

Chap 08 - Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

I) Autoprotolyse de l'eau :

1) pH de l'eau pure.

pH de l'eau pure à 25°C : 7,0 (valeur prise comme référence pour définir un milieu neutre)

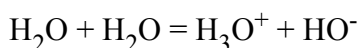
Dans l'eau pure à 25°C, $[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

L'eau pure ne contient donc pas que des molécules d'eau, mais aussi un peu d'ions oxonium.

Cela s'explique par une réaction entre 2 molécules d'eau :

2) Autoprotolyse de l'eau :

L'autoprotolyse de l'eau est la réaction entre deux molécules d'eau suivant le bilan :



Cette réaction est très peu avancée ($[H_3O^+]$ est très faible). On remarquera que: $[H_3O^+] = [HO^-]$.

Dans l'eau pure, il y a donc autant d'ions hydroxyde que d'ions oxonium à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

1L d'eau pure pèse 1000 g; il y a donc presque 55,5 mol (1000 / 18) de molécules d'eau par Litre.

3) Produit ionique de l'eau :

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 . $K_e = [H_3O^+].[HO^-]$

K_e s'exprime sans unité et les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} .

La constante d'équilibre est indépendante de l'état initial (de la concentration initiale) et ne dépend que de la température.

Pour toute solution aqueuse à 25°C, $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$. (K_e croît lorsque la température augmente).

On note $pK_e = -\log K_e \Rightarrow pK_e = 14$ à 25°C

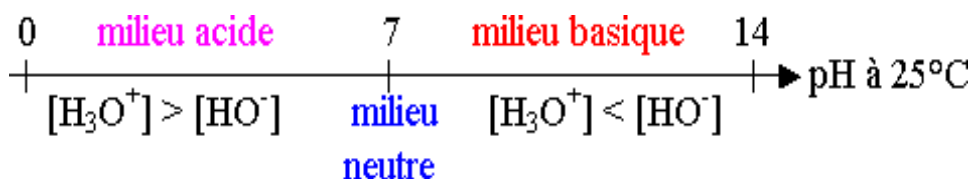
On prend le logarithme de la relation $K_e = [H_3O^+].[HO^-]$. $\Rightarrow \log K_e = \log[H_3O^+] + \log[HO^-] \Rightarrow pK_e = pH - \log[HO^-] \Rightarrow pH = pK_e + \log[HO^-] = 14 + \log[HO^-] \Rightarrow [HO^-] = 10^{(pH-14)}$

Echelle 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.

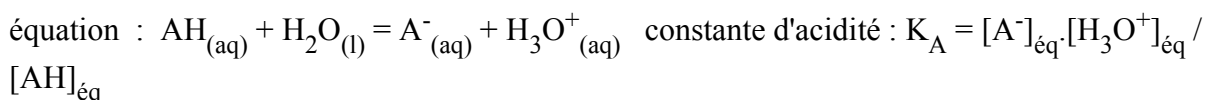


milieu	eau de mer	sang	salive	lait	eau Perrier	urine	bière	jus de tomate	jus d'orange	vin	jus de citron	suc gastrique
pH	8,0	7,35	7,0	6,8	6,0	6,0	4,5	4,2	3,5	3,5	2,2	2,0

II) Constante d'acidité K_A et pK_A :

1) Définition :

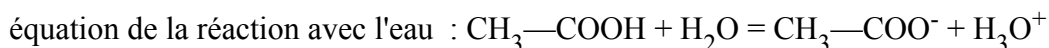
La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau.



pK_A est défini par la relation : $pK_A = -\log K_A$ ou $K_A = 10^{-pK_A}$

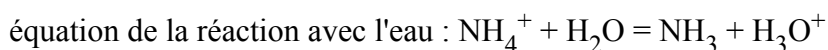
2) Exemples : (valeurs à 25°C)

* Couple acide éthanoïque / ion éthanoate :



$K_A = \frac{[CH_3-COO^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CH_3-COOH]_{\text{éq}}} \quad K_A = 1,58 \cdot 10^{-5}$ et $pK_A = 4,80$

* Couple ion ammonium / ammoniac :



$K_A = \frac{[NH_3]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} \quad K_A = 6,30 \cdot 10^{-10}$ et $pK_A = 9,20$

* Couples de l'eau. :

L'eau fait partie de deux couples acido-basiques : H_2O / HO^- et H_3O^+ / H_2O

- 1^{er} couple : H_2O / HO^- l'eau est l'acide du couple

équation de la réaction avec l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ autoprotolyse de l'eau

$$K_{A1} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] \quad K_{A1} = K_e = 1,0.10^{-14} \text{ et } pK_{A1} = pK_e = 14$$

- 2^{ème} couple : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ l'eau est la base du couple.

