

Résumé de cours Transformation de la matière TM3 Réactions acido-basiques

Couple Acide / Base : Acide = Base + H⁺

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

L'eau est un ampholyte : c'est la base conjuguée de l'ion oxonium H₃O⁺ : H₃O⁺ / H₂O_(l)
c'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde OH⁻ : H₂O_(l) / OH⁻

La réaction acido-basique mettant en jeu les deux couples de l'eau est appelée
réaction d'autoprotolyse de l'eau: 2 H₂O_(l) = H₃O⁺ + OH⁻

Produit ionique de l'eau : Ke = [H₃O⁺].[OH⁻] = 10⁻¹⁴ à 25°C.

Potentiel hydrogène de la solution pH = -log(a_{H₃O⁺})

Pour une solution diluée : pH = -log $\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$ donc [H₃O⁺] = c° · 10^{-pH}

c° = 1 mol.L⁻¹ concentration standard. y = logx ⇔ x = 10^y

$$pKe = -\log(Ke) = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad pKe = pH + pOH$$

Acide fort, base forte: La réaction de l'acide fort ou de la base forte 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⁺): AH + H₂O → A⁻ + H₃O⁺

Exemples : acide chlorhydrique HCl acide fort
acide nitrique HNO₃ acide fort
acide sulfurique (ou vitriol) H₂SO₄ acide fort

Base forte A⁻ (ou B): A⁻ + H₂O → AH + OH⁻

Exemple : Soude (ou hydroxyde de sodium) base forte NaOH_(s) $\xrightarrow{\text{eau}}$ Na⁺ + OH⁻

Acide faible / base faible AH / A⁻ (ou BH⁺ / B) : leur réaction sur l'eau n'est pas totale.

Les acides et les bases conjugués seront aussi faibles.

Acide faible AH (ou BH⁺): AH + H₂O = A⁻ + H₃O⁺ constante d'acidité K_A = $\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

Exemples : Acide acétique ou éthanoïque (vinaigre) CH₃CO₂H acide faible CH₃CO₂⁻ / CH₃CO₂⁻
Ammoniaque NH₃ base faible NH₄⁺ / NH_{3(aq)}

Exemple : ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ ampholyte CO_{2(aq)} / HCO₃⁻ HCO₃⁻ base faible
HCO₃⁻ / CO₃²⁻ HCO₃⁻ acide faible
(CO_{2(aq)}, H₂O) équivaut à H₂CO_{3(aq)}

Acide phosphorique H₃PO₄ Triacide faible H₃PO_{4(aq)} / H₂PO₄⁻ H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻ HPO₄²⁻ / PO₄³⁻

Remarque : Le pK_A peut aussi se noter pKa.

Concurrence entre deux couples acide/base : On met en solution acide 1 et base 2.

Réaction envisagée : acide 1 + base 2 = base 1 + acide 2 de constante K°

(à exprimer en fonction de K_{A1} , K_{A2} . On refait la démo sur chaque exemple).

acide 1 / base 1

acide 1 + H₂O = base 1 + H₃O⁺

K_{A1}

acide 2 / base 2

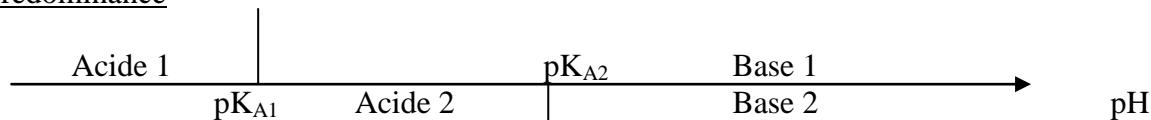
acide 2 + H₂O = base 2 + H₃O⁺

K_{A2}

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

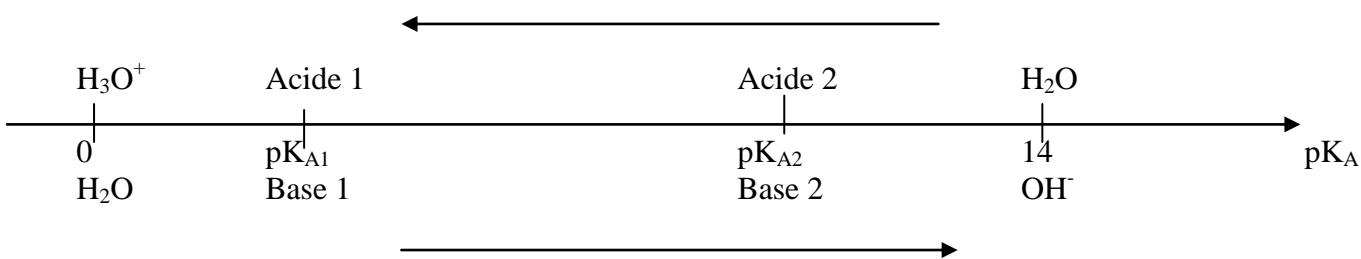
Si $pK_{A2} - pK_{A1} \geq 3$, $K^\circ \geq 10^3$: la réaction est considérée comme quasi-totale, si les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques (pas de produits à l'état initial, réactifs en quantité proportionnelle aux coefficients stœchiométriques).

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}.

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

Méthode de 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 dissous), faire le bilan après cette dissociation.

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

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

Calculer toutes les concentrations à l'aide de la réaction prépondérante, en négligeant certaines concentrations.

Si K° >> 1, étudier la nouvelle réaction prépondérante, avec les nouvelles concentrations.

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