

CH112 Réactions acido-basiques.

0 Préliminaire: traduchan d'un équilibre chimique en solution aqueuse

Si réaction $a_1 R_1 + a_2 R_2 + \dots + a_n R_n \rightarrow b_1 P_1 + b_2 P_2 + \dots + b_m P_m$
(a_i, b_j) coeff. stœchiométriques

Les $[\]$ en mol.l⁻¹

À l'équilibre chimique on a la relation

$$K^o = \frac{[P_1]^{b_1} \times [P_2]^{b_2} \times \dots \times [P_m]^{b_m}}{[R_1]^{a_1} \times [R_2]^{a_2} \times \dots \times [R_n]^{a_n}}$$

on prend les concentrations dans l'état d'équilibre final.

Exception: si H₂O apparaît dans la réaction on ne l'écrit pas à droite car =

→ Constante d'équilibre de la réaction,

• calculable a priori à partir de données tabulées

• Dépend de la température! ($K^o(T)$).

I Définitions

1^o Introduction Parmi les réactions chimiques on peut en distinguer certaines, dites acido-basiques.

2^o Concepts d'acide et de base

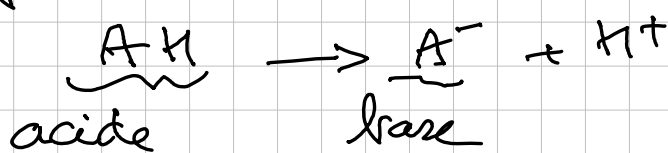
Théorie de Brønsted

Un acide est une espèce pouvant libérer un proton
Une base ————— capter —————

Concepts liés par le notion de couple acido-basique

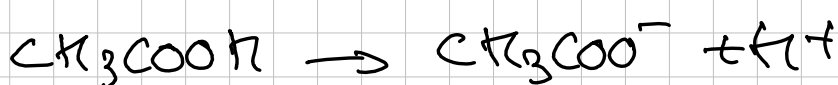
→ à tout acide est associée une base conjuguée
et à toute base ————— un acide conjugué.

Formellement

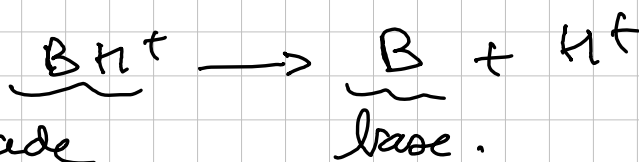


C'est le couple AH/A^-

Ex $\underbrace{CH_3COOH}_{\text{acide éthanoïque}} / \underbrace{CH_3COO^-}_{\text{ion éthanoate}}$



Ou encore



Ex $\underbrace{NH_4^+}_{\text{ion ammonium}} \rightarrow \underbrace{NH_3}_{\text{ammoniac}} + H^+$

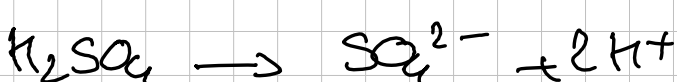
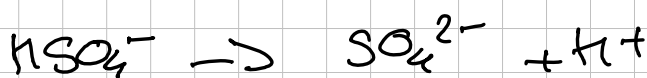
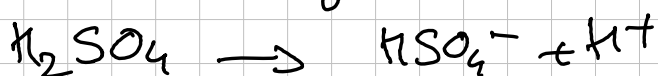
On distingue, les monoacides / monobases

→ qui ne peuvent libérer ou capter qu'un seul proton

• les polyacides / polybases

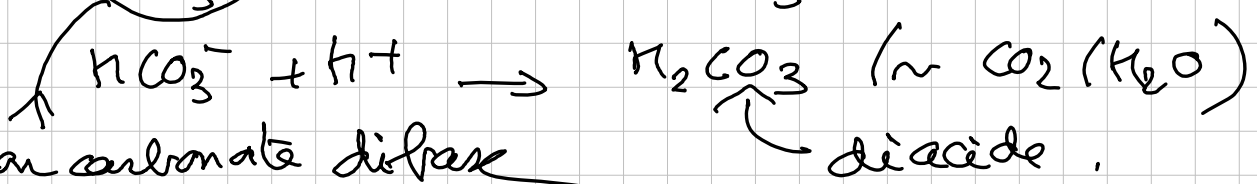
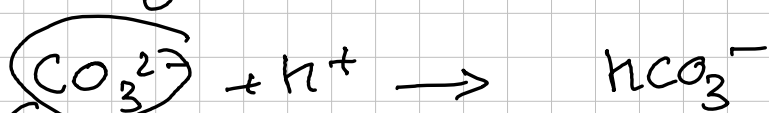
→ peuvent libérer ou capter 2 ou plusieurs protons.

Ex acide sulfurique H_2SO_4 , di-acide



Pour la HSO_4^- est l'acide d'un couple et la base d'un autre $\Rightarrow$ espèce amphotère

Ex polybase CO_3^{2-}



ion carbonate dibase

diacide.

