

# Chapitre 5 : Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse

## 1. Étude du solvant d'une solution aqueuse : l'eau

### 1.1. Autoprotolyse de l'eau

De l'eau « pure », fraîchement distillée, possède un  $\text{pH} = 7,0$  donc elle contient donc des ions oxonium à la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  (une mesure de la conductivité  $\sigma$  confirme la présence d'ions car celle-ci n'est pas nulle :  $\sigma = 5,5 \mu\text{S.m}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Une solution étant électriquement neutre, l'eau distillée contient également des anions. La présence d'ions résulte d'une réaction acido-basique entre l'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ , espèce **acide** et l'eau  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  espèce **basique** (l'eau est un **ampholyte** !). Couples **acide** / **base** :  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} / \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ .

L'équation de la réaction acido-basique est donc :  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  ou  $2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ . Cette réaction est appelée **réaction d'autoprotolyse de l'eau** (création de proton par coupure de molécules d'eau).

### 1.2. Produit ionique de l'eau

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est une réaction très limitée : 1 L d'eau contient  $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\mu(\text{H}_2\text{O}) \cdot V}{M(\text{H}_2\text{O})}$ ,

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000 \times 1,00}{18,0} = 55,6 \text{ mol de molécules d'eau } \text{H}_2\text{O} \text{ pour } 10^{-7} \text{ mol d'ions } \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \text{ et } 10^{-7} \text{ mol d'ions } \text{HO}^-_{(\text{aq})}.$$

La transformation associée à la réaction d'équation  $2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  est donc le siège d'un équilibre très peu déplacé dans le sens direct et possède une constante d'équilibre notée  $K_e$  telle que  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq.}}$ .

On appelle cette constante d'équilibre : **produit ionique de l'eau**.

La valeur de  $K_e$  ne dépend que de la température, et vaut à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_e = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$

La constante d'équilibre associée à la **réaction d'autoprotolyse de l'eau** est appelée **produit ionique de l'eau**. Elle est notée  $K_e$  et vaut à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_e = 10^{-14}$ . La loi d'équilibre permet d'écrire que  $Q_{r,\text{éq}} = K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq.}}$ .

### 1.3. Échelle de pH

En solution aqueuse  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{HO}^-_{(\text{aq})}] = K_e \Leftrightarrow$

$$[\text{HO}^-_{(\text{aq})}] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]} \text{ . On définit le } \text{p}K_e : \text{p}K_e = -\log K_e = 14,0 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

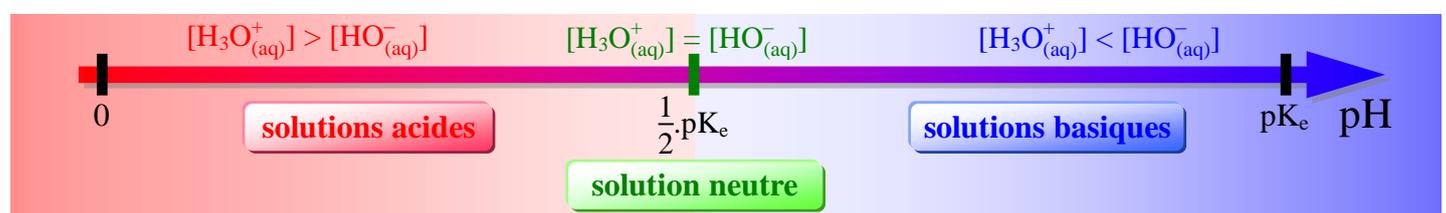
Une solution aqueuse est dite :

- **neutre** si elle contient autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]$  ;
- **acide** si elle contient plus d'ions oxonium que d'ions hydroxyde :  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] > [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]$  ;
- **basique** si elle contient moins d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  que d'ions  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$   $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] < [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]$  ;
- **solution neutre** si :  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2 = K_e \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = \sqrt{K_e} \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_e$  ;
- **solution acide** si :  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2 > K_e \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] > \sqrt{K_e} \Leftrightarrow \text{pH} < \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_e$  ;
- **solution basique** si :  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2 < K_e \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] < \sqrt{K_e} \Leftrightarrow \text{pH} > \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_e$  ;

Les réactions acido-basiques étant rapides, on ne notera plus dans ce cours, par soucis de simplification, l'indice éq car l'équilibre est toujours atteint (chaque concentration sera prise à l'équilibre) ! **Mettre** l'indice aux épreuves du BAC !