équation de la réaction avec l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ transfert d'un proton H^+

$$K_{A2} = [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad K_{A2} = 1 \text{ et } pK_{A2} = 0$$

L'eau se comporte comme une base et comme un acide, c'est un ampholyte (ou amphotère).

III) Comparaison du comportement des acides en solution aqueuse :

1) Forces relatives de deux acides :

Un acide A_1H est plus fort qu'un acide A_2H , si à concentrations égales, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de l'acide A_2H avec l'eau.

Soit $\tau_1 > \tau_2$.

2) Comparaison des pH des solutions de deux acides de forces différentes :

Pour des solutions de mêmes concentrations, l'acide le plus fort est celui dont le taux d'avancement final est le plus élevé. Donc c'est celui pour lequel $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la plus élevée.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ et pH varient en sens inverses ($\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$).

L'acide le plus fort est celui pour lequel le pH est le plus faible.

3) Comparaison des constantes d'acidité K_A :

On cherche à exprimer la constante d'acidité en fonction du taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau.

Tableau d'évolution de la réaction de l'acide avec l'eau :

Equation chimique		AH + H ₂ O = A ⁻ + H ₃ O ⁺			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	n(AH) ₀	excès	n(A ⁻) ₀ = 0	n(H ₃ O ⁺) ₀ = 0
En cours	x	n(AH) = n(AH) ₀ - x	excès	n(A ⁻) = x	n(H ₃ O ⁺) = x
Etat final	x _{éq}	n(AH) _{éq} = n(AH) ₀ - x _{éq}	excès	n(A ⁻) _{éq} = x _{éq}	n(H ₃ O ⁺) _{éq} = x _{éq}

Si la réaction était totale, $n(\text{AH})_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow n(\text{AH})_0 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n(\text{AH})_0$

taux d'avancement final : $\tau = x_{\text{éq}} / x_{\text{max}} = x_{\text{éq}} / n(\text{AH})_0$

On note c la concentration initiale de l'acide ($[\text{AH}]_0 = c$). $n(\text{AH})_0 = c \cdot V$

$\tau = x_{\text{éq}} / (V \cdot c)$ $c \cdot \tau = x_{\text{éq}} / V$

On obtient les concentrations à l'équilibre en divisant les quantités de matière à l'équilibre (tableau) par le volume V de la solution :

$[\text{AH}]_{\text{éq}} = c - c \cdot \tau = c \cdot (1 - \tau)$, $[\text{A}^-]_{\text{éq}} = c \cdot \tau$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c \cdot \tau$

$K_A = [\text{A}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} / [\text{AH}]_{\text{éq}} = (c \cdot \tau)^2 / (c \cdot (1 - \tau)) = c \cdot \tau^2 / (1 - \tau)$

K_A est donc une fonction croissante de τ .

Si A₁H est plus fort que A₂H, alors $\tau_1 > \tau_2$ et $K_{A1} > K_{A2}$.

Un acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_A est plus grande ou que son $\text{p}K_A$ est plus petit.

Il est plus dissocié, son pH est plus faible, le taux d'avancement τ de la réaction est plus grand.

IV) Comparaison des bases en solution aqueuse :

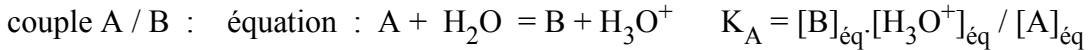
* Une base B₁ est plus forte qu'une base B₂, si, à concentrations égales, le taux d'avancement de sa réaction avec l'eau est plus grand que celui de la réaction de la base B₂ avec l'eau. Soit $\tau_1 > \tau_2$.

* La base la plus forte est celle qui capte le plus de protons, la solution a donc un pH le plus élevé.

* Pour une base forte en solution diluée ($\tau = 100\%$) (exemple NaOH) : $\text{pH} = 14 + \log c$ (à 25°C)

* Pour une base faible en solution diluée ($\tau < 100\%$) (exemple NH₃) : $\text{pH} < 14 + \log c$ (à 25°C)

* Comparaison des constantes d'acidité :



On cherche à exprimer le taux d'avancement à l'équilibre de la réaction de la base B avec l'eau.

