



Réactions acido-basiques

Prérequis

- | | | |
|--|---|-----------------|
| | Déterminer l'avancement final d'une réaction : cas équilibré, cas quasi-totale et cas d'une rupture d'équilibre | C1 |
| | Quotient de réaction, activité et constante d'équilibre | C1 |
| | Dosage, titrage | Lycée & TP |
| | Notion de pH, d'acide et de base | Collège & Lycée |
| | Résolution de polynôme | Math |

I Acides et bases

I.A Définition

À connaître

Définition d'un acide. Définition d'une base.

Savoir-faire

- Identifier un acide ou une base dans une réaction chimique ;
- Écrire la demi-équation acido-basique associée à un couple acide/base.

I.B Couple acide/base

À connaître

Couples acide/base usuels à connaître : Acide chlorhydrique / ion chlorure, acide acétique (éthanoïque) / ion éthanoate, ion ammonium / ammoniaque, eau / soude.

I.C Réaction acido-basique

Savoir-faire

Écrire l'équation d'une réaction acido-basique entre un acide et une base.

Application 1 : quelques réaction acido-basiques

Énoncé

- Écrire la réaction entre l'acide acétique et l'ammoniac.
- De même entre l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-).
- De même entre l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'eau.

Solution

- ① $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$
- ② $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{CO}_3$
- ③ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

II L'eau : un ampholyte

II.A Autoprotolyse de l'eau

 **À connaître**

Équation de l'autoprotolyse de l'eau. Constante d'autoprotolyse de l'eau à 25 °C : $K_e = 1 \times 10^{-14}$.

II.B pH

 **À connaître**

Définition du pH. Relation entre le pH et la concentration en ions oxonium dans une solution aqueuse.

 **Savoir-faire**

Calculer le pH d'une solution à partir de la concentration en ions hydronium (H_3O^+) ou hydroxyde (HO^-).

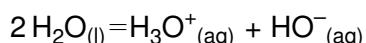
Application 2 : autoprotolyse de l'eau

Énoncé

- ① Écrire la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
- ② Écrire l'expression du produit ionique de l'eau K_e .
- ③ En déduire le pH de l'eau pure.

Solution

- ① La réaction d'autoprotolyse de l'eau est :



- ② L'expression du produit ionique de l'eau K_e est :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{(C^\circ)^2}$$

- ③ la réaction forme autant de mole d'hydronium que d'hydroxyde. Donc :

$$K_e = \frac{x^2}{(C^\circ)^2}$$

D'où l'on tire le pH de l'eau pure :

$$pH = -\log_{10}(x) = pK_e/2 = 7$$

III Réaction acido-basique avec l'eau

III.A Action d'un acide sur l'eau

III.A.1 Acide fort



À connaître

Définition d'un acide fort. Conséquences sur la réaction acido-basique avec l'eau.



Savoir-faire

Calculer le pH d'une solution d'acide fort.



Application 3 : Réaction d'un acide fort avec l'eau

Énoncé

- ① Rappeler la formule de l'acide chlorhydrique. Cet acide est-il fort ou faible ? Quelle est sa base conjuguée ?
- ② Écrire la réaction de dissociation de l'acide chlorhydrique dans l'eau. Que peut-on dire de cette réaction ?
- ③ En déduire le pH si on ajoute une concentration C_a d'acide fort dans l'eau.
- ④ Effectuer le calcul numérique pour $C_a = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Solution

- ① Rappeler la formule de l'acide chlorhydrique. Cet acide est-il fort ou faible ? Quelle est sa base conjuguée ?
- ② Écrire la réaction de dissociation de l'acide chlorhydrique dans l'eau. Que peut-on dire de cette réaction ?
- ③ En déduire le pH si on ajoute une concentration C_a d'acide fort dans l'eau.
- ④ Effectuer le calcul numérique pour $C_a = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- ⑤ La formule de l'acide chlorhydrique est HCl. C'est un acide fort, car il se dissocie totalement dans l'eau. Sa base conjuguée est l'ion chlorure Cl^- .
- ⑥ La réaction de dissociation de l'acide chlorhydrique dans l'eau est :



Cette réaction est totale : l'acide chlorhydrique se dissocie complètement dans l'eau.

- ⑦ Pour un acide fort, la concentration en ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est égale à la concentration initiale d'acide C_a (Faire un TA si besoin). Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$$

Le pH est donc :

$$\text{pH} = -\log_{10}(C_a)$$

- ⑧ Pour $C_a = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$:

$$\text{pH} = -\log_{10}(1 \times 10^{-3}) = 3$$

Le pH de la solution est donc 3.



III.A.2 Acide faible

À connaître

Définition d'un acide faible. Conséquences sur la réaction acido-basique avec l'eau. Définition de la constante d'acidité K_a . Relation entre K_a et la force d'un acide.

Savoir-faire

Calculer le pH d'une solution d'acide faible à l'aide de la constante d'acidité K_a .

Application 4 : pH d'un acide faible

Énoncé

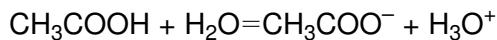
Données : $pK_A = 4,8$ pour l'acide acétique (CH_3COOH).

