

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 σ confirme la présence d'ions car celle-ci n'est pas nulle : $\sigma = 5,5 \mu\text{S.m}^{-1}$ à 25°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 $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\mu(\text{H}_2\text{O}) \cdot V}{M(\text{H}_2\text{O})}$,

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

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

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

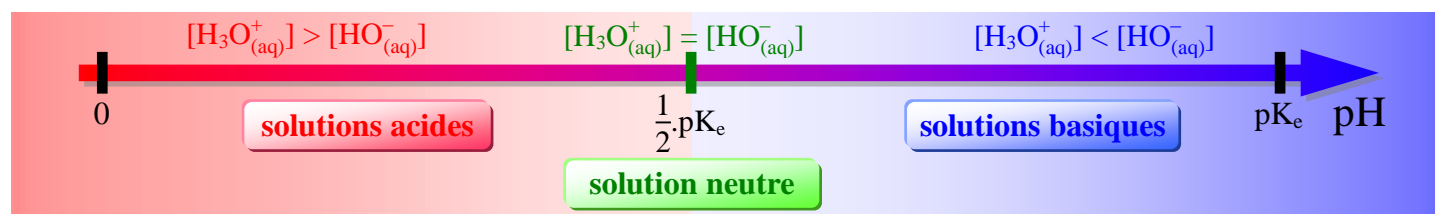
Une solution aqueuse est dite :

- **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 : $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2 = K_e \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = \sqrt{K_e} \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot pK_e$;
- **solution acide** si : $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2 > K_e \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] > \sqrt{K_e} \Leftrightarrow \text{pH} < \frac{1}{2} \cdot pK_e$;
- **solution basique** si : $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2 < K_e \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] < \sqrt{K_e} \Leftrightarrow \text{pH} > \frac{1}{2} \cdot pK_e$;

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 !

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

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

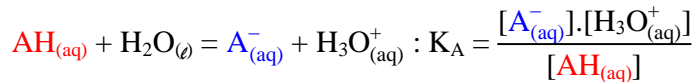


Rem. : à 0°C , $pK_e = 15,0$ alors la solution neutre à un $\text{pH} = 7,5$

et à 100°C , $pK_e = 12,3$ 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 :

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

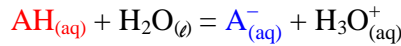
Rem. 1 : L'eau participe à deux couples $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$: $H_3O^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_2O_{(l)} + H_3O^+_{(aq)}$ ($K_A = 1$ donc $pK_A = 0$)

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 τ 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 .

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

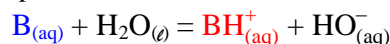
acide ($c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	pK_A	pH	τ
chlorhydrique HCl	-6,3	2,0	100 %
méthanoïque HCOOH	3,75	2,9	13 %
éthanoïque CH ₃ COOH	4,75	3,4	4,0 %

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 τ permet de classer les bases entre elles.

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

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

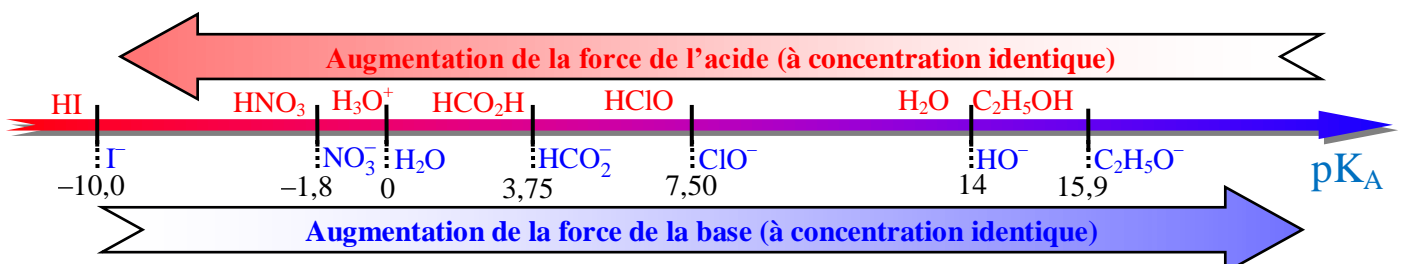
en effet : $[HO^-_{(aq)}] \cdot [H_3O^+_{(aq)}] = K_e$ donc $[HO^-_{(aq)}] \cdot 10^{-pH} = 10^{-pK_e}$

