

Chapitre 7 : Transformations associées à des réactions acidobasiques en solution aqueuse

Pré requis :

- ✓ Réactions acido-basiques vues en 1^{ère} S et au chapitre 5
- ✓ Indicateurs colorés vus en 1^{ère} S lors des dosages

Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (1) Savoir que K_e est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
- (2) Connaissant la valeur du pH d'une solution aqueuse, dire si elle est acide, basique ou neutre.
- (3) À partir de la concentration molaire des ions H_3O^+ ou OH^- , déduire la valeur du pH de la solution.
- (4) Associer la constante d'acidité K_A à l'équation de la réaction d'un acide sur l'eau.
- (5) Déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction acido-basique à l'aide des constantes d'acidité des couples en présence.
- (6) Connaissant le pH d'une solution aqueuse et le pK_A du couple acide/base indiquer l'espèce prédominante ; application aux indicateurs colorés.

I Réaction d'autoprotolyse de l'eau :

1) D'où vient-elle ?

Mesurons le pH d'une eau pure. On trouve $pH = 7$ à $25^\circ C$.

Ceci signifie que la concentration des ions oxonium dans cette eau est de : $[H_3O^+_{(aq)}] = 10^{-pH} = 10^{-7}$ mol/L. D'où proviennent-ils ?

Puisqu'il n'y a **que des molécules d'eau dans une eau pure**, ce sont ces molécules d'eau qui ont données naissance aux ions oxonium.

Ainsi comme une solution est neutre électriquement, il y a présence d'anions en même quantité que les cations oxonium.

On explique cet équilibre par le fait **qu'un ion oxonium est créé par une molécule d'eau qui capte un proton à une autre molécule d'eau, qui elle, à céder son proton.**

2) Equation de la réaction et produit ionique ⁽¹⁾ :

a. L'eau, espèce amphotère, joue donc un **double rôle d'acide et de base**, selon l'équation :



Cette réaction est appelée autoprotolyse de l'eau

b. A cette réaction, on associe une **constante d'équilibre K_e** appelée **produit ionique de l'eau**. On a :

$$K_e = [H_3O^+_{(aq)}] \times [OH^-_{(aq)}]$$

Comme il y a autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde produits par l'autoprotolyse :

$$[H_3O^+_{(aq)}] = [OH^-_{(aq)}] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{et} \quad K_e = 10^{-14}$$

Remarque :

On rappelle que la constante d'équilibre d'une réaction ne dépend que de la température. La valeur de K_e ci-dessus n'est valable qu'à $25^\circ C$.



c. Généralement en chimie, à une grandeur X on associe une grandeur $pX = -\log X$.

Ici on a alors :

$$\boxed{pK_e = -\log K_e = 14}$$

3) Echelle de pH :

a. Définition ⁽²⁾ :

- Une solution est dite acide si elle contient plus d'ion oxonium que l'eau pure :

$$\text{Solution acide} \Leftrightarrow [H_3O^+_{(aq)}] > 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Leftrightarrow \text{pH} < 7.0$$

- Une solution est dite basique si elle contient moins d'ions oxonium que l'eau pure :

$$\text{Solution basique} \Leftrightarrow [H_3O^+_{(aq)}] < 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Leftrightarrow \text{pH} > 7.0$$

- Une solution **neutre** sera donc une solution dont le **pH est de 7.0**

$$\Leftrightarrow [H_3O^+_{(aq)}] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Eau de mer	8,0
Sang	7,35
Salive	7,0
Lait	6,8
Eau Perrier	6,0
Urine	6,0
Bière	4,5
Jus de tomate	4,2
Jus d'orange	3,5
Vin	3,5
Jus de citron	2,2
Suc gastrique	2,0

b. Exemples : valeur de pH de différentes solutions courantes
(voir doc ci-contre)

Doc n°1 : Valeur du pH de quelques solutions

c. Application ⁽³⁾ :

Soit une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $5.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Quelle est nature acido-basique de cette solution et quelle est la valeur de son pH ?

