

Transformations associés à des réactions acido-basiques (chapitre 8 de chimie)



Introduction : Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une transformation chimique pouvait être caractérisée par une constante d'équilibre. Nous allons utiliser cette notion pour faire ressortir d'autres relations avec des réactions acido-basiques.

I°) Autoprotolyse de l'eau :

1°) pH de l'eau pure :

Le pH de l'eau pure à 25°C est Cette valeur est prise comme référence pour définir un milieu neutre du point de vue acido-basique. Dans l'eau pure à 25°C on a donc $[H_3O^+] = 10^{-pH} = \dots\dots\dots mol.L^{-1}$

2°) Comment expliquer la présence d'ions H₃O⁺ dans de l'eau pure ? (Autoprotolyse de l'eau) :

L'autoprotolyse de l'eau est la réaction entre deux molécules d'eau suivant le bilan :
 $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$ Cette réaction a lieu car l'eau est (Elle est à la fois acide et basique).
 Cette réaction est très peu avancée ($[H_3O^+]$ est très faible).
 On remarquera avec l'équation bilan ci-dessus que: $[H_3O^+] \dots\dots\dots$

3°) Produit ionique de l'eau :

1°) Définition :

Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autoprotolyse de l'eau. Cette constante est notée K_e . On a donc: $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$ K_e s'exprime sans unité alors que les concentrations sont exprimées en

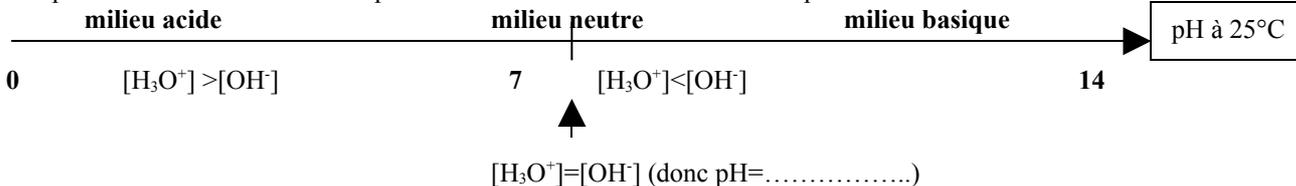
2°) Propriété et notation :

La constante d'équilibre est indépendante de l'état initial (en particulier de la concentration initiale) et ne dépend que de la température. Donc, pour toute solution aqueuse à 25°C, on a: $K_e = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$
 On note: $pK_e = -\log K_e$ donc $pK_e = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$ à 25°C. Cette constante dépend de la température .

Tempér.	K_e	pK_e
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	15
25	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14
100	$55,2 \cdot 10^{-14}$	12.3

3°) Échelle de pH :

Le pH des solutions aqueuses usuelles s'étend de 0 à 14. La nature acide, basique ou neutre d'une solution dépend de son pH. Les différentes situations possibles sont résumées sur l'échelle de pH donnée ci-dessous.



II°) Constante d'acidité :

1°) Définition :

L'équation de la réaction associée à la transformation lorsqu'on met un acide dans l'eau est :
 $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$
 La constante d'équilibre associée à cette réaction se nomme constante d'acidité du couple HA / A⁻

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

 La constante d'acidité ne dépend que de la température. C'est à dire, qu'elle reste valable quelque soit le mélange d'acides, de bases ou autres présents dans la solution.
 En prenant le logarithme (en base 10) : $\log K_A = \dots\dots\dots$ donc **pH =**
 Exemple de couples voir livre (annexe à la fin). Noter que A⁻ ou B⁻ correspond à l'espèce (capable de un proton), HA ou BH⁺ correspond à l'espèce (capable de un proton)

Exemple : Couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

Equation de la réaction avec l'eau:
 $CH_3-COOH + H_2O = CH_3-COO^- + H_3O^+$
 Expression de la constante d'acidité : $K_A = \dots\dots\dots$
 Valeur à 25°C: $K_A = 1,58 \cdot 10^{-5}$ et $pK_A = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$

2°) Couples de l'eau : L'eau étant amphotère, elle fait partie de 2 couples acido-basiques distincts qui sont H₂O/ OH⁻ et H₃O⁺/ H₂O. Les 2 réactions correspondantes sont :

réaction 1 $H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+$ $K_A = K_e = \dots\dots\dots = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25 °C couple
 (l'eau est utilisé comme

réaction 2 $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$ $K_A = K_e = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$ à 25 °C couple
 (l'eau est utilisé comme

III°) Comportement des acides et des bases en solutions aqueuses :

1°) Pour un même état initial, donc pour une même concentration apportée en réactif, comment vont se comporter différents acides?

