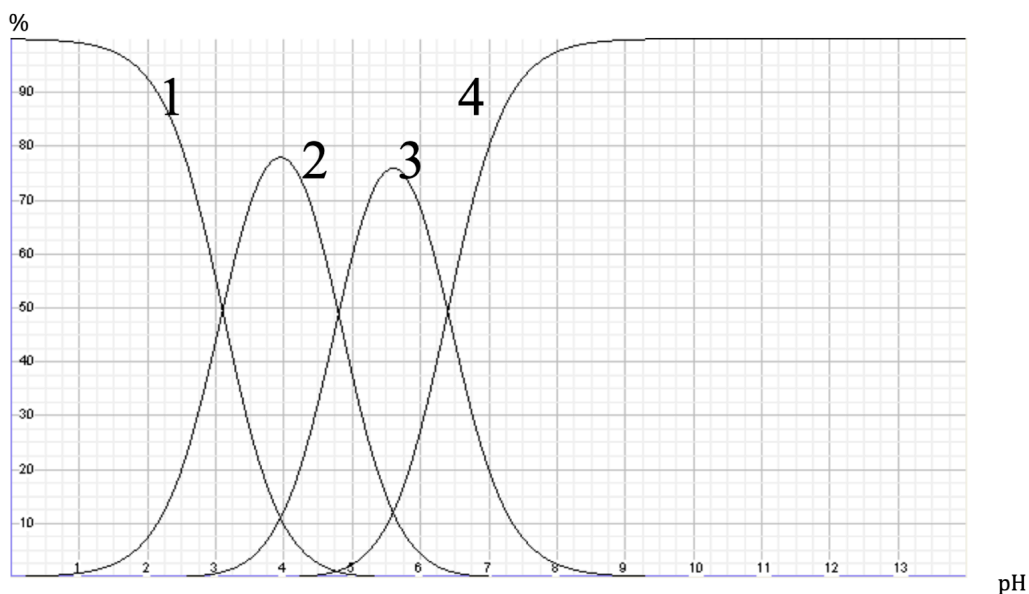
Plusieurs points à vérifier :

- Attention aux solutions très peu concentrées !
Ex : si on met une concentration de 10^{-10} mol/L de (H_3O^+, Cl^-) dans l'eau, on aura pas $pH = 10$! On aura $pH = 7$ grâce à l'autoprotolyse de l'eau.
- En traçant rapidement un diagramme de prédominance, vérifier que le pH est cohérent avec les espèces majoritairement présentes en solution.

Application - Étude de l'acide citrique :

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide que l'on notera AH_3 . Son diagramme de répartition est fourni ci-dessous.

1. Identifier chacune des courbes.
2. En déduire les pKa de chacun des couples.



On prépare une solution en dissolvant 5,25 g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ dans 250 mL d'eau distillée. La solution est agitée et on attend l'état d'équilibre. On appelle cette solution (S).

On introduit dans (S) quelques gouttes d'hélianthine. Une coloration rose apparaît ce qui montre que le pH de la solution est inférieur à 3,1.

3. Calculer la concentration initiale en acide citrique.
4. D'après le diagramme de distribution, quelles sont les formes acido-basiques de l'acide citrique que l'on peut négliger ?
5. Déterminer par le calcul le pH de la solution ainsi que la concentration des espèces non négligeables dans (S) et leur pourcentage.
6. Vérifier l'hypothèse de la question 4.

Données : Masse molaire : H : 1 g/mol, O : 16 g/mol, C : 12 g/mol