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] > \sqrt{K_e} \Leftrightarrow \log([\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]) > \log(\sqrt{K_e}) \Leftrightarrow -\log([\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]) < -\log(K_e^{1/2}) \Leftrightarrow \text{pH} < -\frac{1}{2} \log K_e \Leftrightarrow \text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

Ainsi à  $25^\circ\text{C}$ , une solution aqueuse est dite **acide** si son  $\text{pH} < 7,0$  ; **neutre** si  $\text{pH} = 7,0$  et **basique** si  $\text{pH} > 7,0$  !

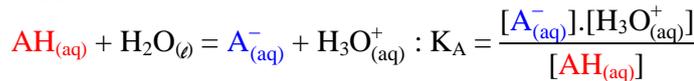


**Rem.** : à  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}K_e = 15,0$  alors la solution neutre à un  $\text{pH} = 7,5$

et à  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}K_e = 12,3$  donc  $\text{pH}_{\text{neutre}} = 6,15$

## 2. Constante d'acidité

La constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique entre un acide  $AH_{(aq)}$  et l'eau est appelée constante d'acidité et est notée  $K_A$  :



En toute rigueur, il faut écrire :

$$K_A = \frac{[A^-_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}}}$$

On définit également le  $pK_A$  du couple  $AH_{(aq)} / A^-_{(aq)}$  :  $pK_A = -\log K_A \Leftrightarrow K_A = 10^{-pK_A}$

Ainsi  $\log K_A = \log \frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]} + \log [H_3O^+_{(aq)}]$  et donc  $-\log K_A = -\log \frac{[A^-_{(aq)}]}{[AH_{(aq)}]} - \log [H_3O^+_{(aq)}]$  et par suite :

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

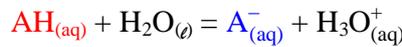
**Rem. 1 :** L'eau participe à deux couples  $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$  :  $H_3O^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_2O_{(l)} + H_3O^+_{(aq)}$  ( $K_A = 1$  donc  $pK_A = 0$ )

**Rem. 2 :** et  $H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$  :  $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} = HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$  : autoprotolyse ( $K_A = 10^{-14,0}$  donc  $pK_A = 14,0$ )

## 3. Comportement, à même concentration, des acides entre eux et des bases entre elles

### 3.1. Comparaison de solutions d'acides

On peut comparer des solutions aqueuses d'acides en étudiant leur réaction avec l'eau :



Le taux de dissociation  $\tau$  permet de classer les acides entre eux. Cette étude doit être menée à concentration constante, car nous avons vu que le taux de dissociation dépend à la fois de la constante d'équilibre  $K$  (de  $K_A$ ) et de la concentration  $c$ .

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[H_3O^+_{(aq)}] \cdot V}{c \cdot V} = \frac{10^{-pH}}{c}$$

acide ( $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )	$pK_A$	pH	$\tau$
chlorhydrique HCl	-6,3	2,0	100 %
méthanoïque HCOOH	3,75	2,9	13 %
éthanoïque CH <sub>3</sub> COOH	4,75	3,4	4,0 %

Le tableau récapitule les valeurs de pH mesurée pour des solutions d'acides à la concentration  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**A même concentration, plus le  $pK_A$  d'une solution d'acide est faible, plus le pH est faible et plus l'acide est fort !  
La « force » d'un acide est liée au taux d'avancement de sa réaction avec l'eau.**

### 3.2. Comparaison de solutions de bases

De même on peut comparer des solutions aqueuses de bases en étudiant leur réaction avec l'eau dont l'équation est :



Le taux de dissociation  $\tau$  permet de classer les bases entre elles.

Cette étude doit également être menée à concentration constante pour les mêmes raisons que précédemment.