II Réactions acido-basiques

10) Recherche d'échange polémique

Une réaction acido basique est une réaction d'échange d'un proton entre l'acide d'un premier couple et la base d'un deuxième

Ex $A_1H(A_2^-)$ or $A_2H(A_2^-)$

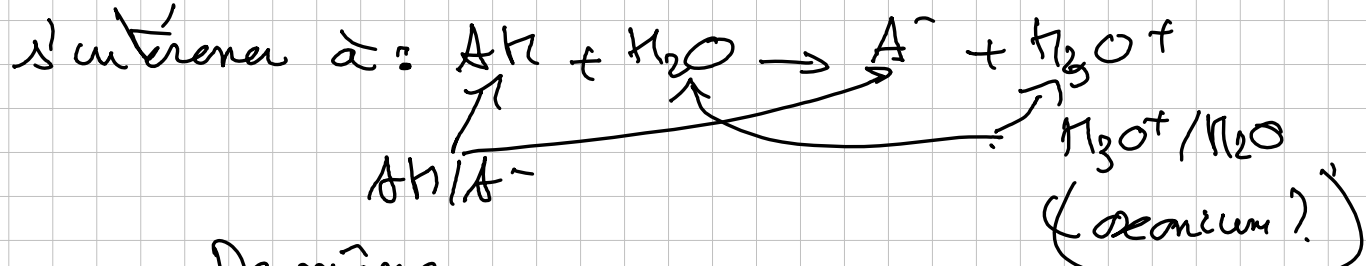


Note invariante : l'eau est un ampholyte

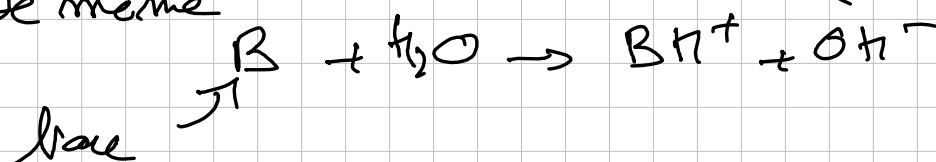
H_2O ist flüchtiger als H_2O/OH^-

et la base du couple H_3O^+/H_2O

$\Rightarrow$ Si on met Al en solution aqueuse on peut s'interroger α : $Al + H_2O \rightarrow \underline{Al^{3+}} + \underline{OH^{-}}$

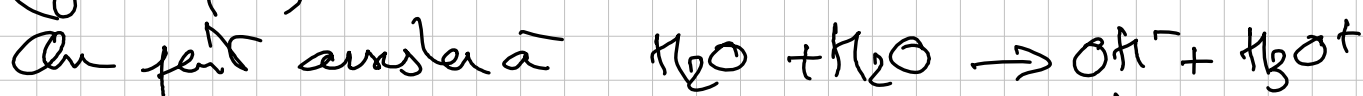


De même



29 4) eau est solvant aux hydrocarbures

(cf. supra)



Réaction dite d'autohydrolyse de l'eau

Cette Kochar a l'accent d'espéranto

$$K_p = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Volumen	H_2O	OH^-	H_3O^+
V_{mit}	n_0	0	0
face	$n_0 - \Sigma f$	Σf	Σf

$$[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$K_o = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = K_e$$

$$K_N \quad [H_3O^+]^2 = K_e \quad [H_3O^+]_{eq} = [OH^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

2°) Definition der $\mathcal{H}$

On admet que le rt d'une solution est
en mol L^{-1}

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

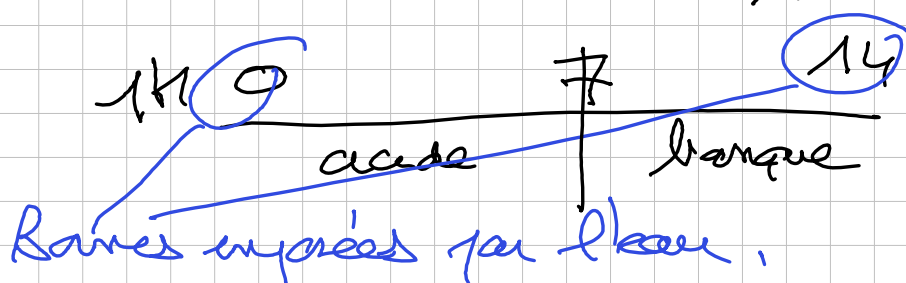
"potential hydrogen"

↪ (mesure électrique)

Eau pure à 25°C $\Rightarrow$ pH = 7

Classe 17 de novidade

Une solution dans $\mathbb{Z}$ est dite

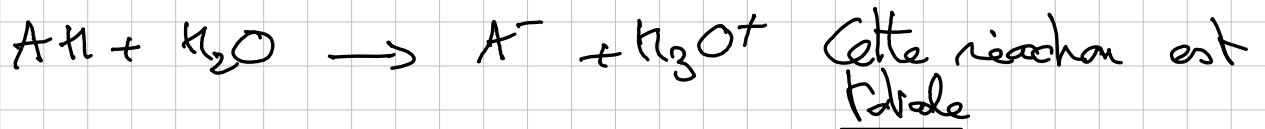


En pratique 11 mesures entre 1 et 13 sont fiables
Pour 1730 ou 1734 il y a des connexions à
appuyer.