Nous considérons une solution d'acide acétique de concentration apportée $C_a = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- ① Écrire la réaction de dissociation de l'acide acétique dans l'eau.
- ② Écrire l'expression de la constante d'acidité K_A . La réaction est-elle quasi-totale ou équilibrée ? L'acide acétique est-il fort ou faible ?
- ③ Déterminer l'avancement final x_f de la réaction. Aide : utiliser l'hypothèse $K_a \ll 1$.
- ④ En déduire le pH de la solution d'acide acétique.

Solution

①



② $K_A = 10^{-4,8}$ La réaction est équilibrée (très peu avancée). L'acide acétique est un acide faible.

③ Faire TA. Dans l'hypothèse où la réaction est très peu avancée : $x_f \simeq \sqrt{K_A C_a C^\circ}$ A.N $x_f = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

④ $pH = 3,9$.

III.B Action d'une base sur l'eau

À connaître

Définition d'une base forte et d'une base faible. Conséquences sur la réaction acido-basique avec l'eau. Définition de la constante de basicité K_b . Relation entre K_b et la force d'une base.

Savoir-faire

Déterminer la constante de basicité K_b d'une base à partir de la constante d'acidité K_a de son acide conjugué.

Savoir-faire

Calculer le pH d'une solution de base forte ou faible.

Application 5 : pH d'une base faible

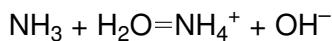
Énoncé

Soit une solution contenant une concentration apportée $C_b = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ d'ammoniac. Donnée : $pK_a = 9,2$ pour le couple $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$.

- ① Écrire la réaction de dissociation de l'ammoniac dans l'eau.
- ② Déterminer la constante d'équilibre K_b en fonction de K_a et K_e .
- ③ En déduire la valeur l'avancement final x_f de la réaction. Aide : utiliser l'hypothèse $K^\circ \ll 1$.
- ④ En déduire le pH de la solution d'ammoniac.

Solution

①



② $K_b = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-14}/10^{-9,2} = 10^{-4,8}$.

③ Faire en TA. À l'équilibre : $x_f = \sqrt{K_b C_b C^\circ}$ A.N $x_f = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

④

$$pH = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log \left(\frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \right)$$

$$pH = -\log \left(\frac{K_e}{x_f} \right)$$

A.N $pH = 11.10$.

IV Prédire une réaction acido-basique

IV.A Échelle de pK_a

Savoir-faire

Construire une échelle de pK_a . Comparer la force de deux acides. Prédire le sens d'une réaction acido-basique.

IV.B Diagramme de prédominance

Savoir-faire

Construire un diagramme de prédominance. Identifier l'espèce prédominante à un pH donné.

Savoir-faire

Superposer plusieurs diagrammes de prédominance. Identifier les zones de coexistence. Identifier les réactions acido-basiques possibles.

Application 6 : diagramme de prédominance

Énoncé

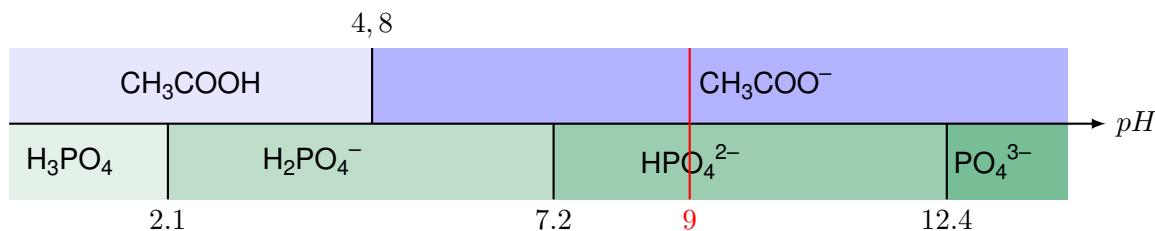
Données :

- ↔ $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$,
- ↔ $pK_{a,1}((\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-)) = 2,1$,
- ↔ $pK_{a,2}((\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-})) = 7,2$,
- ↔ $pK_{a,3}((\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})) = 12,4$.

- ① Quelles sont les espèces majoritaires présentes à $pH = 9$.
- ② Quelles espèces ne peuvent coexister en même temps dans la solution ? Que se passe-t-il si on les mélange ?

Solution

①



Les espèces majoritaires à $pH = 9$ sont CH_3COO^- et HPO_4^{2-} .

② Les espèces dans des domaines disjoints ne peuvent pas coexister. On peut les mélanger initialement, il suit une réaction spontanée (favorable) acido-basique entre elles.

Espèces stables entre elles :

- ↔ CH_3COOH peut coexister avec H_3PO_4 et H_2PO_4^- .
- ↔ CH_3COO^- peut coexister avec H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} .



Application 7 : réaction entre deux couples acido-basiques

Énoncé

Nous préparons une solution en mélangeant de l'acide éthanoïque et de l'ammoniac dans de l'eau. Ce mélange est tel que la solution contient initialement une concentration $C_1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en acide éthanoïque et une concentration $C_2 = 6,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en ammoniac.