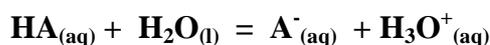
On sait que $K_e = [H_3O^+_{(aq)}] \times [OH^-_{(aq)}] = 10^{-14}$ d'où $[H_3O^+_{(aq)}] = \frac{10^{-14}}{[OH^-_{(aq)}]} = \frac{10^{-14}}{5.0 \cdot 10^{-3}} = 2.0 \cdot 10^{-12}$ mol/L

Alors $\text{pH} = -\log [H_3O^+_{(aq)}] = -\log 2.0 \cdot 10^{-12} = 11.7$

II Constante d'acidité d'un couple acido-basique :

1) Définition ⁽⁴⁾ :

Soit un acide $HA_{(aq)}$ et sa base conjuguée $A^-_{(aq)}$. La constante d'acidité de ce couple acide/base est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau :



$$K_A = \frac{[A^-_{(aq)}] \times [H_3O^+_{(aq)}]}{[HA_{(aq)}]}$$

A cette constante d'acidité K_A on associe son pK_A :

$$\boxed{pK_A = -\log K_A}$$

2) Exemples :

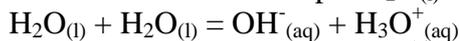
- a. Soit l'acide éthanóïque de formule $\text{CH}_3\text{-COOH}$ et sa base conjuguée l'ion éthanoate de formule $\text{CH}_3\text{-COO}^-$. Ce couple a pour constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{(aq)} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_{(aq)}}$$

$K_A = 1.7 \cdot 10^{-5}$ à 25°C et $\text{p}K_A = 4.76$

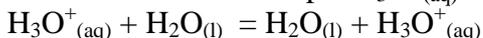
- b. L'eau participe est membre de deux couples acido-basiques :

- Soit elle est acide dans le couple $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{OH}^-_{(aq)}$:



Alors $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)} \times [\text{OH}^-]_{(aq)} = 10^{-14}$ et $\text{p}K_A = 14$

- Soit elle est base dans le couple $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$:



Alors $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}} = 1$ et $\text{p}K_A = 0$

Couple acide/base	$\text{p}K_A$ à 25°C
$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0,00
$\text{HF}_{(aq)}/\text{F}^-_{(aq)}$	3,20
$\text{H-COOH}_{(aq)}/\text{H-COO}^-_{(aq)}$	3,75
$\text{CH}_3\text{-COOH}_{(aq)}/\text{CH}_3\text{-COO}^-_{(aq)}$	4,76
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(aq)}/\text{HCO}_3^-_{(aq)}$	6,35
$\text{NH}_4^+_{(aq)}/\text{NH}_3_{(aq)}$	9,20
$\text{HCO}_3^-_{(aq)}/\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$	10,3
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{HO}^-_{(aq)}$	14,0

Doc n°2 : Valeur du $\text{p}K_A$ de quelques couples acido-basiques

c. Remarque :

Les valeur de $\text{p}K_A$ ne sont pas limitées par 0 et 14 mais peuvent prendre des **valeurs négatives ou supérieures à 14**.

C'est le cas notamment de certains acides comme l'acide nitrique HNO_3 , il réagit totalement avec l'eau et son $\text{p}K_A$ est négatif.

III Comparaison des acides entre eux et des bases entre elles à même concentration : *Fiche élève*

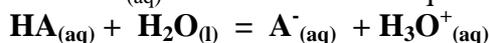
1) Comparaison des acides entre eux :

a. Critère de comparaison :

Pour comparer deux acides entre eux, on compare **leur dissociation dans l'eau**. Plus cette dissociation est **importante**, plus on dit que l'acide est « **fort** ». De quoi celle-ci dépend t-elle ?

b. Relation entre dissociation et taux d'avancement final pour :

On considère la dissociation d'un acide $\text{HA}_{(aq)}$ dans l'eau selon l'équation :



On obtient un volume V de solution.

