Chapitre III- [1/2] Transformations liées à des réactions acido – basiques dans une solution aqueuse

I- L'autoprotolyse de l'eau

1- Autoprotolyse de l'eau

❍ Mesurons la conductivité d'une solution d'eau distillée (qui à priori ne contient pas d'ions). La mesure de conductivité obtenue n'est pas nulle, à 25°C, la conductivité de l'eau distillée est de 5,5 $.10^{-6}$S/m.

❍ L'eau H_2O: une base pour le couple H_2O/ $OH^-_{(aq)}$ **et** acide pour le couple $H_3O^+_{(aq)}$/ H_2O

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

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

Cette réaction est appelée **autoprotolyse** de l'eau

❍ On considère 1,0 L d'eau.

tableau d'avancement :

Equation de la réaction		$2\,H_2O_{(l)}$	$\leftrightarrow$ $H_3O^+_{aq}$	+ HO^-_{aq}
Etat	Avancement	Quantités de matières en mol		
Etat initial	0	n	0	0
Etat en cours de transformation	x	n-2x	x	x
Etat final	x_f	n-2x_f	x_f	x_f

Quantité de matière initiale n :

$$n = \frac{m}{M_{eau}} = \frac{\mu_0.V}{M_{eau}} \quad \mu_0 = 1000\ g.L^{-1}$$

la masse volumique de l'eau

$$n = \frac{1000 \times 1}{18} = 56\ mol$$

Détermination de x_{max} :

Le réactif limitant est H_2O.

$$n - 2x_{max} = 0$$

$$x_{max} = \frac{n}{2} = \frac{56}{2} = 28\ mol$$

Détermination de x_f :

'après le tableau d'avancement :

$$x_f = n_f\left(H_30^+\right)$$

$$= \left[H_3O^+\right]_f \times V$$

$$= 10^{-pH} \times V = 10^{-7}\ mol$$

Détermination de τ :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{10^{-7}}{28} = 3{,}6.10^{-9}$$ très petit devant 1.

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

2- Produit ionique de l'eau

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=1,0.10^{-14}. (K_e croît lorsque la température augmente).

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

Température (°C)	0	25	50	100
Ke	0,10 .10^{-14}	1,0.10^{-14}	5,5.10^{-14}	55.10^{-14}
pKe = - log Ke	15	14	13,3	12,3

4- Relation entre pH et [HO^-]

On prend le logarithme de la relation $K_e = [H_3O^+].[HO^-]$. ⇒ $\log K_e = \log[H_3O^+] + \log[HO^-]$

Donc $pK_e = pH - \log[HO^-]$ ⇒ $pH = pK_e + \log[HO^-] = 14 + \log[HO^-]$

$$[\ HO^-\ ] = 10^{(pH-14)}$$

5- pH des solutions aqueuses

Le pH des solutions aqueuses usuelles s'étend de 0 à 14.

solution aqueuse acide	solution aqueuse neutre	solution aqueuse basique
$[H_3O^+]>[OH^-]$ $[H_3O^+].[H_3O^+]>[OH^-].[H_3O^+]$ $[H_3O^+]^2>K_e$ $-\log[H_3O^+]^2<-\log K_e$ $pH<\frac{pK_e}{2}$	$[H_3O^+]=[OH^-]$ $[H_3O^+].[H_3O^+]=[OH^-].[H_3O^+]$ $[H_3O^+]^2=K_e$ $-\log[H_3O^+]^2<-\log K_e$ $pH=\frac{pK_e}{2}$	$[H_3O^+]<[OH^-]$ $[H_3O^+].[H_3O^+]<[OH^-].[H_3O^+]$ $[H_3O^+]^2<K_e$ $-\log[H_3O^+]^2>-\log K_e$ $pH>\frac{pK_e}{2}$
A 25°C ; pH<7	A 25°C ; pH=7	A 25°C ; pH>7

II- Constante d'acidité K_A

1) Constante d'acidité K_A

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

équation : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

constante d'acidité : $\mathbf{K_A} = \frac{[A^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}$

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

2) Exemple

Couple	K_A	pK_A
H_3O^+/H_2O	1	0
$HCOOH/HCOO^-$	$1{,}8.10^{-4}$	3,7
$CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$	$1{,}58.10^{-5}$	4,8
$NH^+_{4\,(aq)} / NH_{3(aq)}$	$6{,}3.10^{-10}$	9,2
H_2O / HO^-	10^{-14}	14

2- Relation entre pH et pK_A

On considère un couple acide / base suivante : $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$

La constante d'acidité associée à le couple est K_A est : $K_A = \frac{[A^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}$

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

$pK_A = -\log(\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]}) + pH$

$pH = pK_A + \log(\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]})$

III - Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques .

