

REACTIONS ACIDO - BASIQUES EN SOLUTIONS AQUEUSES

I Réaction d'autoprotolyse de l'eau

1) L'autoprotolyse de l'eau

pH de l'eau pure :

Le pH de l'eau chimiquement pure est de 7,0 à 25°C

Ions oxonium : $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Interprétation :

Les ions oxoniums présents dans l'eau pure sont issus de l'eau elle-même. Au cours de choc entre ces molécules, il y a rupture de liaisons et transfert d'un proton H^+ de l'une à l'autre suivant la réaction :



C'est l'autoprotolyse de l'eau.

2) Le produit ionique de l'eau

Dans un litre d'eau : $n_{H_2O} = 55,5 \text{ mol}$ et $n_{H_3O^+} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ (par pH = 7)

La dissociation est très partielle, le taux d'avancement est très faible. On peut déterminer la constante d'équilibre. K associée à l'autoprotolyse de l'eau a pour expression :

$$Ke = [H_3O^+]_{(eq)} \cdot [HO^-]_{(eq)}$$

$$\text{Soit : } Ke = 1,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Ke est le produit ionique de l'eau.

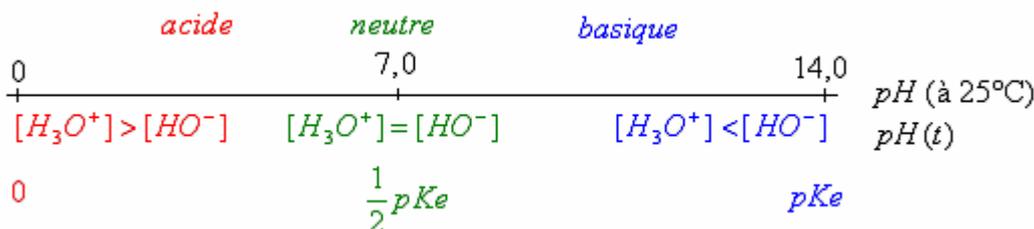
Le Ke dépend de la température en °C

T (°C)	0°	25°	60°
Ke	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
pKe	15,0	14,0	13,0

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

$$pKe = -\log Ke$$

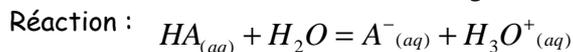
3) L'échelle des pH



II La constante d'acidité

1) Définition

La constante d'acidité notée Ka est égale à K dans le cas d'une réaction entre un acide et l'eau.



$$Ka = \frac{[A^-]_{(eq)} \cdot [H_3O^+]_{(eq)}}{[HA]_{(eq)}}$$

Propriétés :

- Grandeurs dans unité
- La valeur de K_a dépend de la température
- K_a pour un acide donné est indépendant de la solution dans laquelle il se trouve

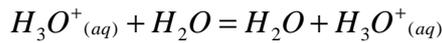
Autre relation :

On définit la grandeur $pK_a = -\log K_a$

La relation du K_a est transformée et prend la forme
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{(eq)}}{[HA]_{(eq)}}$$

2) Constante d'acidité des couples de l'eau

- Couple H_3O^+ / H_2O



$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{(eq)}}{[H_3O^+]_{(eq)}} = 1 \text{ d'où } pK_a = -\log 1 = 0$$

- Couple H_2O / HO^-



$$K_a = [HO^-]_{(eq)} \times [H_3O^+]_{(eq)} = K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{et } pK_a = 14$$

III Diagramme de prédominance

1) Diagramme de prédominance

Définition : On dit qu'une espèce chimique A prédomine devant une autre espèce chimique B si $[A] > [B]$

Domaine de prédominance des formes acides et basiques d'un couple HA / A^-

- $pH = pK_a$ soit $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = 0$
$$\rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} = 1 \rightarrow [A^-] = [AH]$$

Si le pH d'une solution est égale au pK_a d'un couple acido-basique, les concentrations des formes acides et basiques de ce couple sont égales

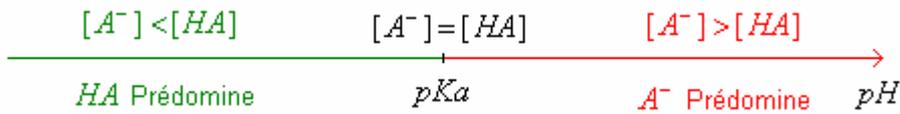
- $pH < pK_a$ alors $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = pH - pK_a < 0$
$$\rightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} < 1 \rightarrow [A^-] < [AH]$$

Si le pH est supérieur au pK_a , la forme acide du couple prédomine devant la forme basique

- $pH > pK_a$ soit $[A^-] > [AH]$

Diagramme de prédominance

Il schématise les 3 résultats précédents



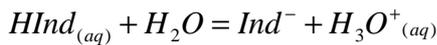
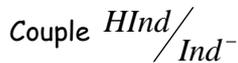
Exemple :

- Couple $HCOOH/HCOO^-$; $pKa=3.8$
 A $pH = 3$, $HCOOH$ prédomine
 A $pH = 4$, $HCOO^-$ prédomine

- Couple NH_4^+/NH_3 ; $pKa=9.2$
 A $pH = 8.5$, NH_4^+ prédomine
 A $pH = 10$, NH_3 prédomine

2) Application aux indicateurs colorés

Définition : Un indicateur coloré acido-basique est constitué par un couple acide-base dont les espèces conjuguées ont des couleurs différentes.



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

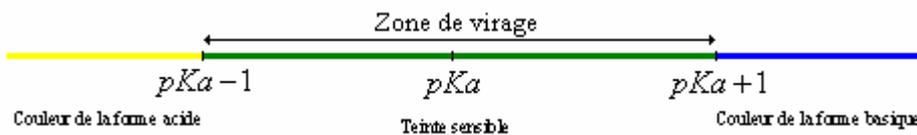
Zone de virage et teinte sensible : Une forme impose sa couleur si sa concentration est au moins 10 fois supérieure à celle de l'autre teinte.

Si $[HInd] > 10.[Ind^-] \rightarrow \frac{[HInd^-]}{[Ind^-]} > 10$

$\log \frac{[HInd^-]}{[Ind^-]} > 1$ soit $\log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} < -1$

soit : $pH < pKa - 1$

De même, si $[HInd] < 10.[Ind^-]$, $pH < pKa + 1$



Remarque : la zone de virage est d'environ $pKa \pm 1$, ceci dépend de l'intensité des couleurs des formes acides et basiques.

3) Diagramme de distribution

Les diagrammes de distribution représentent les pourcentages des formes acides et des formes basiques en fonction du pH de la solution (voir TP « Constante d'acidité, diagramme de distribution).

IV Classification des couples acido-basiques

1) Etude de la solution d'acide

$$C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nature	pH	Ka	pKa	τ
Acide chlorhydrique	1,0	$2,0 \cdot 10^6$	-6.3	1.0
Acide méthanoïque	2,9	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3.75	0.13
Acide éthanoïque	3,4	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4.75	0.040

Un acide est d'autant plus fort que son taux de dissociation ou (d'avancement) (τ) est élevé (à concentration égale).
 Un acide est d'autant plus fort que son Ka est élevé (ou son pKa est faible)

2) Classification

	pKa	Couple	Ka	
	14	H_2O / HO^-	$1,0 \cdot 10^{-14}$	
	9.20	NH_4^+ / NH_3	$6,3 \cdot 10^{-10}$	
Force des bases ↑	4.75	CH_3COOH / CH_3COO^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	0	H_3O^+ / H_2O	1	
	-6.3	HCl / Cl^-	$2,0 \cdot 10^6$	Force des acides ↓