Physique et Chimie : 2ème Année Bac

Séance 15 (Transformations liées à des réactions acide-base)

Professeur : Mr El GOUFIFA Jihad

‹

Sommaire

I- Introduction

II- Autoprolyse de l’eau

2-1/ Définition

2-2/ Taux d’avancement final de la réaction d’autoprotolyse

III- Produit ionique de l’eau

IV- Constante d'acidité d'un couple acide-base

4-1/ Définition

4-2/ Relation entre le pH et pK_A

4-3/ Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

V- Comparaison des comportements des acides et des bases

5-1/ Comparaison des forces des acides

5-2/ Comparaison des forces des bases

VI- Espèce prédominante d'un couple acide/base

6-1/ Diagramme de prédominance

6-2/ Diagramme de distribution

6-3/ Les indicateurs colorés

VII- Exercices

7-1/ Exercice 1

7-2/ Exercice 2

7-3/ Exercice 3

7-4/ Exercice 4

‹

I- Introduction

Le pH de l'eau d'un aquarium doit être maintenu entre 6,5 et 7,5 ; car la diminution du pH favorise la multiplication du nombre de quelques bactéries qui consomment le dioxygène dissout dans l'eau et l'augmentation du pH favorise la sédimentation du carbonate de calcium sur les feuille des plantes qui existent dans l'aquarium.

- Quelle sont les lois qui agissent sur les équilibres acido-basique ?
- Comment peut-on distinguer un couple acide/base ?
- Quels sont les principes du dosage acido-basique et comment le réalise-t-on ?

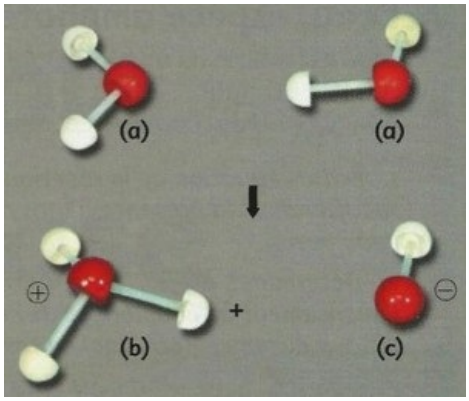
‹

II- Autoprolyse de l'eau

2-1/ Définition

Dans l'eau pure se produit une transformation chimique limitée, on la modélise par ce qu'on appelle l'autoprolyse de l'eau, dont l'équation est :

$$2\mathrm{H_2O_{(l)}} \rightleftarrows \mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + \mathrm{OH^-_{(aq)}}$$



Cette réaction dans le sens direct s'appelle la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Cette réaction n'a pas lieu uniquement dans l'eau pure, mais dans toute solution aqueuse.

Le pH de l'eau pure à 25°C est pH=7, donc l'eau pure est électriquement neutre :

$$\left[H_3O^+\right] = \left[OH^-\right] = 10^{-7} mol/L$$

‹

2-2/ Taux d'avancement final de la réaction d'autoprotolyse

Établissons le tableau d'avancement relatif à cette réaction :

Équation		$2\,H_2O\,(\ell) = H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$		
État	Avancement	$n\,(H_2O)$	$n\,(H_3O^+)$	$n\,(HO^-)$
initial	0	n_i	0	0
à l'équilibre	$x_{éq}$	$n_i - 2x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

L'avancement à l'équilibre, pour un volume V, vaut :

$$x_{éq} = n_{éq}\left(H_3O^+\right) = \left[H_3O^+\right]_{éq}.V$$

À 25°C, Pour un volume $V = 1,0L$, on a $x_{éq} = 10^{-7} mol$

L'avancement maximal vaut : $x_{max} = \frac{n_i}{2}$

La quantité initiale d'eau n_i, dans un volume V, s'exprime grâce aux masses volumique μ_0 et molaire M de l'eau : $n_i = \frac{\mu_0.V}{M}$

D'où : $x_{max} = \frac{n_i}{2} = \frac{\mu_0.V}{2M}$

Pour $V = 1,0L$, on a $x_{max} = 28mol$

Le taux d'avancement final vaut alors :

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = 3,6.10^{-9}$$

Ce taux d'avancement final est très faible.