Etablissons le tableau d'avancement de celle-ci :

Equation de la réaction		$\text{HA}_{(aq)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	=	$\text{A}^-_{(aq)}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
Etat	Avancement (mol)							
Initial	0	$c \times V$		Excès		0		0
En cours	x	$c \times V - x$		Excès		x		x
final	$x_{\text{éq}}$	$c \times V - x_{\text{éq}}$		Excès		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Le taux d'avancement final s'écrit donc :

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{x_{\text{éq}}/V}{x_{\text{max}}/V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(aq)}}{c}$$

On voit alors que, **pour une même concentration** d'acide apporté, **plus un acide est dissocié dans l'eau, plus la concentration en $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ sera grande** et donc **plus le pH final de la solution sera petit**.



c. Relions ceci au constante d'acidité :

Expérimentalement, on **mesure le pH de différentes solutions acides de même concentration $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L**. On calcul alors le taux d'avancement de la réaction et on met en relation ces résultats avec le pK_A des couples :

Acides	pH	τ	pK_A
$H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	2.0	1	0.00
$HF_{(aq)}$	2.6	$2.5 \cdot 10^{-1}$	3.20
$C_6H_5COOH_{(aq)}$	3.1	$7.9 \cdot 10^{-2}$	4.19
$CH_3-COOH_{(aq)}$	3.4	$4.0 \cdot 10^{-2}$	4.75

d. Conclusion :

Pour deux solutions d'acides de même concentration en soluté apporté, la plus acide (plus petit pH) correspond à celle dont l'acide est le plus dissocié dans l'eau :

Si $K_A > K_A'$ ou $pK_A < pK_A'$ alors $pH < pH'$ et $[H_3O^+_{(aq)}]_f > [H_3O^+_{(aq)}]_f'$ et $\tau > \tau'$

2) Comparaison des bases entre elles :

Nous pouvons faire la même étude que précédemment. Le tableau d'avancement devient :

Equation de la réaction		$A^-_{(aq)}$	+	$H_2O_{(l)}$	=	$HA_{(aq)}$	+	$OH^-_{(aq)}$
Etat	Avancement (mol)	$n(A^-_{(aq)})$		$n(H_2O_{(l)})$		$n(HA_{(aq)})$		$n(OH^-_{(aq)})$
Initial	0	$c \times V$		Excès		0		0
En cours	x	$c \times V - x$		Excès		x		x
final	$x_{\text{éq}}$	$c \times V - x_{\text{éq}}$		Excès		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

$$\text{Le taux d'avancement s'écrit : } \tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{x_{\text{éq}}/V}{c \times V} = \frac{[OH^-_{(aq)}]}{c} = \frac{K_e}{[H_3O^+_{(aq)}] \times c}$$

On comprend alors aisément que nous obtenons la conclusion suivante :

Pour deux solutions de bases de même concentration en soluté apporté, la plus basique (plus grand pH) correspond à celle dont la base est la plus dissociée dans l'eau :

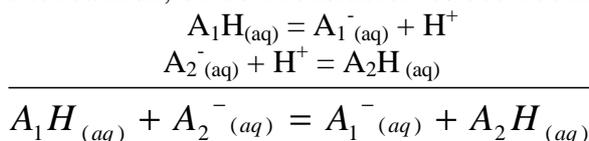
Si $K_A < K_A'$ ou $pK_A > pK_A'$ alors $pH > pH'$

IV Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique ⁽⁵⁾ :

1) Cas général :

On considère la **réaction acido-basique entre un acide $A_1H_{(aq)}$ et la base $A_2^-_{(aq)}$:**

Pour connaître l'équation de cette réaction, on doit considérer les deux demi-équations associées à chaque couple :



Ecrivons les constante d'équilibre de cette réaction :

$$K = \frac{[A_1^-_{(aq)}] \times [A_2H_{(aq)}]}{[A_1H_{(aq)}] \times [A_2^-_{(aq)}]}$$



Multiplions en haut et en bas par la concentration en ions oxonium :

$$K = \frac{[A_1^-(aq)] \times [H_3O^+(aq)] \times [A_2H(aq)]}{[A_1H(aq)] \times [A_2^-(aq)] \times [H_3O^+(aq)]}$$

K_{A1} → (encadré rouge) ← (encadré bleu) 1/K_{A2}

D'où :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

2) Exemple :

Soit la réaction entre l'acide éthanóique (pK_{A1} = 4.76) et l'ammoniac (pK_{A2} = 9.20). On peut savoir immédiatement si la transformation va être totale.

