

Transformation de la matière

TM3 Réactions acido-basiques

I Présentation	2
1.) Les couples acide-base Théorie de Bronsted (fin XIX)	2
2.) Propriétés acido-basiques de l'eau solvant	2
II Force d'un acide ou d'une base	3
1.) Définition.....	3
2.) Les domaines de prédominance	5
III Concurrence entre deux couples acide/base.....	5
1.) Principe	5
2.) Conséquence : effet niveling de l'eau.....	6
3.) La réaction prépondérante	7
IV Diagramme de distribution. Exemple de l'acide citrique	7
V Exemples d'application de la méthode de la RP:	8
1.) Acide seul dans l'eau :	8
2.) Base seule dans l'eau :	8
3.) Réaction de l'acide nitreux HNO_2 sur l'ammoniaque NH_3	8



Les explosions au port de Beyrouth de 2020 sont la succession de deux explosions dans le port de Beyrouth, au Liban, le 4 août 2020, aux alentours de 18 h.

La seconde explosion de 2 750 tonnes de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 stockées dans le hangar numéro 12 de la zone portuaire provoque des dégâts humains et matériels considérables à travers la ville et parmi les navires mouillant au port.

Le bilan final sera de 215 morts et 6 500 blessés. Un an après l'explosion, les dégâts sont estimés à près de quatre milliards d'euros par la Banque mondiale.

<https://www.cas.org/fr/resources/cas-insights/safety/ammonium-nitrate-making-it-safer-today-better-tomorrow>

Islande, Namaskaro : mares de boues grisées par le soufre, brûlées par l'acide sulfurique.



I Présentation

1.) Les couples acide-base Théorie de Bronsted (fin XIX)

Un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de libérer un proton H^+ .
Un acide pouvant libérer plusieurs protons est appelé polyacide.

Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capturer un proton H^+ .
Une base pouvant capturer plusieurs protons est appelée polybase.

A tout acide est associée une base conjuguée et réciproquement.

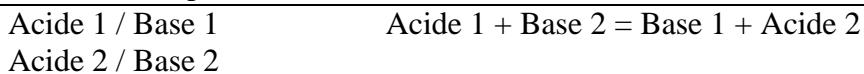
On parlera de couple acide-base Acide / Base. Acide = Base + H^+

Une espèce qui joue à la fois le rôle d'acide et de base dans deux couples différents est un ampholyte. On dit qu'elle est amphotère.

Exemple d'ampholyte : ion hydrogénocarbonate HCO_3^-

Les protons H^+ n'existant pas à l'état libre en solution aqueuse, un acide ne pourra libérer un proton que s'il existe une base susceptible de le capturer.

Une réaction acido-basique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.



Exemples : acide acétique ou éthanoïque (dans le vinaigre) $CH_3CO_2H : CH_3CO_2H_{(aq)} / CH_3CO_2^-$

ammoniaque $NH_3 : NH_4^+ / NH_3_{(aq)}$

2.) Propriétés acido-basiques de l'eau solvant

L'eau est un ampholyte : c'est la base conjuguée de l'ion oxonium $H_3O^+ : H_3O^+ / H_2O_{(l)}$

c'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde $OH^- : H_2O_{(l)} / OH^-$

La réaction acido-basique mettant en jeu les deux couples de l'eau est appelée réaction d'autoprotolyse de l'eau de constante d'équilibre le produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$ à $25^\circ C$.

On définit le potentiel hydrogène de la solution $pH = -\log(a_{H_3O^+})$

La concentration en ions oxonium dans une solution aqueuse peut varier sur une grande plage de valeurs. On utilise donc une échelle plus adaptée avec la mesure du pH de la solution

Pour une solution diluée : $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$ donc $[H_3O^+] = c^\circ 10^{-pH}$

$[H_3O^+]$ est la concentration en oxonium dans la solution aqueuse.

c° est la concentration standard qui a toujours la même valeur : $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

\log représente la fonction logarithme décimal : $y = \log x \Leftrightarrow x = 10^y$.

On mesure expérimentalement le pH d'une solution aqueuse à l'aide d'un pH-mètre, muni d'une sonde pH-métrique.

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

$$pK_e = pH + pOH$$

II Force d'un acide ou d'une base

1.) Définition

Le solvant eau joue le rôle d'acide ou de base ;

a) Acide fort ou base forte

Un acide ou une base sont forts lorsque leur réaction sur l'eau est totale.