Conclusion

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée.

‹

III- Produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre de la réaction d'autoprolyse est appelée produit ionique de l'eau et on la note K_e, elle est sans dimension et ne dépend que de la température.

La valeur de K_e est

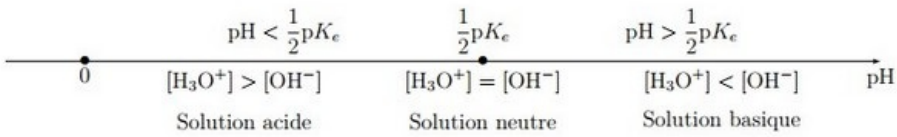
$$K_e = [H_3O^+]_{éq} \, . \, [OH^-]_{éq}$$

On définit aussi le pK_e qui est lié au produit ionique par la relation suivante :

$$pK_e = -logK_e \Leftrightarrow K_e = 10^{-pK_e}$$

On sait qu'à $\theta = 25^\circ C$ on a $K_e = 10^{-14}$ donc $pK_e = 14$.

Échelle de pH :



‹

IV- Constante d'acidité d'un couple acide-base

4-1/ Définition

Pour un couple acide-base A/B, la réaction de l'acide A avec l'eau s'écrit :

$$\mathrm{A_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

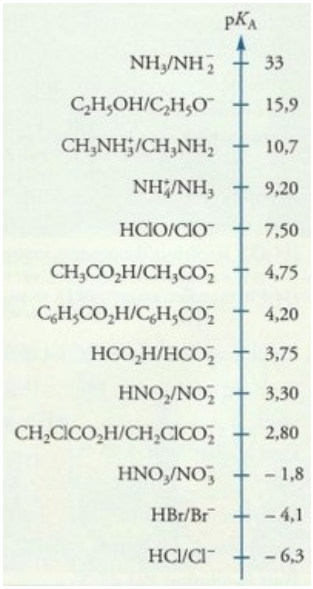
La constante d'acidité du couple acide-base A/B s'écrit :

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

C'est une gradeur sans unité, qui ne dépend que de la température.

On utilise aussi le pK_A qui est lié à la constante d'acidité par la relation suivante :

$$pK_A = -logK_A \Leftrightarrow K_A = 10^{-pK_A}$$



‹

4-2/ Relation entre le pH et pK_A

D'après la relation de la constante d'acidité on a :

$$[H_3O^+]_{éq} = \frac{[A]_{éq} \times K_A}{[B]_{éq}}$$
$$\Rightarrow pH = -\log [H_3O^+]_{éq}$$
$$\Rightarrow pH = -\log \frac{K_A.[A]_{éq}}{[B]_{éq}}$$
$$\Rightarrow pH = -\log K_A - \log \frac{[A]_{éq}}{[B]_{éq}}$$
$$\Rightarrow \ pH = pK_A + \log \frac{[B]_{éq}}{[A]_{éq}}$$

‹

4-3/ Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

Pour le couple acide-base A1/B1 on a :

$$A_{1(\mathrm{aq})} + \mathrm{H_2O_{(l)}} \rightleftarrows B_{1(\mathrm{aq})} + \mathrm{H_3O^+}_{(\mathrm{aq})}$$

Sa constante d'acidité est :

$$K_{A_1} = \frac{[B_1]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[A_1]_{éq}}$$

Pour le couple acide-base A2/B2 on a :

$$A_{2(\mathrm{aq})} + \mathrm{H_2O_{(l)}} \rightleftarrows B_{2(\mathrm{aq})} + \mathrm{H_3O^+}_{(\mathrm{aq})}$$