4°) Force des acides et des bases

a) Acides forts / bases fortes. Effet de nivellement par le solvant

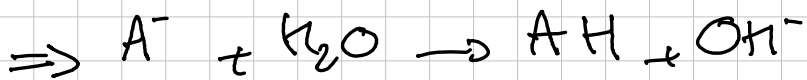
Un acide fort est un acide qui se dissocie complètement en solution.



Ex : HCl acide chlorhydrique
 HNO_3 acide nitrique.

rem A^- ne capte aucun proton $\Rightarrow$ base indifférente

Une base forte est une base pour laquelle, suivant la réaction, la réaction est totale.



Ex Potasse KOH , soude $NaOH$

rem AH ne cède aucun proton $\Rightarrow$ acide indifférent.

On ne peut pas comparer des acides forts au même effet car ils ont le même comportement dans l'eau (dissociation totale)

$\Rightarrow$ des acides forts sont nivelés par le solvant.

rem $\Rightarrow$ transformant en H_3O^+ $\Rightarrow H_3O^+$ est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau.

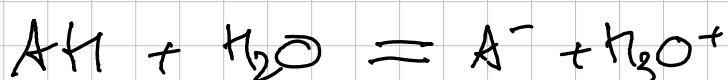
Idem pour les bases fortes, nivelées par l'eau OH^- est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau.

b) Acides et bases faibles. Différenciation par le solvant

Ils se dissocient partiellement dans l'eau.

$\Rightarrow$ réactions non totales $\Rightarrow$ équilibre chimiques.

On définit une constante d'acidité (pour acides): c'est la constante de l'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau



(te d'acidité)

$$K_A = K^o(T) = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = [H_3O^+] \left(\frac{\text{base}}{\text{acide}} \right)$$

On définit le pK_A de l'acide $pK_A = -\log(K_A)$.

Ex acide éthanoïque CH_3COOH / CH_3COO^-

$$pK_A = 4,8 \quad K_A = K^o = 10^{-4,8}$$

On peut classer les acides faibles entre eux en comparant les K_A ou les pK_A

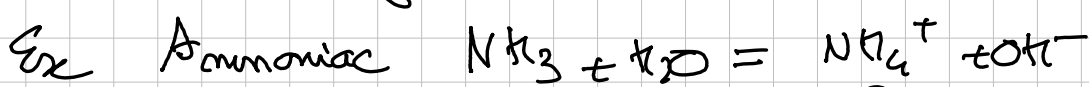
Plus K_A est grand, plus pK_A est petit, plus un acide est fort!

De même on définit une constante de basicité = c'est la constante d'équilibre de la réaction de la base avec l'eau



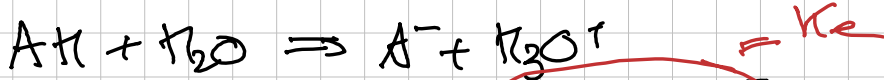
$$K_B = K^o(T) = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = \left(\frac{\text{acide}}{\text{base}} \right) [OH^-]$$

et $pK_B = -\log(K_B)$



$$pK_B = 4,8 \quad K_B = K^o(T) = 10^{-4,8}$$

Il existe un lien entre K_A et K_B d'un même couple.



$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad K_B = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \Rightarrow K_A K_B = K_e$$

$$-\log K_A - \log K_B = -\log K_e$$

$$\Leftrightarrow pK_A + pK_B = 14$$

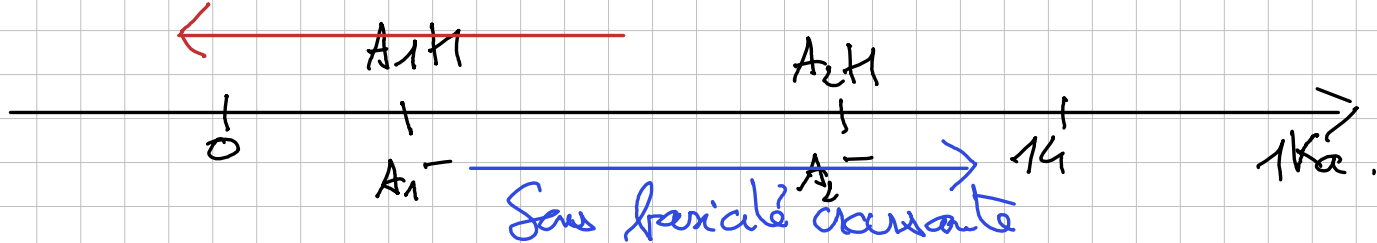
On peut se limiter à la connaissance des K_A et des pK_A