Les bases ou acides conjugués sont dits indifférents : ils ne réagissent pas sur l'eau.

Acide fort AH (ou BH^+) :

Exemples d'acide fort: acide chlorhydrique HCl

acide nitrique HNO_3

acide sulfurique (ou vitriol) H_2SO_4

Base forte A^- (ou B) :

Exemples de base forte : Soude (ou hydroxyde de sodium) $NaOH$

b) Acide faible / base faible AH / A^- ou BH^+ / B :

Un acide ou une base sont dits faibles si leur réaction sur l'eau n'est pas totale.

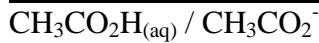
Les acides et les bases conjugués seront aussi faibles.

La réaction de l'acide faible sur l'eau est un équilibre caractérisé par la constante d'équilibre appelée constante d'acidité K_A .

La réaction de la base faible sur l'eau est un équilibre caractérisé par la constante d'équilibre appelée constante de basicité K_B .

Acide faible AH ou BH⁺:

Exemples d'acide faible : acide acétique ou éthanoïque (dans le vinaigre) **CH₃CO₂H :**



Base faible A⁻ ou B :

Exemples de base faible : **Ammoniaque NH₃** NH₄⁺ / NH_{3(aq)}

ion carbonate CO₃²⁻ HCO₃⁻ / CO₃²⁻

Un couple acide faible/base faible peut donc être caractérisé par sa constante d'acidité.

Pour les couples de l'eau : On étudie l'action de l'acide sur l'eau

H₃O⁺ / H₂O_(l)

H₂O_(l) / OH⁻

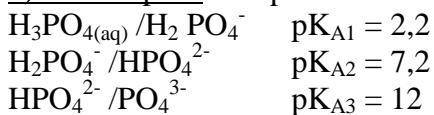
2.) Les domaines de prédominance

a) Couple acide faible/base faible AH/A⁻

Diagramme de prédominance



b) Les couples multiples



exemple : Polyacide **Acide phosphorique H₃ PO₄ Triacide faible**



III Concurrence entre deux couples acide/base

1.) Principe

On met en solution acide 1 et base 2.

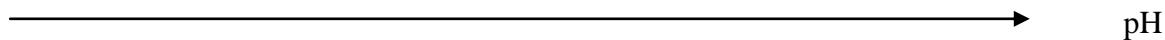
Réaction envisagée : acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2

acide 1 / base 1

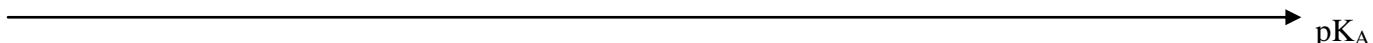
acide 2 / base 2

1^{er} cas: $K^\circ > 1$ Réaction favorable sens 1. $pK_{A2} > pK_{A1}$

Si $pK_{A2} - pK_{A1} \geq 3$, $K^\circ \geq 10^3$: la réaction est considérée comme quasi-totale, si les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques (pas de produits à l'état initial, réactifs en quantité proportionnelle aux coefficients stœchiométriques).

Diagramme de prédominance

Les domaines de prédominance des réactifs sont disjoints, ils ne peuvent donc pas coexister en solution car il n'existe pas de pH pour lequel ils peuvent tous deux être présents. Ils vont donc réagir.

Classement des pKa :

Il y a réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte

2^{ème} cas : $K^\circ < 1$ Réaction défavorable sens 1. $pK_{A2} < pK_{A1}$

Si $pK_{A1} - pK_{A2} \geq 3$, $K^\circ \leq 10^{-3}$: la réaction est considérée comme quasi-nulle.

Remarque : S'il y a initialement en solution acide 1, base 1, acide 2, base 2, il faut calculer le quotient de réaction à l'état initial Q_{EI} .

2.) Conséquence : effet nivellant de l'eau

Tout acide plus fort que H_3O^+ réagit totalement sur l'eau. Un acide de $pK_A < 0$, c'est-à-dire $K_A > 1$, ne peut pas exister dans l'eau. HA est un acide fort, il est totalement dissocié dans l'eau sous forme de A^- , qui est une base indifférente.