Tableau d'évolution :

Equation chimique		$B + H_2O = A + HO^-$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	$n(B)_0$	excès	$n(A)_0 = 0$	$n(HO^-)_0 = 0$
En cours	x	$n(B) = n(B)_0 - x$	excès	$n(A) = x$	$n(HO^-) = x$
Etat final	$x_{\text{éq}}$	$n(B)_{\text{éq}} = n(B)_0 - x_{\text{éq}}$	excès	$n(A)_{\text{éq}} = x_{\text{éq}}$	$n(HO^-)_{\text{éq}} = x_{\text{éq}}$

Si la réaction était totale, $n(B)_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow n(B)_0 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n(B)_0$

taux d'avancement final : $\tau = x_{\text{éq}} / x_{\text{max}} = x_{\text{éq}} / n(B)_0$

On note c la concentration initiale de la base . $\tau = x_{\text{éq}} / (V \cdot c) \Rightarrow c \cdot \tau = x_{\text{éq}} / V$

On obtient les concentrations à l'équilibre en divisant les quantités de matière à l'équilibre (tableau) par le volume V de la solution : :

$$[B]_{\text{éq}} = c - c \cdot \tau = c \cdot (1 - \tau) \quad , \quad [A]_{\text{éq}} = c \cdot \tau, [HO^-]_{\text{éq}} = c \cdot \tau$$

$$\text{constante d'équilibre : } K = [A]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}} / [B]_{\text{éq}} = (c \cdot \tau)^2 / (c \cdot (1 - \tau)) = c \cdot \tau^2 / (1 - \tau)$$

La constante d'équilibre de la réaction de la base B avec l'eau est une fonction croissante de τ .

Si la base B_1 est plus forte que la base B_2 , si $\tau_1 > \tau_2$ alors $K_1 > K_2$.

$$K = [A]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}} / [B]_{\text{éq}} = [A]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}} / ([B]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}})$$

$$K = K_e / K_A \Rightarrow K_A = K_e / K. \quad \text{Si } K_1 > K_2 \text{ alors } K_{A1} < K_{A2} \text{ ou } pK_{A1} > pK_{A2}.$$

Conclusion :

Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité K_A du couple acide/base est plus petite ou que le pK_A est plus grand.

Elle est plus dissociée, son pH est plus grand, le taux d'avancement τ de la réaction est plus grand.

Ainsi, plus un acide est plus fort, plus sa base conjuguée est faible et inversement.

V) Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques :

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

* Pour déterminer les domaines de prédominance en fonction du pH, on cherche la relation donnant le pH d'une solution aqueuse contenant un acide A et sa base B :

$$K_A = \frac{[B]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} = K_A \cdot \frac{[A]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}$$

$$\Rightarrow -\log[H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log K_A - \log\left(\frac{[A]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\Rightarrow -\log[H_3O^+]_{\text{éq}} = -\log K_A + \log\left(\frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = \text{pH} - \text{p}K_A$$

* Il y a trois situations possibles :

A prédomine par rapport à B : $[A] > [B] \Rightarrow [B] / [A] < 1 \Rightarrow \log([B]/[A]) < 0$

$$\Rightarrow \text{pH} - \text{p}K_A < 0 \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_A$$

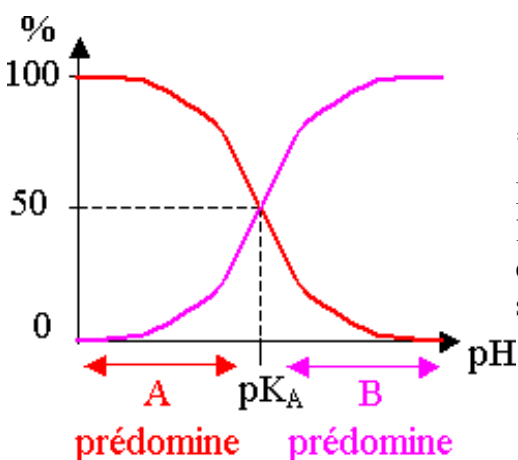
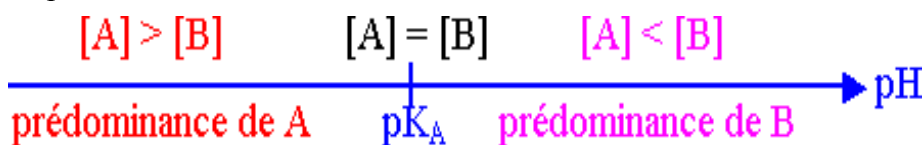
B prédomine par rapport à A : $[A] < [B] \Rightarrow [B] / [A] > 1 \Rightarrow \log([B]/[A]) > 0$

$$\Rightarrow \text{pH} - \text{p}K_A > 0 \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_A$$

