

Réactions acido-basiques en solution aqueuse

I) pH des solutions aqueuses

1) Autoprotolyse de l'eau

a) Composition de l'eau

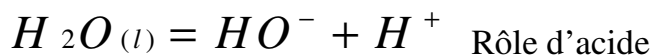
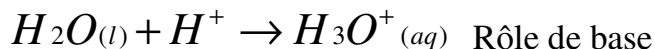
L'eau est composé de molécules d'eau.

Il est très difficile d'obtenir de l'eau pure. Il faudrait de l'eau ultra distillée.

	pH	Résistance (Ω)	Conductance (σ)
Eau robinet	8	2800	0.570
Eau bouillie	8.5	4200	0.527
Eau distillée	6.7	19000	1.337
Eau pure	7	10^7	

La concentration en eau est de 55.5 mol/l. L'ion $[H_3O^+]$ c'est formé par choc entre molécules d'eau.

L'eau peut jouer le rôle d'acide et de base :



La transformation de proton s'appelle une autoprotolyse. L'eau est électriquement neutre. À 25°C, pH = 7 et $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ mol / L

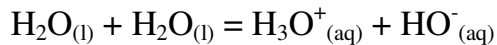
b) Propriété de l'autoprotolyse

- La réaction de l'eau pure est limitée.

$$\tau = \frac{X_f}{X_{max}} = \frac{X_{eq}}{X_{max}} = \frac{0.0000001}{55.5} = 1.8 \cdot 10^{-9}$$

τ est très faible car la réaction inverse existe.

L'eau est le siège d'un équilibre dit d'autoprotolyse :



La constante d'équilibre est le $Q_{r_{eq}} = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{eq} [\text{HO}^-_{(aq)}]_{eq}$

La constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau s'appelle le produit ionique de l'eau donc

$$Q_{r_{eq}} = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}]$$

Donc à 25°C, $K_e = 10^{-14}$

De même, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e = 14$

Cette relation est vraie même s'il y a d'autres espèces chimiques présentes dans la réaction.

- Influence de la température

Si la température augmente, alors $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente et K_e augmente aussi mais le pH diminue. Dans l'eau pure $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ donc $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

Temp (°C)	0	10	20	25	45	60	100
pH	7.45	7.25	7.10	7	6.25	6.5	6.20
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$							
$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$	0.12	0.31	0.6	1	2.89	9.98	40

- pH d'une solution aqueuse

Une solution neutre a un $\text{pH} = 7$

Une solution acide a un $\text{pH} < 7$ | $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ et $[\text{HO}^-] < 10^{-7}$

Une solution basique a un $\text{pH} > 7$ | $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ et $[\text{HO}^-] > 10^{-7}$

Donc d'après cette relation, le pH varie de 0 à 14 mais rien n'exclut des solutions en dehors de cette fourchette.

II) Constante d'acidité d'un couple AB

1) Constante d'acidité

a) Définition

La constante d'acidité K_a du couple HA / A^- est la constante d'équilibre associée à cette réaction.

$$\text{Et, } K_a = \frac{[H_3O^+_{(aq)}] \times [A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]}$$

Les valeurs sont prises à l'équilibre.

$K_a = 10^{-pK_a}$ et $pK_a = -\log [K_a]$ donc,

$$\log[K_a] = \log[H_3O^+] + \log[A^-] - \log[HA]$$

$$\Leftrightarrow -\log[H_3O^+] = -\log[K_a] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\Leftrightarrow pH = pK_a + \log \frac{[\text{Forme basique}]}{[\text{Forme acide}]}$$

b) Exemple

On sait que $[HA] = C$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{[H_3O^+]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{[H_3O^+]}{C}$$

$$\Leftrightarrow pH = pKa + \log[H_3O^+] - \log C$$

$$\Leftrightarrow 2pH = pKa - \log C$$

$$\Leftrightarrow pH = -\frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} pKa$$

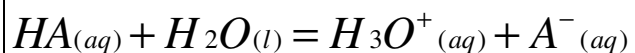
c) Couples de l'eau

1) $H_3O^+ / H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2O = H_3O^+ + H_2O$ donc $Ka = 1$ et $pKa = 0$

2) $H_2O / HO^- \rightarrow H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$ donc $Ka = Ke = 10^{-14}$ et $pKa = 14$

2) Comparaison d'acides entre eux en solution aqueuse

Rappel :



$$Ka = \frac{[H_3O^+_{(aq)}]_{eq} \times [A^-_{(aq)}]_{eq}}{[AH_{(aq)}]_{eq}}$$

En l'absence d'autres solutés,

$$[H_3O^+_{(aq)}]_{eq} = [A^-_{(aq)}]_{eq} \quad \text{et} \quad [HA_{(aq)}]_{eq} = C - [H_3O^+_{(aq)}]_{eq}$$

Si la concentration est identique, alors plus Ka augmente et plus $[H_3O^+]$ sera grande.