Toute base plus forte que OH^- réagit totalement sur l'eau. Une base de $pK_A > 14$, c'est-à-dire $K_A < 10^{-14}$, ne peut pas exister dans l'eau. A^- est une base forte, elle est sous forme de AH dans l'eau, qui est un acide indifférent.

A 25°C, les pK_A des couples acide/base sont compris entre 0 et 14 en solution aqueuse.



Classement des pKa :

3.) La réaction prépondérante

La réaction prépondérante est la réaction de l'acide le plus fort sur la base la plus forte, tous deux en quantité non négligeable dans la solution. C'est la réaction de plus grande constante d'équilibre si on est dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond à une valeur maximale pour ΔpK_A .

1. Faire un bilan des espèces introduites en solution.

Si l'une des espèces introduites est totalement dissociée (acide fort, solide dissout), faire le bilan après cette dissociation.

2. Faire un classement des pKa en mettant en évidence les espèces présentes en quantité non négligeable (dont l'eau !)

3. En déduire la réaction prépondérante RP1 et calculer sa constante d'équilibre K_1°

Faire un premier bilan à l'aide de la réaction prépondérante, en négligeant certaines concentrations.

Attention : Si $K_1^\circ \gg 1$, étudier la nouvelle réaction prépondérante, avec les espèces obtenues à partir du bilan de RP1. Sinon, passer au point 4

4. Calculer toutes les concentrations à l'aide de la réaction prépondérante, ainsi que le pH de la solution.

5. Vérifier que les espèces négligées le sont bien, sur un diagramme de prédominance

IV Diagramme de distribution. Exemple de l'acide citrique

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7(aq)$ est un triacide noté $H_3A_{(aq)}$. Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant "A" lorsque le pH varie.

1) En comparant avec le diagramme de prédominance, identifier chaque courbe.

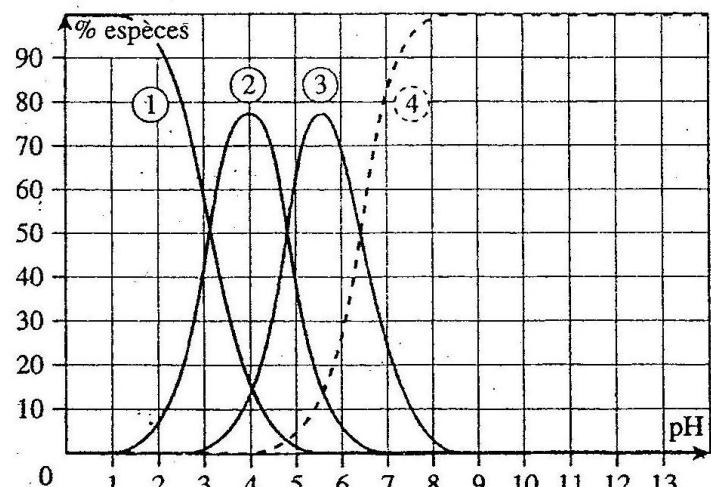
2) En déduire les constantes pK_{Ai} et K_{Ai} relatives aux trois couples mis en jeu.

3) 250,0 mL de solution ont été préparés en dissolvant 1,05 g d'acide citrique mono-hydraté $C_6H_8O_7.H_2O$ de masse molaire $M = 210,0 \text{ g.moL}^{-1}$.

a) Calculer la concentration c de la solution.

b) Déterminer par le calcul la composition du mélange à $\text{pH} = 4,5$.

La retrouver de façon approximative à partir de la concentration c et du diagramme de distribution.



V Exemples d'application de la méthode de la RP:

Déterminer toutes les concentrations ainsi que le pH de la solution à l'équilibre en utilisant la méthode de la réaction prépondérante.

1.) Acide seul dans l'eau :

- a) HCl $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$
- b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $pK_A = 4,8$

2.) Base seule dans l'eau :

- a) NaOH $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$
- b) NH_3 $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $pK_A = 9,2$

3.) Réaction de l'acide nitreux HNO_2 sur l'ammoniaque NH_3

HNO_2 $v_1 = 10 \text{ mL}$, $c_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. $pK_{A1} (\text{HNO}_{2(\text{aq})} / \text{NO}_2^-) = 3,2$ NH_3 $v_2 = 10 \text{ mL}$, $c_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. $pK_{A2} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_{3(\text{aq})}) = 9,2$