A et B à concentrations égales : $[A] = [B] \Rightarrow [B] / [A] = 1 \Rightarrow \log([B]/[A]) = 0$

$$\Rightarrow \text{pH} - \text{p}K_A = 0 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A$$

* Diagramme de prédominance :



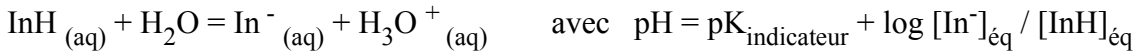
* Distribution des espèces acido-basiques :

Des logiciels de simulation tracent les courbes représentant les pourcentages des espèces acide A et basique B d'un couple dans une solution en fonction du pH de cette solution.

* Cas des indicateurs colorés :

Un indicateur coloré est un couple acide/base noté InH / In^- , dont la forme acide InH et la forme basique In^- ont des couleurs différentes en solution.

En solution aqueuse, le couple est quasi instantanément en équilibre :



La couleur observée lorsqu'on met quelques gouttes d'indicateur coloré dans une solution dépend du pH de cette solution (on en met peu de façon à ne pas perturber le pH de la solution).

On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme acide InH si $[\text{InH}]_{\text{éq}} > 10 [\text{In}^-]_{\text{éq}} \Rightarrow \log \frac{[\text{InH}]_{\text{éq}}}{[\text{In}^-]_{\text{éq}}} > 1 \Rightarrow \log \left(\frac{[\text{In}^-]_{\text{éq}}}{[\text{InH}]_{\text{éq}}} \right) < -1$

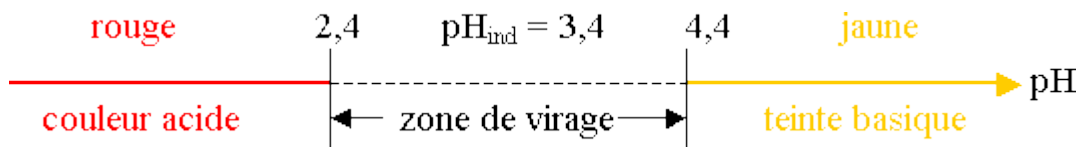
$$\text{pH} - \text{pK}_{\text{indicateur}} < -1 \Rightarrow \text{pH} < \text{pK}_{\text{indicateur}} - 1$$

On admet de façon semblable que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme basique si $[\text{In}^-] > 10[\text{InH}] \Rightarrow [\text{In}^-]/[\text{InH}] > 10 \Rightarrow \text{pH} > \text{pK}_A + 1$

$$\text{pH} > \text{pK}_{\text{indicateur}} + 1$$

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

Diagramme de prédominance pour l'hélianthine :

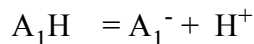


La zone de virage est comprise entre $\text{pK}_A - 1$ et $\text{pK}_A + 1$ environ (soit entre 2,4 et 3,4)

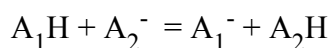
VI) Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique :

Une réaction acido-basique est un transfert de proton entre l'acide A_1H d'un couple $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et la base A_2^- d'un couple $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$.

demi-équations :



Equation :



Constante d'équilibre : $K = \frac{[\text{A}_1^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{A}_2\text{H}]_{\text{éq}}}{([\text{A}_1\text{H}]_{\text{éq}} \cdot [\text{A}_2^-]_{\text{éq}})}$

$$K_{A1} = \frac{[\text{A}_1^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{A}_1\text{H}]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad K_{A2} = \frac{[\text{A}_2^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{A}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$K = \frac{[A_1^-]_{\text{éq}} \cdot [A_2H]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{([A_1H]_{\text{éq}} \cdot [A_2^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}})} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}}$$

Etude du sens d'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 $K < 1$.

La transformation peut être considérée comme totale dans le sens de gauche à la droite

si $pK_{A2} - pK_{A1} > 4$, si $K > 10^4$.

La transformation peut être considérée comme totale dans le sens de droite à la gauche

si $pK_{A2} - pK_{A1} < -4$, si $K < 10^{-4}$.

©Sciences Mont Blanc

Fiche réalisée par P.Bourton

Pour en savoir plus <http://montblancsciences.free.fr>