1- Cas de couple $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$

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 rapport $\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]}$ en fonction de pH d'une solution aqueuse contenant un acide A et sa base B :

$pH = pK_A + \log([B]_{éq}/[A]_{éq})$

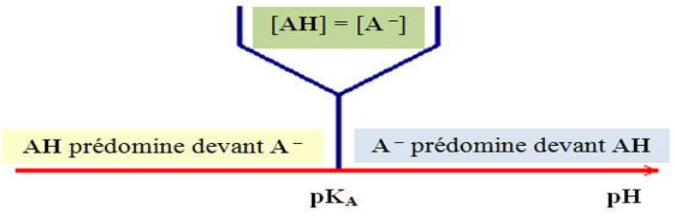
$\log([B]/[A]) = pH - pK_A$ alors $\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]} = 10^{(pH-pK_A)}$

* Il y a trois situations possibles :

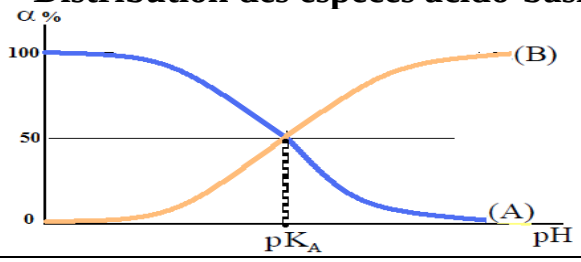
	Acide prédomine par rapport à Base : [AH] > [A⁻] Alors $\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]} < 1$ ➲ $10^{(pH-pK_A)} < 1$ C'est-à-dire $pH - pK_A < 0$ ➲ $pH < pK_A$ **Si $pH < pK_A$ alors l'acide AH prédomine par rapport à Base** A^-

	La concentration de l'acide égale à la concentration de la base : [AH] =[A⁻] Alors $\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]} = 1$ ➲ $10^{(pH-pK_A)} = 1$ C'est-à-dire $pH - pK_A = 0$ ➲ $pH = pK_A$ **Si $pH = pK_A$ alors aucune des deux formes ne prédomine.**
	Base prédomine par rapport à Acide : [AH] < [A⁻] Alors $\frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]} > 1$ ➲ $10^{(pH-pK_A)} > 1$ C'est-à-dire $pH - pK_A > 0$ ➲ $pH > pK_A$ **Si $pH > pK_A$ alors la base A^- prédomine par rapport à l'acide AH**

*** Domaines de prédominance :**



*** Distribution des espèces acido-basiques**



2- Cas d'indicateurs colorés

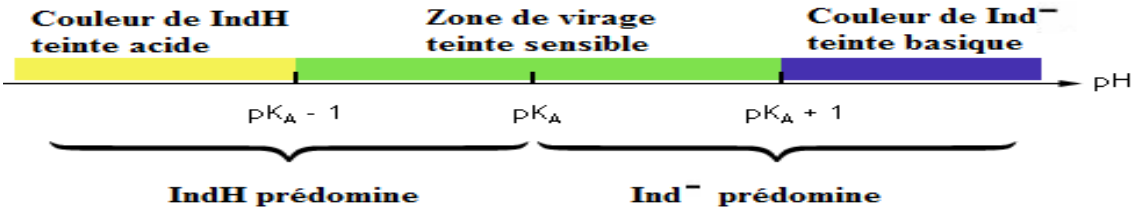
Un indicateur coloré est un couple acide/base note $IndH_{(aq)}$ / $Ind^-_{(aq)}$, dont la forme acide $InH_{(aq)}$ et la forme basique $In^-_{(aq)}$ ont des couleurs différentes en solution.

La constante d'acidité $K_{A,Ind} = \frac{[Ind^-][H_3O^+]}{[HInd]}$

donc $pH = pK_{A,Ind} + \log\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$

On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme acide InH si [IndH] > 10 [Ind -] $\frac{[Ind^-]}{[IndH]} < \frac{1}{10}$ donc $\log(\frac{[Ind^-]}{[IndH]}) < -1$ $pK_{A,Ind} + \log(\frac{[Ind^-]}{[IndH]}) < pK_{A,Ind} - 1$ $pH < pK_{A,Ind} - 1$	On admet que la solution dans laquelle se trouve l'indicateur a la couleur de la forme base Ind^- si [Ind^-] > 10 [IndH] $\frac{[Ind^-]}{[IndH]} > 10$ donc $\log(\frac{[Ind^-]}{[IndH]}) > 1$ $pK_{A,Ind} + \log(\frac{[Ind^-]}{[IndH]}) > pK_{A,Ind} + 1$ $pH > pK_{A,Ind} + 1$

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 : $pK_{A,Ind} - 1 < pH < pK_{A,Ind} + 1$.