Activité :

Soit trois solutions de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Solution	S1 acide éthanóique (CH ₃ COOH)	S2 : acide méthanoïque (HCOOH)	S3 acide chlorhydrique (HCl)
pH	3,4	2,9	2,00

➤ Comparez les taux d'avancement final de la réaction de ces différents acides avec l'eau (Ecrire l'équation bilan au préalable puis calculer le taux d'avancement final)

➤ Calculer la valeur de K_A puis de pK_A pour ces 3 acides mis dans l'eau.

➤ Que peut-on déduire de ces résultats ?

(justifications avec les calculs au dos de la feuille)

Acide	pH	τ	K_A	pK_A
Acétique	3,4
méthanoïque	2,9
chlorhydrique	2,0	1	$2 \cdot 10^6$	-6,3

A concentration identique :

- un acide est d'autant plus fort que la constante d'acidité K_A de son couple est et donc son pK_A est

- un acide AH₁ est plus forte que l'acide AH₂ si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus

Conclusion :

Exercice d'application (réponses derrière la feuille) :

S ₁ acide benzoïque (C ₆ H ₅ COOH)	S ₂ : acide bromidrique (HBr)	S ₃ chlorure d'ammonium (NH ₄ ⁺ +Cl ⁻)
pH 3,4	2,9	2,00

Concentration des 3 solutions : = $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Données : C₆H₅COOH/ C₆H₅COO⁻ $pK_{A1} = 4,2$

HBr/Br⁻ $pK_{A2} = -4,1$

NH₄⁺ / NH₃ $pK_{A3} = 9,2$

➤ Ecrire les équations bilan traduisant la réaction de ces acides avec l'eau :

➤ Classer les acides par ordre de dissociation croissante

➤ Attribuer à chaque solution son pH parmi les valeurs ci dessous : 5,8 ; 2,3 ; 3,3.

2°) Pour un même état initial, donc pour une même concentration apportée en réactif, comment vont se comporter différentes bases ?

Activité (réponses derrière la feuille) :

Soit trois solutions de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L

S1 ammoniac (NH ₃)	S2 : méthylamine	S3 éthanolate de sodium
pH 10,6	11,4	12,0

➤ Comparez les taux d'avancement final de la réaction de ces différentes bases avec l'eau (Ecrire au préalable l'équation bilan de l'ammoniac avec l'eau : les 2 autres équations sont similaires puis faire le calcul de τ)

➤ Calculer la valeur de K_A puis de pK_A pour ces 3 bases dans l'eau.

➤ Que peut-on déduire de ces résultats ?

Acide	pH	τ	K_A	pK_A
Ammoniac	10,6
méthylamine	11,4
ion éthanolate	12,0	1.	$1,3 \cdot 10^{-16}$	15,9

Conclusion :

A concentration identique :

- une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité K_A de son couple est et donc son pK_A est

- une base A₁⁻ est plus forte que la base A₂⁻ si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus

Remarque : À un acide de plus en plus fort correspond une base conjuguée de plus en plus et à une base de plus en plus forte correspond un acide conjuguée de plus en plus (voir livre p 134).

IV°) Diagramme de prédominance et distribution des espèces acido-basiques :

1°) Définition :

Une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si: $[A] > [B]$

2°) Relation donnant le pH d'une solution aqueuse en fonction de son pK_A :

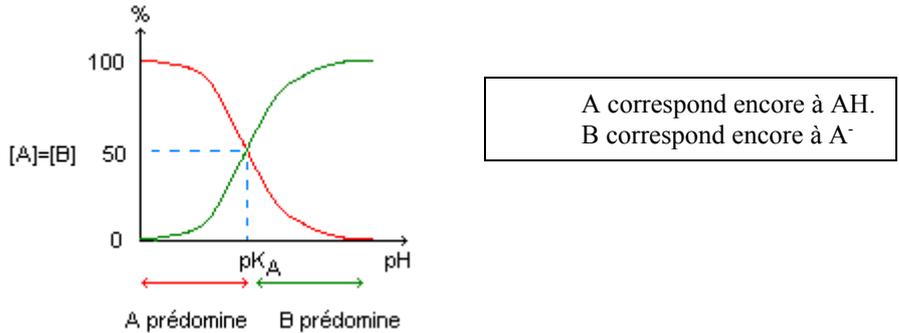
On a $K_A = \frac{[A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}$ donc $[H_3O^+]_{eq} = \dots$ soit $-\log[H_3O^+]_{eq} = \dots$

donc

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$$

3°) Domaine de prédominance :