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{[HO^-_{(aq)}] \cdot V}{c \cdot V} = \frac{10^{pH - pK_e}}{c}$$

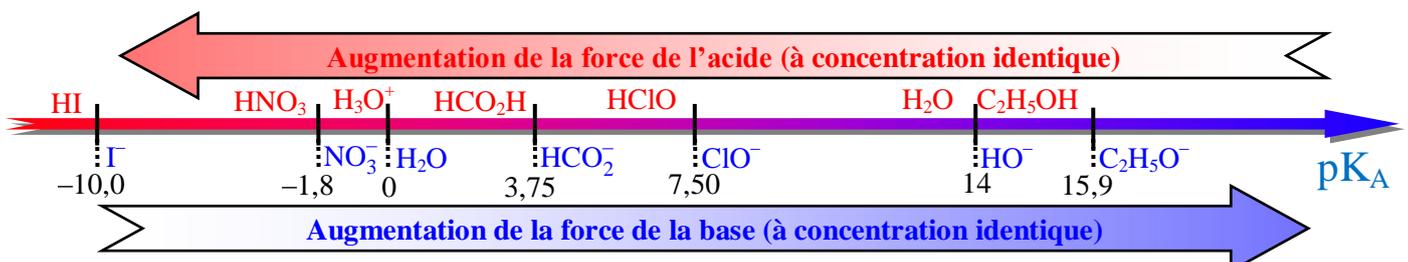
en effet :  $[HO^-_{(aq)}] \cdot [H_3O^+_{(aq)}] = K_e$  donc  $[HO^-_{(aq)}] \cdot 10^{-pH} = 10^{-pK_e}$

et donc  $[HO^-_{(aq)}] = 10^{pH - pK_e}$  !

base ( $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )	$pK_A$	pH	$\tau$
ammoniac NH <sub>3</sub>	9,2	10,6	4,0 %
méthylamine CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	10,7	11,4	25 %

Mesurons le pH pour des solutions de différentes bases à la concentration molaire appotée  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**A même concentration, plus le  $pK_A$  d'une solution de base est élevé, plus le pH est élevé et plus la base est forte !  
La « force » d'une base est liée au taux d'avancement de sa réaction avec l'eau.**

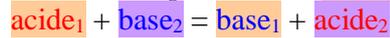


A concentration identique, HI est un acide plus fort que HNO<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>H, HClO ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH car son  $pK_A$  est plus faible.

A concentration identique, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> est une base plus forte que HO<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> car son  $pK_A$  est plus grand.

### 4. Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

On considère une réaction acido-basique entre un **acide<sub>1</sub>** et une **base<sub>2</sub>** :



La constante d'équilibre de cette transformation est  $K = \frac{[\text{base}_1] \cdot [\text{acide}_2]}{[\text{acide}_1] \cdot [\text{base}_2]}$

En toute rigueur, il faut écrire :

$$K = \frac{[\text{base}_1]_{\text{éq}} \cdot [\text{acide}_2]_{\text{éq}}}{[\text{acide}_1]_{\text{éq}} \cdot [\text{base}_2]_{\text{éq}}}$$

Multiplions numérateur et dénominateur par  $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$  pour faire apparaître la constante d'acidité de chaque couple :

$$K = \frac{[\text{base}_1] \cdot [\text{acide}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{[\text{acide}_1] \cdot [\text{base}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]} = \frac{[\text{base}_1] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{[\text{acide}_1]} \times \frac{[\text{acide}_2]}{[\text{base}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{10^{-pK_{A_1}}}{10^{-pK_{A_2}}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$$

#### Applications

Déterminer la **constante d'équilibre** K de la réaction acido-basique entre l'acide hypochloreux HClO et la base hydroxyde HO<sup>-</sup>.

**Réponse** :  $K = 10^{14} - 10^{7,5} = 10^{6,5}$

### 5. Domaines de prédominance et diagramme de distribution

#### 5.1. Domaines de prédominance (TP)

Étudiions pour un couple **acide / base** donné l'évolution de la concentration de la forme acide et de la forme basique en fonction du pH de la solution aqueuse.

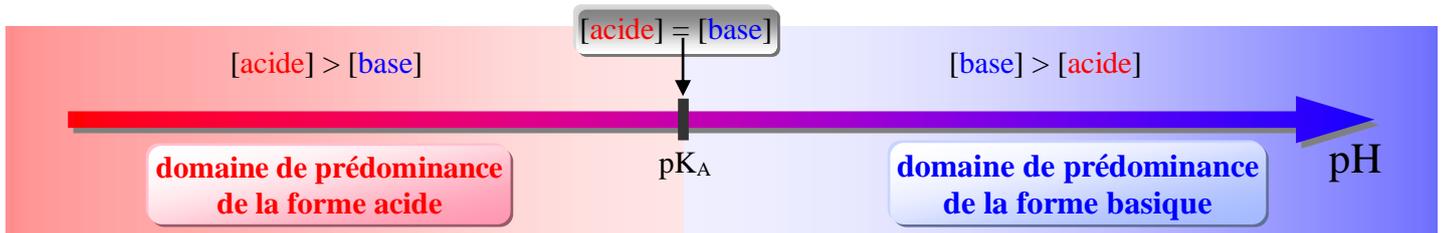
Nous savons que  $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$ . Ainsi  $\log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \text{pH} - \text{pK}_A$  et par suite :  $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$ .