Exemples

Indicateur	Couleur		pK_{AInd}	Zone de virage
	Acide	Base		
Hélianthine	Jaune orangé	rouge	3,7	3,1 – 4,4
Vert de Bromocrésol	jaune	bleu	4.7	3.8 - 5.4
Rouge de Méthyle	jaune	rouge	5.1	4.8 - 6.0
Bleu de Bromothymol	jaune	bleu	7.0	6.0 - 7.6
phénolphtaléine	incolore	rose-violet	9.4	8.2 - 10.0

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

Soit une réaction acido-basique entre l'acide A_1H d'un couple A_1H/A_1^- de constant d'acidité K_{A1} et la base A_2^- d'un couple A_2H/A_2^- de constant d'acidité K_{A2}.

Equation de la réaction : $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$

Constante d'équilibre : $K = \frac{[A_1^-]_{éq}.[A_2H]_{éq}}{[A_1H]_{éq}.[A_2^-]_{éq}}$

Avec $K_{A1} = \frac{[A_1^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[A_1H]_{éq}}$ et $K_{A2} = \frac{[A_2^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[A_2H]_{éq}.}$

Donc $K = \frac{[A_1^-]_{éq}.[A_2H]_{éq}}{[A_1H]_{éq}.[A_2^-]_{éq}} . \frac{[H_3O^+]_{éq}}{[H_3O^+]_{éq}} = \frac{[A_1^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}}{[A_1H]_{éq}} . \frac{[A_2H]_{éq}}{.[A_2^-]_{éq}.[H_3O^+]_{éq}} = K_{A1}.\frac{1}{K_{A2}}$

Finalement $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pK_{A2}-pK_{A1})}$

Exemple

L' équation de réactions entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac est

$$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = NH_{4\,(aq)}^+ + CH_3COO_{(aq)}^-$$

La constantes d'équilibre associée à la réaction

$$K = Qr,eq = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} \times [NH_4^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} \times [NH_3]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pK_{A2}-pK_{A1})}$$

La valeur de la constante :

NH_4^+/NH_3 ; $pK_{A2} = 9{,}2$; CH_3COOH/CH_3COO^- ; $pK_{A1} = 4{,}7$ donc $K=3{,}1.10^4$

V- Comparaison du comportement en solution des acides entre eux et des bases entre elles

1- Cas des acides

Considérons deux solution acide de même concentration $C=10^{-2}$mol/L

Solution acide	pK_A du couple acide/base	K_A	pH	Taux d'avancement final
d'méthanoïque HCOOH	$pK_{A1} = 3{,}7$	$K_{A1} = 2{,}0.10^{-4}$	$pH_1 = 2{,}9$	$\tau_1=13$ %
d'acide éthanoïque CH_3COOH	$pK_{A2} = 4{,}8$	$K_{A2} = 1{,}6.10^{-5}$	$pH_2 = 3{,}4$	$\tau_2=4$ %

K_A est donc une fonction croissante de τ.

A concentration apportée C égale, plus K_A est grand (pK_A est plus petit), plus l'acide AH est dissocié, plus le pH de la solution est faible et plus le taux d'avancement τ de la réaction est plus grand

2- Cas des bases

Considérons deux solution basique de même concentration $C=10^{-2}$mol/L

Solution basique	pK_A du couple acide/base	K_A	pH	Taux d'avancement final
Ammoniaque NH_3	$pK_{A1} = 9{,}2$	$K_{A1} = 6{,}3.10^{-10}$	$pH_1 = 10{,}6$	$\tau_1=4$ %
Méthylamine CH_3NH	$pK_{A2} = 10{,}7$	$K_{A2} = 2.10^{-11}$	$pH_2 = 11{,}4$	$\tau_2=25$ %

A concentration apportée C égale, plus K_A est faible, plus la base est dissocié, plus son pH est grand et plus le taux d'avancement τ de la réaction est grand.

Conclusion : chaque acide plus fort est associée une base plus faible et vice versa

Connaissances - Compétences

- ✓ Savoir que K_e , est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
- ✓ Connaissant la valeur du pH d'une solution aqueuse, dire si elle est acide, basique ou neutre.
- ✓ A partir de la concentration molaire des ions H_3O^+ ou HO^- , déduire la valeur du pH de la solution.
- ✓ Associer la constante d'acidité K_A à l'équation de la réaction d'un acide sur l'eau.
- ✓ 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.
- ✓ Connaissant le pH d'une solution aqueuse et le pK_A du couple acide/base indiquer l'espèce prédominante;

À suivre ...