On calcul : $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}} = \frac{10^{-4.76}}{10^{-9.20}} = 2.8 * 10^4$. **K > 10⁴ : cette réaction est donc totale.**

V Diagramme de prédominance et de distribution d'espèces acides et basiques en solution ⁽⁶⁾ :

Cette notion a été introduite lors du TPχ n°6 avec un exemple.

1) Cas général :

Soit un couple acido-basique HA_(aq)/A⁻_(aq) de K_A = $\frac{[A^-(aq)] \times [H_3O^+(aq)]}{[HA(aq)]}$

Prenons le logarithme de cette expression :

$$\log K_A = \log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]} + \log [H_3O^+(aq)]$$

$$\Leftrightarrow -\log [H_3O^+(aq)] = -\log K_A + \log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}}$$

Ainsi :

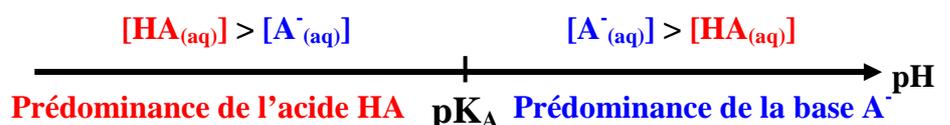
Si **pH = pK_A** alors $\log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]} = 0$ donc **[A⁻_(aq)] = [HA_(aq)]**

Si **pH > pK_A** alors $\log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]} > 0$ donc **[A⁻_(aq)] > [HA_(aq)]**

Si **pH < pK_A** alors $\log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]} < 0$ donc **[HA_(aq)] > [A⁻_(aq)]**

Voici le diagramme de prédominance alors obtenu :

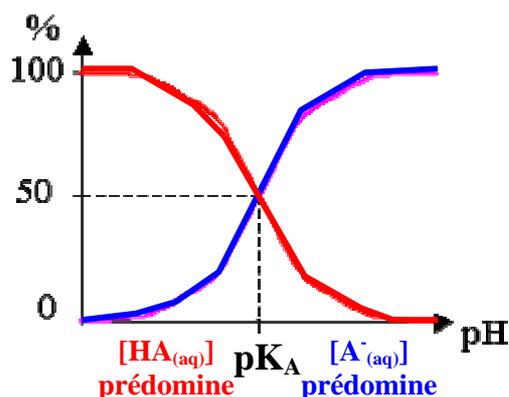
Doc n°3 : diagramme de prédominance de l'acide et de la base



On peut associer à ce couple acide base un digramme de distribution qui représente le pourcentage de chaque espèce en fonction du pH de la solution :



**Doc n°4 : diagramme
de distribution de
l'acide et de la base**

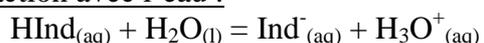


2) Application aux indicateurs colorés : zone de virage d'un indicateur coloré :

a. Définition :

On rappelle qu'un **indicateur coloré** est une **espèce qui existe sous deux formes**, l'une acide et l'autre basique, et que ces deux formes ont **deux couleurs différentes**.

b. Réaction avec l'eau :



Au couple $\text{HInd}_{(aq)} / \text{Ind}^-_{(aq)}$ est associé un pK_A

c. Zone de virage :

- **Selon la valeur du pH** par rapport au pK_A , c'est l'une ou l'autre des formes de l'indicateur coloré, donc **une couleur qui va prédominer**.
- Lorsque **$\text{pH} = \text{pK}_A$** , on obtient **une couleur qui est un mélange des deux couleurs** de HInd et Ind^- : on appelle cette couleur la **teinte sensible**.
Sinon au dessus et en dessous de ce point, on observe la teinte acide ou la teinte basique.
- On appelle **zone de virage la zone de pH autour du pK_A où on observe la teinte sensible**.
(Exemple expérimental : le BBT)

d. Intérêt d'un indicateur coloré :

Un indicateur sert à **suivre l'évolution d'un titrage acido-basique**. On connaît, grâce à sa couleur (teinte sensible), le moment où l'on passe au niveau de son pK_A .

On obtient alors environ le **pH de l'équivalence : $\text{pH} = \text{pK}_A$** .

Exercices n°12, 17 et 21 p 142/144