$\Rightarrow$ les forces des acides et des bases faibles venant au sous univers

$\Rightarrow$ Classification possible $\Rightarrow$ différenciation

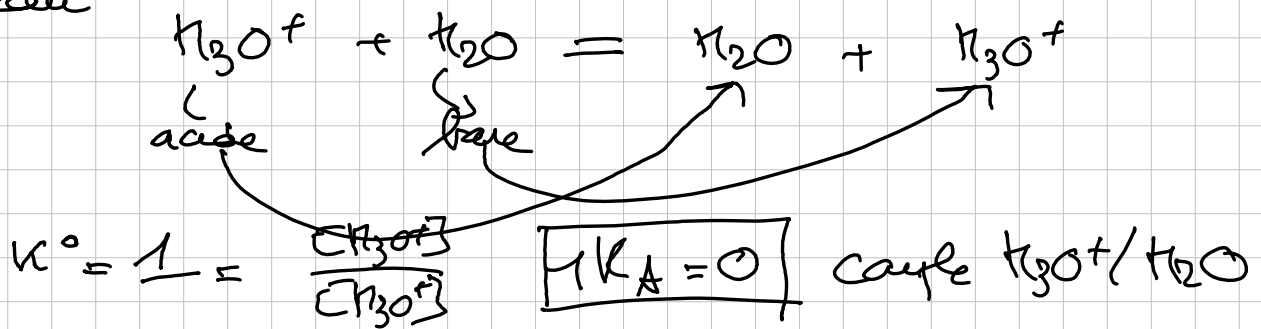
Echelle d'acidité

Sous acidité croissante

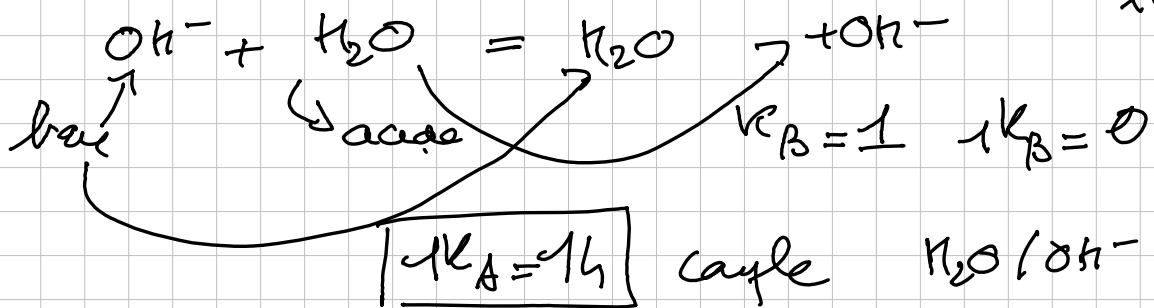


5°) Echelle d'acidité à 25°C.

a) Limitation dans l'eau 1kg des couples de l'eau
 H_3O^+ est l'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau



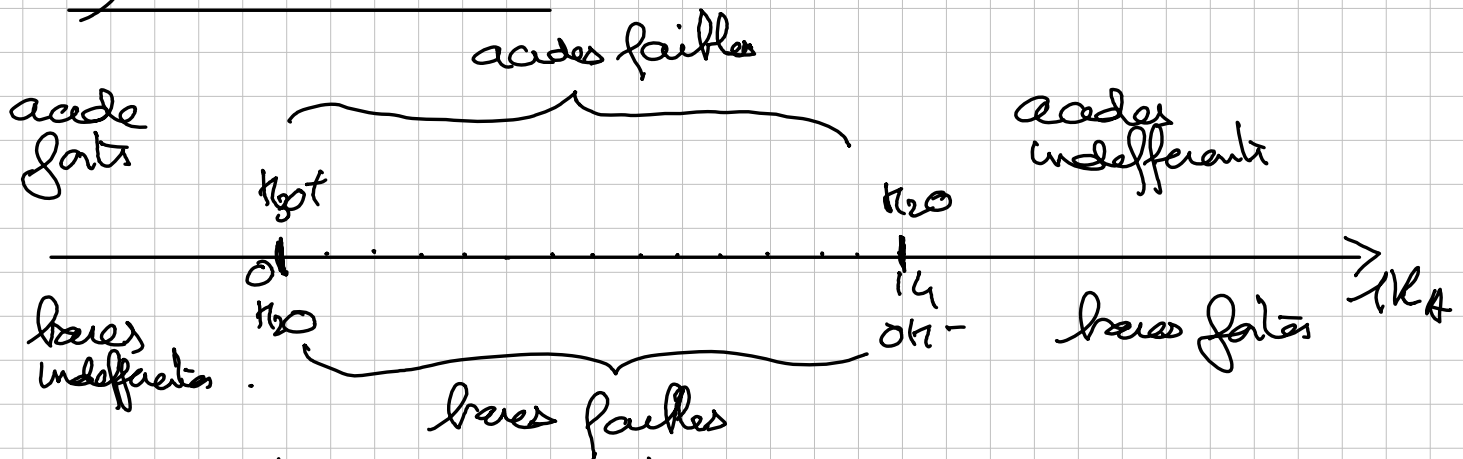
OH^- est la base la plus forte pouvant exister dans l'eau