Données :

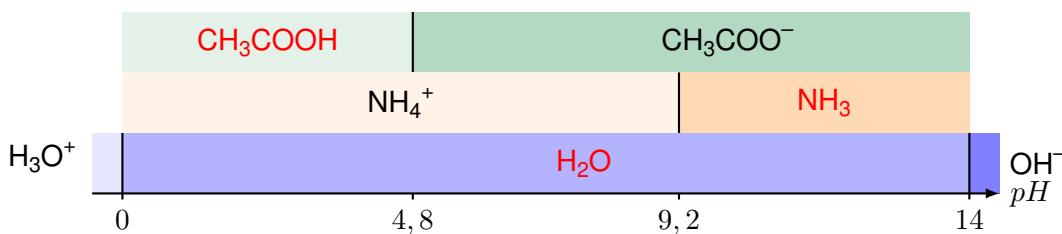
- ↔ $pK_{a,1} = 4,8$ pour $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$;
- ↔ $pK_{a,2} = 9,2$ pour $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$;

- ① Quelles espèces sont présentes dans la solution à l'état initial ? Les représenter sur une échelle de pK_A et un diagramme de prédominance. Quelle réaction a lieu ?
- ② Déterminer puis calculer la constante d'équilibre de la réaction.
- ③ Déterminer les concentrations à l'état final. Aide : utiliser l'hypothèse $K^\circ \gg 1$.
- ④ En déduire le pH de la solution.

Solution

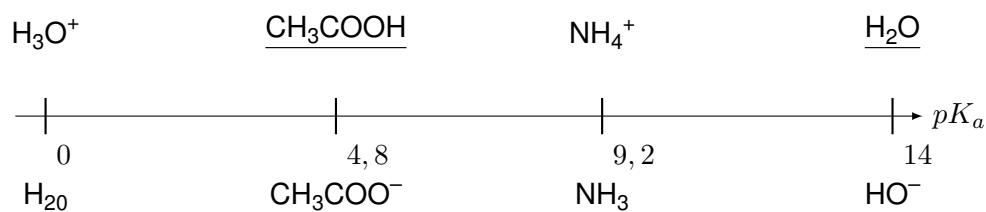
- ① **⚠ Ne pas oublier les couples de l'eau !**

Méthode 1 : diagramme de prédominance, en rouge les espèces présentes initialement :



Nous constatons que les espèces initiales CH_3COOH et NH_3 ne peuvent pas coexister car leurs domaines de prédominance sont disjoints.

Méthode 2 : diagramme pK_A (les espèces soulignées sont celles présentes initialement) :



L'acide le plus fort (CH_3COOH , plus petit pK_a) réagit avec la base la plus forte (NH_3 , plus grand pK_a). Comme le pK_A de CH_3COOH est plus petit que celui de NH_4^+ , la réaction est favorable dans le sens de la formation de CH_3COO^- et NH_4^+ .

②

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} = \frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} = 10^{pK_{a,2} - pK_{a,1}} = 10^{9,2 - 4,8} = 10^{4,4} \gg 1$$

La réaction peut-être considérée comme quasi-totale.

③ Dans l'hypothèse d'une réaction quasi-totale, on pose $x_f \simeq x_{\max} = \min C_1, C_2$. Ici $x_f = C_1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On en déduit les concentrations à l'état final :

$$\rightsquigarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1};$$

$$\rightsquigarrow [\text{NH}_4^+] = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1};$$

$\rightsquigarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] \simeq 0$; Remarque, on peut calculer la concentration exacte à partir de la constante d'équilibre.

$$\rightsquigarrow [\text{NH}_3] = C_2 - C_1 = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

④ \triangle Comme on a $[\text{CH}_3\text{COOH}] \simeq 0$, il faut utiliser la constante d'acidité de l'autre couple pour calculer le pH.

$$K_{a,2} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{pH} = pK_{a,2} - \log \left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \right)$$

A.N. $\text{pH} = 9,5$. (Ce qui est cohérent avec le diagramme de prédominance de la Q1.)

IV.C Diagramme de distribution

Savoir-faire

Exploiter un diagramme de distribution pour un acide ou un polyacide. Identifier et quantifier les espèces présentes à un pH donné.



Application 8 : diagramme de distribution

Énoncé On a tracé ci-dessous à gauche le diagramme de distribution du couple acide éthanoïque / ion éthanoate, et à droite celui de l'acide sulfhydrique H_2S (qui est un diacide).

① Diagramme de gauche : donner les formules chimiques des espèces de ce couple. Attribuer chaque courbe à une espèce. En déduire la valeur du pK_a du couple. En déduire le diagramme de prédominance de ce couple.

② Diagramme de droite : les espèces sont H_2S , HS^- , S^{2-} . Attribuer chaque courbe à une espèce. En déduire la valeur des pK_a des couples. En déduire le diagramme de prédominance de ce triacide.

③ Toujours dans le cas du diagramme de droite, on considère une solution de $pH = 6$ telle que la concentration totale en espèces soufrées soit égale à $c_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Déterminer les concentrations des différentes formes par lecture des courbes de distribution.