À concentration identique, un acide AH est d'autant plus fort que la valeur du pKa du couple HA / A^- est faible.

Exemples :

1) Pour l'acide éthanoïque

$$C = 10^{-2} \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = 3.4$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = 4.74$$

2) Pour l'acide fluorique

$$C = 10^{-2} \text{ mol / L}$$

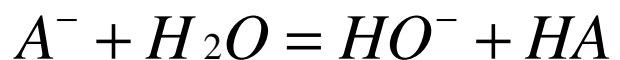
$$\text{pH} = 2.9$$

$$K_a = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{p}K_a = 3.68$$

À concentration identique, le taux d'avancement de la réaction d'un acide sur l'eau est d'autant plus grand que la constante d'acidité du couple HA / A⁻ est grande et le pKa plus petit. C'est-à-dire que l'acide est d'autant plus fort que τ est élevé.

3) Comparaison de bases entre elles



$$K_b = \frac{[HO^-]_{(aq)eq} \times [HA]_{(aq)eq}}{[A^-]_{(aq)eq}} \times \frac{[H_3O^+]_{(aq)eq}}{[H_3O^+]_{(aq)eq}}$$

$$K_b = \frac{K_e}{K_a}$$

En l'absence d'autres solutés,

$$K_b = \frac{[HO^-]_{(aq)eq}^2}{[A^-]_{(aq)eq}} = \frac{[HO^-]_{(aq)eq}}{C - [HO^-]_{(aq)eq}} = \frac{K_e}{K_a}$$

À concentration identique, une base A^- est d'autant plus forte que la valeur du pK_a du couple AH / A^- est élevée.

Exemples :

1) Pour NH_4^+ / NH_3

$$C = 10^{-2} \text{ mol / L}$$

$$pH = 10.6$$

$$K_a = 2,6 \cdot 10^{-10}$$

$$pK_a = 9.25$$

$$\tau = 0.04$$

2) Pour $CH_3NH_4^+ / CH_3NH_2$

$$C = 10^{-2} \text{ mol / L}$$

$$pH = 11.4$$

$$K_a = 1,9 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_a = 11.32$$

$$\tau = 0.25$$

À concentration identique, le taux d'avancement de la réaction d'une base sur l'eau est d'autant plus grande que la constante d'acidité du couple HA / A^- est grande. C'est-à-dire que la base est d'autant plus forte que τ est élevé

4) Domaine de prédominance de l'acide et de la base

a) Conséquence de la relation $pH = f(pK_a)$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Forme basique}]}{[\text{Forme acide}]}$$

- Si $pH = pK_a$ alors $[A^-] = [AH]$
- Si $pH < pK_a$ alors $\log [A^-] / [AH] < 0$ et donc $[A^-] / [AH] < 1$
- Si $pH > pK_a$ alors $\log [A^-] / [AH] > 0$ et donc $[A^-] / [AH] > 1$

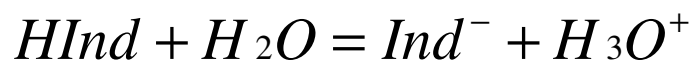
Dans le 2e cas, c'est la forme acide qui prédomine et dans le 3e cas, c'est la forme basique qui prédomine.

SHEMA

b) Application aux indicateurs colorés

Un indicateur coloré est une substance organique dont le forme acide [HInd] a une forme différente de la forme basique [Ind⁻]

Formules pour les indicateurs colorés :



$$K_{Ind} = \frac{[Ind^{-}]_{eq} \times [H_3O^{+}]_{eq}}{[HInd]_{eq}}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[Ind^{-}]_{eq}}{[HInd]_{eq}}$$

On considère que l'indicateur coloré adopte la teinte de la forme dont la concentration devient au moins dix fois supérieure à l'autre forme.

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3.1 à 4.4
BBT	6.0 à 7.6
Phtaléine	8.2 à 10
Rouge de méthyle	4.2 à 6.2