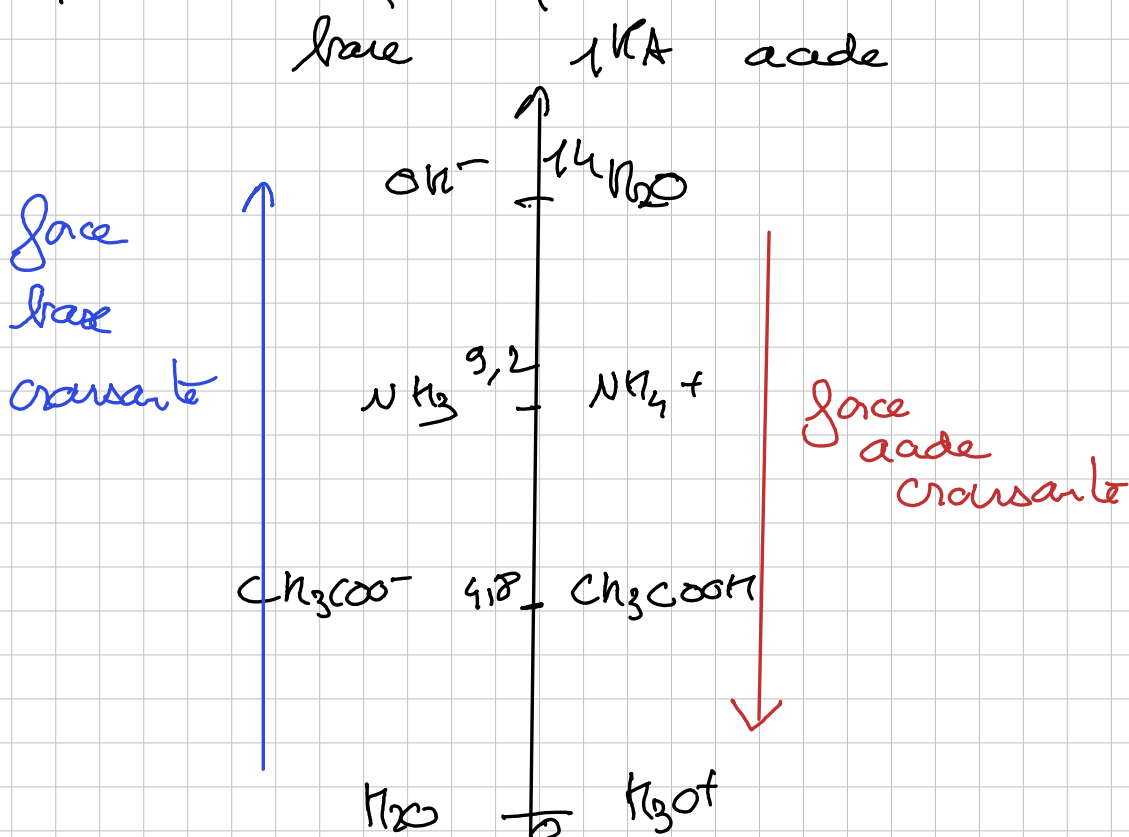
Pour tout couple acide/base faible

$$0 \leq 1K_A \leq 14$$

b) Echelle d'acidité

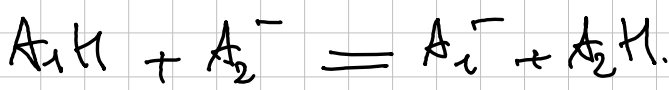


Représentation plus pratique $\Rightarrow$ échelle verticale.



c) Règle de gamma

Réaction acido-basique entre l'acide d1 couple et la base d2 couple

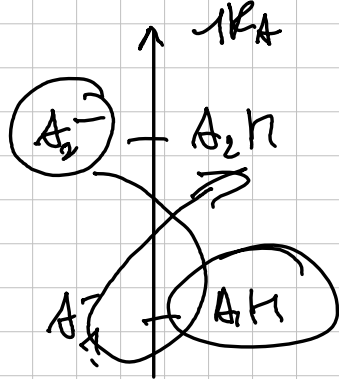


$$K^o(T) = \frac{[A_1^-][A_2H]}{[A_1H][A_2^-]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

Réaction est thermodynamiquement favorisée si

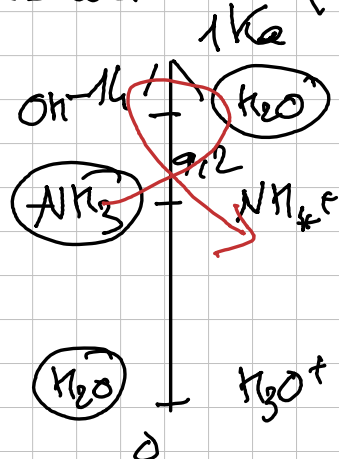
$$K^o(T) > 1 \Leftrightarrow K_{A1} > K_{A2} \Leftrightarrow 1/K_{A1} < 1/K_{A2}$$

$$K_{A1} > K_{A2}$$



Exemples Question : déterminer la réaction acido-basique la plus forte constante d'équilibre dans les réactions suivantes :