D'après ce qui précède: - si $pH < pK_A$ alors $[AH]_{eq} > [A^-]_{eq}$ la forme acide en solution.
 - si $pH = pK_A$ alors $[AH]_{eq} = [A^-]_{eq}$ la forme acide et basique ont des concentrations identiques à l'équilibre.
 - si $pH > pK_A$ alors $[AH]_{eq} < [A^-]_{eq}$ la forme basique en solution. On peut représenter graphiquement les diagrammes de distribution et de prédominance pour un couple HA/A- comme suit :



4°) Application aux indicateurs colorés (voir TP n°10 de chimie) :

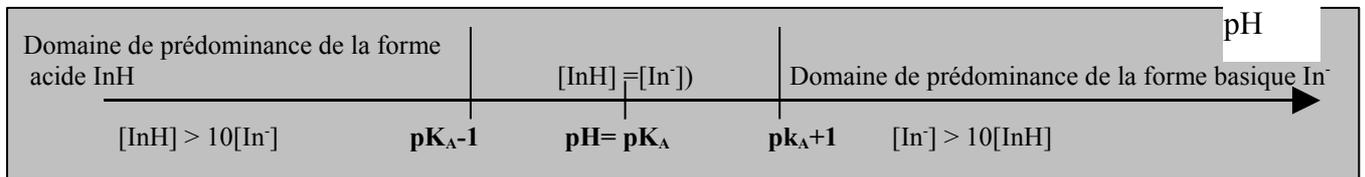
Un indicateur coloré est un couple acide/base conjuguée (on le notera: InH / In⁻), dont la forme acide InH et la forme basique In⁻ ont des couleurs différentes en solution.

* On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme acide InH si $[InH] > 10[In^-]$. Soit K_A la constante d'acidité associée à ce couple. La solution aura la couleur de la forme acide si $[InH] > 10[In^-]$ \Rightarrow donc $pH < pK_A - 1$

* De la même façon la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme basique si: $[In^-] > 10[InH]$ \Rightarrow donc $pH > pK_A + 1$

* La solution prendra une couleur appelée teinte sensible (mélange des couleurs dues à la forme acide et à la forme basique) si: $[InH]$ et $[In^-]$ sont du même ordre de grandeur, donc si: $pK_{A-1} < pH < pK_{A+1}$.

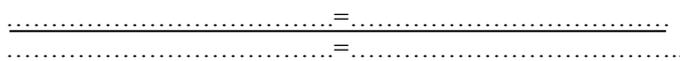
On résume en général, ces situations sur le diagramme de prédominance donné ci-dessous :



V°) Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique :

1°) Equation de la réaction :

Une réaction acido-basique est un transfert de proton entre l'acide A₁H d'un couple A₁H/A₁⁻ et la base A₂⁻ d'un couple A₂H/A₂⁻. L'équation de la réaction peut être considérée comme la somme des deux demi-équations relatives à chaque couple :



2°) Constante d'équilibre associée :

On ne notera plus éq en bas et à droite de chaque concentration, mais on oubliera pas qu'il s'agit des concentrations à l'équilibre. La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction est :

$$K = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]}$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par la concentration en ions oxonium on fait apparaître les constantes d'acidité associées à chaque couple mis en jeu : $K = \dots = \dots$

donc $K = \dots = \dots$

en posant: $pK_{A_2} - pK_{A_1} = \Delta pK_A$, on pourra écrire $K = 10^{\Delta pK_A}$

3°) Sens de l'évolution de la transformation :

La transformation est favorisée dans le sens où l'équation est écrite (de la gauche vers la droite) si $K > 1$. Elle est favorisée dans le sens inverse (de la droite vers la gauche) si $K < 1$.

On a vu dans le chapitre précédent qu'une réaction peut être considérée comme quasi totale si son taux d'avancement τ est supérieur à 0,99 (99%) cela correspond à une constante d'équilibre $K > 10^4$.

Dans ce cas la transformation ci-dessus peut être considérée comme totale dans le sens 1 (de la gauche vers la droite) si ..

.....
La transformation ci-dessus peut être considérée comme très peu avancée dans le sens 1 (ou totale dans le sens 2 (de la droite vers la gauche) si