Par conséquent : – si  $\text{pH} > \text{pK}_A$  :  $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} > 1$  et donc la **base prédomine** sur l'**acide**.

– si  $\text{pH} = \text{pK}_A$  :  $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 1$  et donc la concentration de l'**acide** est identique à celle de la **base**.

– si  $\text{pH} < \text{pK}_A$  :  $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} < 1$  et donc l'**acide prédomine** sur la **base**.

**Rem.** : si  $[\text{base}] > 10 \cdot [\text{acide}]$  la **base** est dite prépondérante et si  $[\text{acide}] > 10 \cdot [\text{base}]$  l'**acide** est dit prépondérant.



#### 5.2. Diagramme de distribution (TP\*)

Un diagramme de distribution est un diagramme montrant la proportion de chaque espèce en solution aqueuse. Pour un couple **acide / base**, le diagramme a l'allure ci-contre.

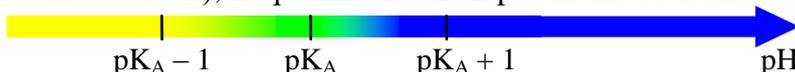
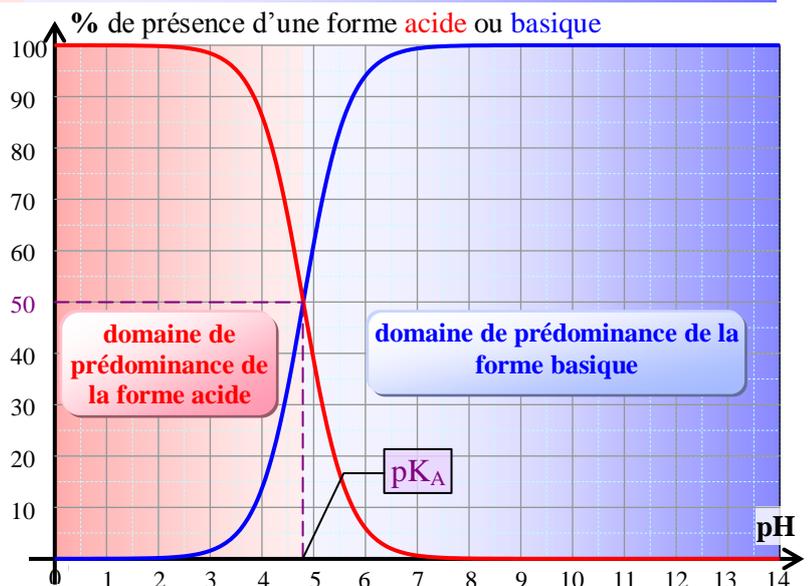
On note sur ce diagramme que pour  $\text{pH} = \text{pK}_A$ , la proportion de forme **acide** est de 50 % et celle de la forme **basique** : 50 % (intersection des deux courbes) : on trouve bien que  $[\text{acide}] = [\text{base}]$ .

### 6. Indicateurs colorés acido-basiques

Un indicateur coloré est un couple **acide / base** dont la forme **acide** HInd et la forme **basique** Ind<sup>-</sup> n'ont pas la même teinte.

Si  $[\text{HInd}] > 10 \cdot [\text{Ind}^-]$ , la solution possède la teinte de la forme **acide**. Si  $[\text{Ind}^-] > 10 \cdot [\text{HInd}]$ , la solution prend la teinte de la forme **basique**.

Ainsi, si  $\text{pH} < \text{pK}_A - 1$ , l'indicateur prend la teinte de la forme **acide**. Si  $\text{pH} > \text{pK}_A + 1$ , l'indicateur prend la teinte de la forme **basique**. La zone de virage s'étend en fait (sensibilité de l'œil), fréquemment sur un peu moins de 2 unités de pH.



zone de virage du bleu de bromothymol : **6,0 – 7,6** ( $\text{pK}_A(\text{BBT}) = 6,8$ )