a) NH_3 en solution aqueuse $[NH_3]_0 = C_0$



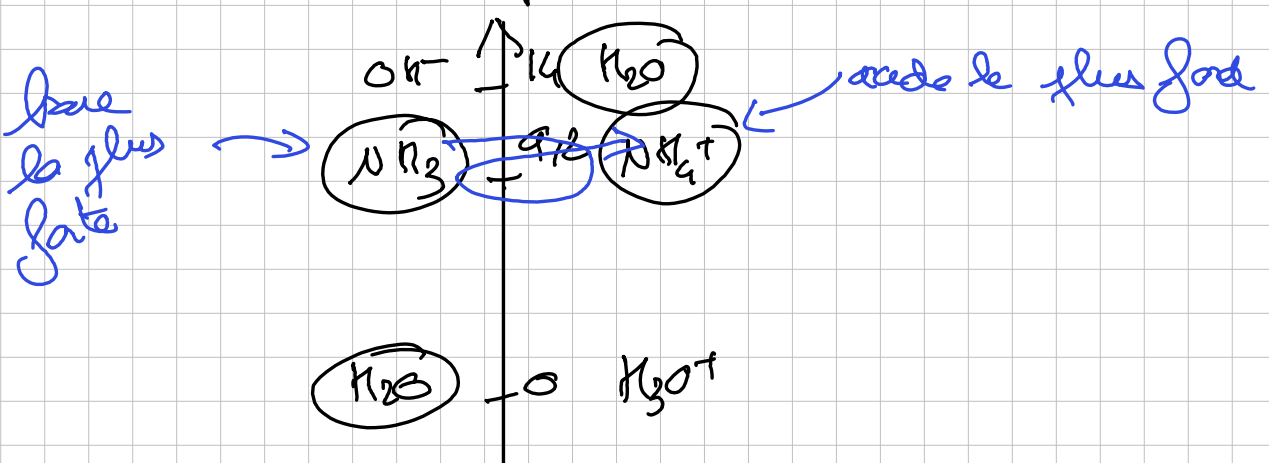
$$1/K_A (NH_4^+/NH_3) = 9.2$$

base la plus forte NH_3
acide — H_2O

Donc $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $K^o = K_B$
 $1/K^o = 1/K_B = 14 - 1/K_A = 4.8 \Rightarrow 10^{-4.8} < 1$

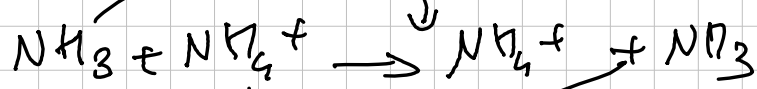
b) NH_3 et NH_4^+ uniquement dans l'eau

$$[NH_3]_0 = [NH_4^+]_0 = C_0$$



base la plus forte

acide le plus fort



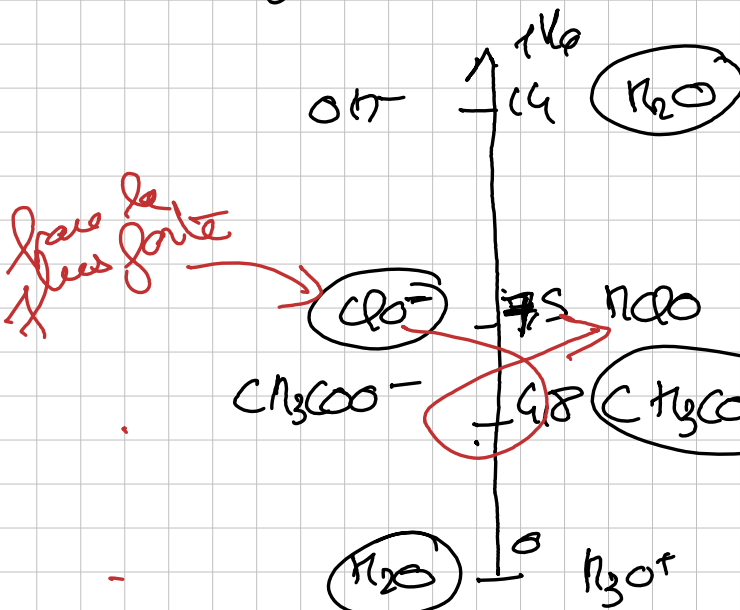
$$K^o = 1$$

$$1/K_A = 4.8$$

c) Acide éthanoïque $CH_3COOH \rightarrow CH_3COOH / CH_3COO^-$

ion hypochloreux ClO^-

$$HClO / ClO^- \rightarrow 7.5$$



base la plus forte

acide le plus fort



$$K^o = \frac{[CH_3COO^-][HClO]}{[CH_3COOH][ClO^-]} = \frac{1}{K_A \text{ hypochloré}} = \frac{10^{-4.8}}{10^{-7.5}} = 10^{2.7} > 1$$

III Distribution des espèces selon le pH.