Sa constante d'acidité est :

$$K_{A_2} = \frac{[B_2]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[A_2]_{éq}}$$

Dans la réaction acido-basique entre l'acide A1 du couple A1/B1 et la base B2 du couple A2/B2 est :

$$A_{1(\mathrm{aq})} + \mathrm{B_{2(aq)}} \rightleftarrows B_{1(\mathrm{aq})} + A_{2(\mathrm{aq})}$$

Sa constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[B_1] \times [A_2]}{[A_1] \times [B_2]} \ = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{\left(pK_{A_2} - pK_{A_1}\right)}$$

‹

V- Comparaison des comportements des acides et des bases

5-1/ Comparaison des forces des acides

La réaction qui a lieu lors de la mise en solution d'un acide, noté HA, a pour équation :

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows A^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}$$

Par définition, à concentration apportée égale, un acide est d'autant plus fort que le taux d'avancement final T de la réaction entre l'acide et l'eau est grand, donc c'est celui pour lequel [H3O+] est la plus élevée.

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{10^{-pH}.V}{C.V} = \frac{10^{-pH}}{C}$$

Pour une même concentration apportée d'acide, un acide est d'autant plus fort :

- que le pH de la solution est faible ;
- que la constante d'acidité K_A du couple mis en jeu est grande et donc que le pK_A est faible.

Acide	éthanoïque	méthanoïque	chlorhydrique
pH	3,40	2,90	2,00
τ	0,040	0,13	1,0
K_A	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{6}$
pK_A	4,75	3,75	– 6,3
	→ force croissante de l'acide		

‹

5-2/ Comparaison des forces des bases

La réaction qui a lieu lors de la mise en solution d'une base, notée B, a pour équation :

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows BH^+{}_{(aq)} + HO^-{}_{(aq)}$$

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{10^{(pH-pK_A)}.V}{C.V} = \frac{10^{(pH-pK_A)}}{C}$$

Pour une même concentration apportée de base, une base est d'autant plus forte :

- que le pH de la solution est grand.
- que la constante d'acidité K_A du couple mis en jeu est petite et donc que le pK_A est grand.

Base	ammoniac	méthylamine
pH	10,6	11,4
τ	0,040	0,25
K_A	$6,3 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-11}$
pK_A	9,2	10,7
	→ force croissante de la base	

‹

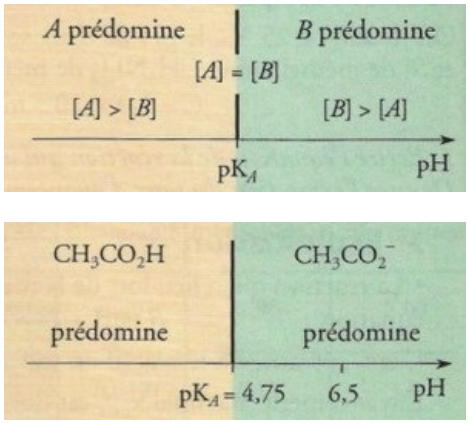
VI- Espèce prédominante d'un couple acide/base

6-1/ Diagramme de prédominance

La relation $pH = pK_A + \log \frac{[B]_{éq}}{[A]_{éq}}$, caractéristique d'un couple acide / base A/B, conduit à distinguer les trois cas suivants :

1. $pH = pK_A \Rightarrow \log \frac{[B]}{[A]} = 0 \Rightarrow [B] = [A]$: L'acide et la base conjugués ont la même concentration.
2. $pH > pK_A \Rightarrow \log \frac{[B]}{[A]} > 0 \Rightarrow [B] > [A]$: Le domaine de pH défini par $pH > pK_A$ est le domaine de prédominance de la base B.
3. $pH < pK_A \Rightarrow \log \frac{[B]}{[A]} < 0 \Rightarrow [B] < [A]$: Le domaine de pH défini par $pH < pK_A$ est le domaine de prédominance de l'acide A.