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

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

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

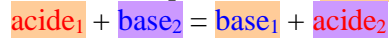
**A même concentration, plus le pK_A d'une solution de base est élevé, plus le pH est élevé et plus la base est forte !
La « force » d'une base est liée au taux d'avancement de sa réaction avec l'eau.**



A concentration identique, HI est un acide plus fort que HNO₃, HCO₂H, HClO ou C₂H₅OH car son pK_A est plus faible.
A concentration identique, C₂H₅O⁻ est une base plus forte que HO⁻, ClO⁻, HCO₂⁻ 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 **acide₁** et une **base₂** :



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⁻.

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

5. Domaines de prédominance et diagramme de distribution

5.1. Domaines de prédominance (TP)

Étudiés 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.

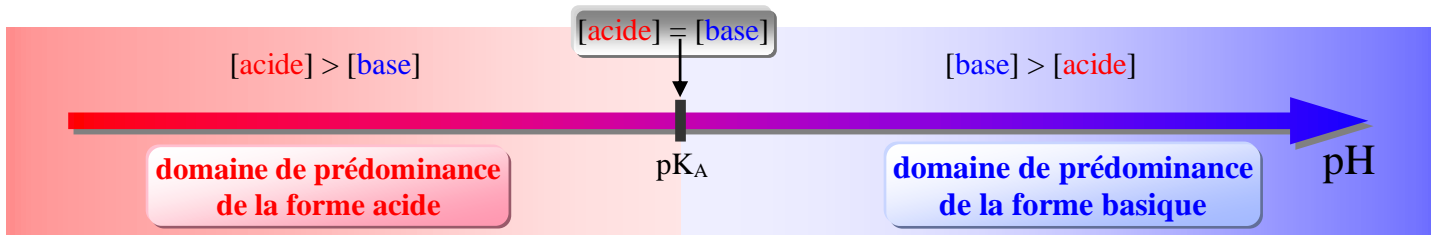
Nous savons que $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$. Ainsi $\log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = \text{pH} - \text{pK}_A$ et par suite : $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$.

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.

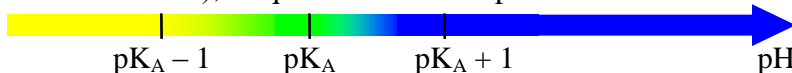
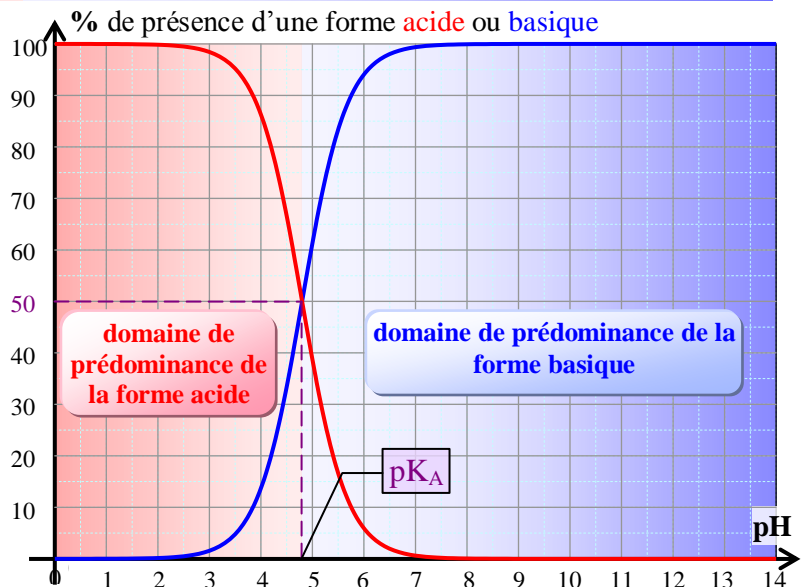
On note sur ce diagramme que pour $\text{pH} = \text{pK}_A$, la proportion de forme **acide** est de 50 % et celle de la forme **basique** : 50 % (intersection des deux courbes) : on trouve bien que $[\text{acide}] = [\text{base}]$.

6. Indicateurs colorés acido-basiques

Un indicateur coloré est un couple **acide / base** dont la forme **acide HInd** et la forme **basique Ind⁻** 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** ($\text{pK}_A(\text{BBT}) = 6,8$)