1°) Prédominance, majorité

- Une espèce A prédomine sur une espèce B si $[A] > [B]$
- Une espèce A est majoritaire devant une espèce B
 $\Leftrightarrow$ B est minoritaire devant A si $\frac{[A]}{10} \gg [B]$

2°) Diagramme de prédominance (D.P.)

a) Cas de l'eau

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ C.$$

neutre $pH = 7 \Leftrightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

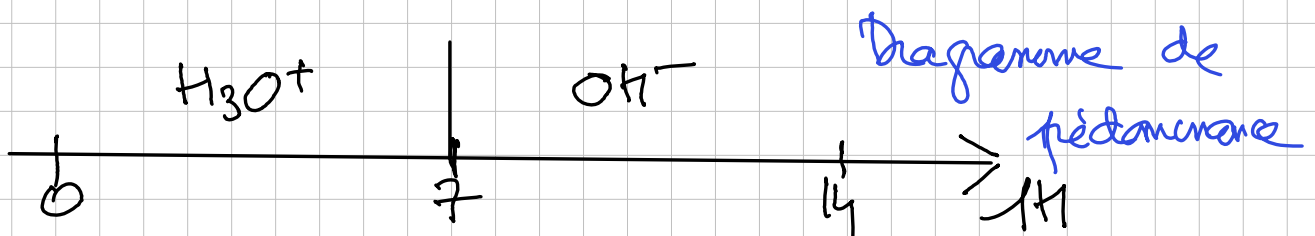
acide $pH < 7$ $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[OH^-] < [H_3O^+]$$

↑ prédominance

basique

$$[OH^-] > [H_3O^+]$$



Domaine où H_3O^+ est majoritaire?

$$\frac{[H_3O^+]}{10} \gg [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

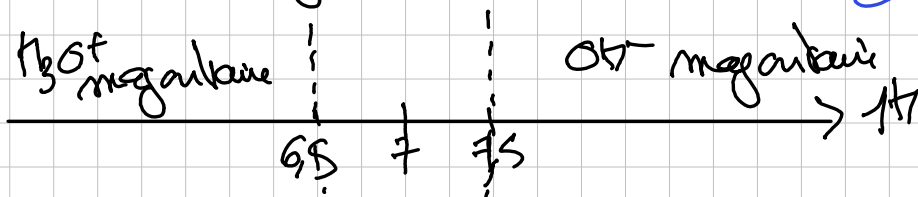
$$[H_3O^+]^2 > 10^{-14} \times 10 = 10^{-13}$$

$$[H_3O^+] > 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$$

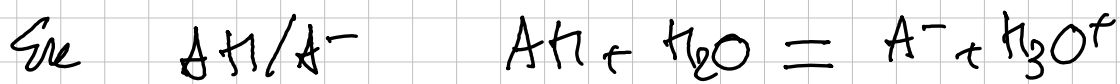
$$pH \leq 6,5$$

De même OH^- majoritaire si $pH > 7,5$

Diagramme de majorité



b) Cas d'un monoacide / monobase



$$K^o = K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_A [AH]}{[A^-]}$$

$$-\log(\quad) \Rightarrow pH = pK_A - \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

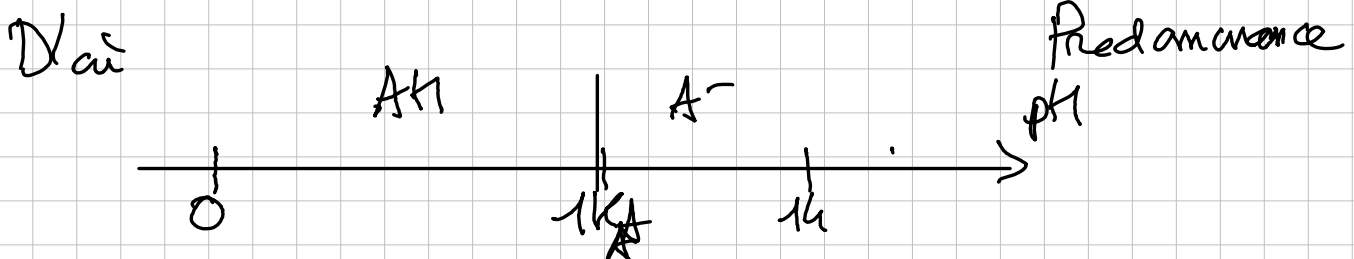
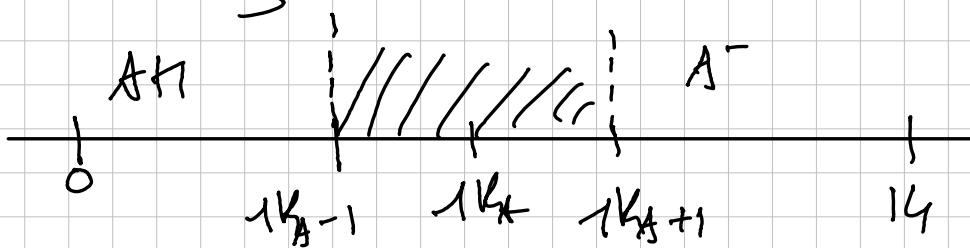
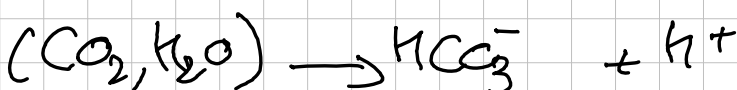
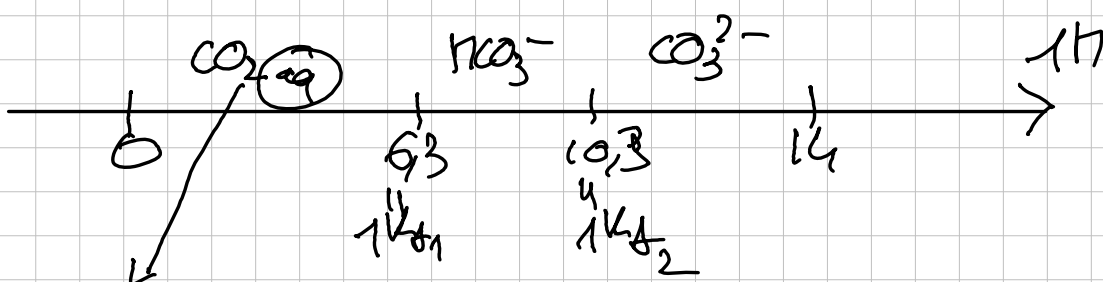
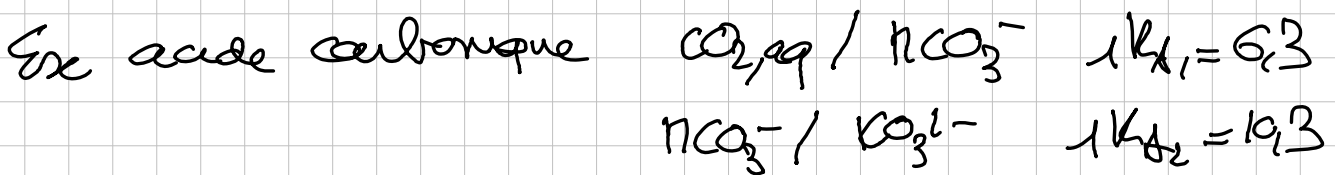