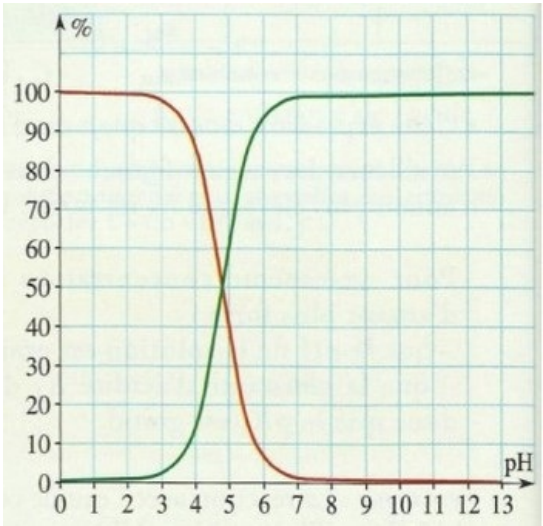
Les diagrammes de prédominance présentés ci-dessous résument et illustrent ces résultats :



‹

6-2/ Diagramme de distribution

Le diagramme suivant appelé diagramme de distribution, présente, en fonction du pH, les pourcentages d'acide éthanoïque (courbe rouge), et de sa base conjuguée, l'ion éthanoate (courbe verte) en fonction du pH de la solution :



À l'intersection des deux graphes, les pourcentages des espèces CH_3COOH et CH_3COO^- sont égaux et on lit : $pH = pK_A = 4,8$

‹

6-3/ Les indicateurs colorés

Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

Un indicateur coloré, constitué par le couple acide/base $HInd/Ind^-$, est caractérisé par sa constante d'acidité correspondant à l'équation :

$$HInd_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows {Ind^-}_{(aq)} + {H_3O^+}_{(aq)}$$

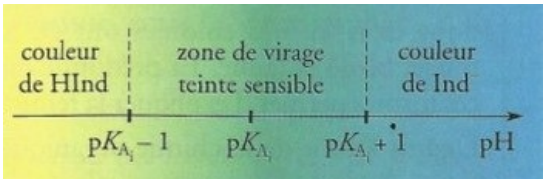
Pour le couple $HInd/Ind^-$, comme pour tout couple acide / base, on peut écrire :

$$pH = pK_A + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

La teinte de l'indicateur dépend de l'espèce qui prédomine et donc du pH de la solution :

- Pour $pH < pK_A - 1$, l'indicateur a sa teinte acide.
- Pour $pH > pK_A + 1$, l'indicateur a sa teinte basique.

la figure suivante présente la teinte acide, teinte sensible et teinte basique du bleu de bromothymol (BBT) :



‹

VII- Exercices

7-1/ Exercice 1

On prépare dans un laboratoire de chimie une solution aqueuse d'acide butanoïque ${C_3H_7COOH}_{(aq)}$ de volume V et de concentration molaire $C = 1.10^{-2} mol.L^{-1}$.

Le pH de cette solution est $pH = 3,41$.

On modélise la transformation produite par l'équation chimique suivante :

$$C_3H_7COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows {C_3H_7COO^-}_{(aq)} + {H_3O^+}_{(aq)}$$

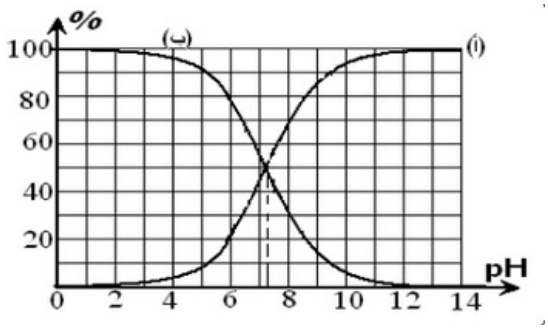
1. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction. En déduire.
2. Trouver, en fonction de C et du pH, l'expression du quotient de réaction $Q_{r,éq}$ à l'équilibre, puis calculer sa valeur.
3. En déduire la valeur du pK_A du couple $C_3H_7COOH/C_3H_7COO^-$.

‹

7-2/ Exercice 2

L'acide hypochloreux a pour formule $HClO_{(aq)}$. Sa base conjuguée $ClO^-{}_{(aq)}$ est appelée ion hypochlorite.

Le document suivant représente les pourcentages des espèces chimiques acide et base du couple $HClO_{(aq)}/ClO^-{}_{(aq)}$ en fonction du pH pour une solution :



1. Déterminer graphiquement la valeur numérique de la constante pK_A du couple .
2. Laquelle des deux courbes (a) ou (b) correspond à l'hypochlorite ?
3. Montre que :

$$\%HClO = \frac{[HClO]}{[HClO]+[ClO^-]} = \frac{1}{1+10^{pH-pK_A}}$$

$$\%ClO^- = \frac{[ClO^-]}{[HClO]+[ClO^-]} = \frac{1}{1+10^{pK_A-pH}}$$

4. Écrire l'équation de la réaction de $HClO_{(aq)}$ avec de l'eau.

On considère une solution d'acide hypochloreux de $pH = 5$.

5. Déterminer le taux d'avancement de la réaction dans la solution.

‹

7-3/ Exercice 3

Nous mélangeons $V_1 = 20mL$ de solution aqueuse (S_1) d'acide hypochloreux $HClO_{(aq)}$ de concentration $C_1 = 10^{-2}mol/L$ avec le volume $V_2 = 10mL$ de solution aqueuse (S_2) d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = C_1$.

On mesure le pH de la solution et on trouve $pH = 7,2$.

À $25^\circ C$ on a $pK_e = 14$. $\quad pK_A = 7,2$

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide hypochloreux avec les ions hydroxyde.
2. Montrer que le taux d'avancement de la réaction s'écrit sous la forme $\tau = 1 - \frac{10^{PH-14}}{C_2}\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right)$, puis calculer sa valeur.
3. Exprimer la constante d'équilibre K associée à la réaction d'acide hypochloreux et les ions hydroxyde en fonction de pK_e et pK_A (constante d'acidité de $HClO_{(aq)}/ClO^-{}_{(aq)}$), puis calculer sa valeur.
4. Que concluez-vous ?

‹

7-4/ Exercice 4

On mélange dans un bécher un volume V_1 de la solution aqueuse (S_1) d'ammoniac $NH_{3(aq)}$ de concentration molaire C_1 avec un volume $V_2 = V_1$ d'une solution aqueuse de chlorure de méthyl ammonium $\left(CH_3NH^+_{3(aq)}\ ;\ Cl^-_{(aq)}\right)$ de concentration molaire $C_2 = C_1$.

1. Écrire l’équation chimique modélisant la réaction de l’ammoniac avec l’ion méthyl ammonium.
2. Exprimer la constante d’équilibre K associée à l’équation de cette réaction en fonction de pK_{A_1} et pK_{A_2}.
3. Montrer que l’expression de la concentration de $NH_{4(aq)}^{+}$ et celle de $CH_3NH_{2(aq)}$ dans le mélange réactionnel à l’équilibre s’écrit :

$$\left[CH_3NH_{2(aq)}\right]_{éq} = \left[NH_{4(aq)}^{+}\right]_{éq} = \frac{C}{2}\frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$$

4. Montre que le pH du mélange réactionnel à l’équilibre s’écrit $pH = \frac{1}{2}\left(pK_{A_1} + pK_{A_2}\right)$, puis calculer sa valeur

Données à 25°C :

$pK_{A_1}\left(NH_4^+/NH_3\right) = 9,2$
$pK_{A_2}\left(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2\right) = 10,7$

‹