Diagramme de majorité.



c) Polyacide (se généralise facilement)

limite aux DP.



d) Intéret

- Si on mesure le pH on peut calculer un D.P. pour déterminer les concentrations des différentes espèces

Ex On met en solution Na_2CO_3 (concentration initiale c_0)

On mesure $\text{pH} = 8 \Rightarrow$ on suppose HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution
négligeable devant CO_3^{2-} et $\text{CO}_2(aq)$

$$[\text{HCO}_3^-] \approx c_0$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{A2} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$= \frac{10^{-10.3} c_0}{10^{-8}} = 10^{-2.3} \times c_0$$

$[\text{CO}_2(aq)]$?

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(aq)]} \Rightarrow$$

$$[\text{CO}_2(aq)] = \frac{c_0 10^{-8}}{10^{-6.3}} = 10^{1.7} c_0$$

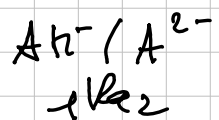
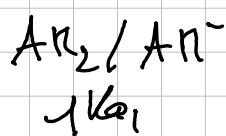
- Possibilité de vérifier a posteriori, graphiquement des hypothèses en se basant sur la résolution d'un polynôme:

hyp ^{soluble} acide $\Rightarrow \text{pH} < 7 \rightarrow [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

hyp acide faible peu dissocié $\Leftrightarrow [A^-] \ll [AH]$
 $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$

3) Diagramme de distribution

Exemple avec diacide



Concentration totale en A = c_0

$$c_0 = [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

Coeff de distribution

$$\alpha_0 = \frac{[\text{AH}_2]}{c_0} \quad \alpha_1 = \frac{[\text{AH}^-]}{c_0} \quad \alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c_0}$$

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]} \quad [\text{AH}^-] = \frac{K_{A1} [\text{AH}_2]}{h} \quad \text{avec } h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{A1}}{h} \alpha_0$$

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{AH}^-]} \Rightarrow [\text{A}^{2-}] = \frac{K_{A2} [\text{AH}^-]}{h} \Rightarrow$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{A2}}{h} \alpha_1 = \frac{K_{A1} K_{A2}}{h^2} \alpha_0$$

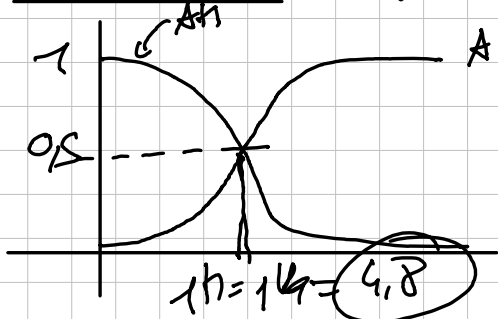
$$\text{Or } \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \Rightarrow \alpha_0 \left(1 + \frac{K_{A1}}{h} + \frac{K_{A1} K_{A2}}{h^2} \right) = 1$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_{A1}}{h} + \frac{K_{A1} K_{A2}}{h^2}} \quad \left. \begin{array}{l} \alpha_1 = \dots \\ \alpha_2 = \dots \end{array} \right\} \text{fonction du pH.}$$

Donc $\alpha_1 = \dots$ $\alpha_2 = \dots$

Un diagramme de distribution est le graphe des coefficients de distribution en fonction du pH.

Ex Fluoracide $\text{p}K_2 = 4.8$



$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

$$\alpha_1 / \alpha_0 = 1$$

"