

Transformations acido-basiques

Plan du cours

I Autoprotolyse de l'eau	2
I.A Produit ionique de l'eau	2
I.B Solution acide ou basique	2
II Couple acide-base	3
II.A Force des acides et des bases	3
II.B Constante d'acidité et pKa	5
II.C Distribution des espèces en fonction du pH	7
II.D pH d'une solution d'acide faible ou de base faible	8
III Transformation impliquant plusieurs couples acide-base	9
III.A Approche qualitative : espèces compatibles	9
III.B Réaction prépondérante	10
III.C Exemple : pH d'un mélange acide faible-base faible	11

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

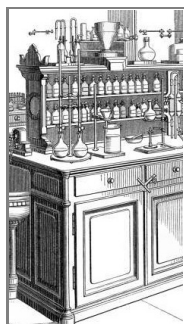
Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

L'étude des transformations acido-basiques est motivée par leur omniprésence dans de multiples domaines et phénomènes : industrie (synthèse des engrais, des savons, des médicaments, etc.), biologie (digestion, photosynthèse, etc.), environnement (dépollution, capacité des puits de carbone, etc.).

Les principaux ions : HO^- : ion hydroxyde, H_3O^+ : ion oxonium.

Espace 1

Les notations H_3O^+ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ sont équivalentes et désignent exactement la même espèce chimique. On peut utiliser l'une ou l'autre, mais il faut rester cohérent et ajouter autant de H_2O que nécessaire dans l'écriture des équations de réaction.



***Un peu d'histoire :** Dès l'Antiquité, les philosophes grecs associaient le goût acide à certaines substances naturelles comme le vinaigre ou le citron. Au Moyen Âge, on pensait que les substances acides contenaient de minuscules particules pointues qui piquaient la langue, expliquant leur goût vif. Plus tard, au XVII^e siècle, Robert Boyle décrivit les acides selon leurs réactions caractéristiques, notamment avec les métaux. Antoine Lavoisier, au XVIII^e siècle, attribua l'acidité à la présence d'oxygène, une idée ensuite réfutée par Davy. C'est au XIX^e siècle qu'Arrhenius expliqua les acides comme des donneurs d'ions H^+ en solution aqueuse, définition qui fut élargie par Joannes Brønsted et Thomas Lowry. Le pH a été défini par Søren Sørensen en 1909.*

Remarque préalable :

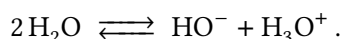
- les transformations acido-basiques sont toujours très rapides, on ne s'intéresse donc pas à leur cinétique ;
- nous ne considérerons dans ce cours que des transformations dont tous les réactifs et produits sont en solution, c'est-à-dire qu'ils ne disparaissent jamais complètement.

→ on n'étudie que l'état final des transformations, qui est toujours un état d'équilibre chimique.

I - Autoprotolyse de l'eau

I.A - Produit ionique de l'eau

On appelle **autoprotolyse de l'eau** la réaction



Il s'agit d'une transformation spontanée : de l'eau parfaitement pure n'existe pas.

On appelle **produit ionique de l'eau** K_e la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse. À l'équilibre,

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HO}^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2} = K_e.$$

Sa valeur ne dépend que de la température et est égale à $1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25 °C.

On pose $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$ à 25 °C.

→ connaître $[\text{H}_3\text{O}^+]$ revient à connaître $[\text{HO}^-]$ et réciproquement

Remarque 1 : Le produit ionique de l'eau est une constante d'équilibre, il est donc logique que sa valeur dépende de la température et seulement d'elle. Ces variations peuvent être non négligeables : à 37 °C, $K_e = 1,9 \cdot 10^{-14}$ et à 100 °C, $K_e = 3,7 \cdot 10^{-13}$.

Remarque 2 : On note parfois $h = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ$ et $\omega = a_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-]/c^\circ$.

I.B - Solution acide ou basique

On appelle **pH** (potentiel hydrogène) la quantité $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}$.

Le pH est sans dimension et sans unité.

Plus la concentration en H_3O^+ est élevée, plus le pH est faible.

Le pH se mesure à l'aide d'un **pH-mètre**, dont la mesure est généralement fiable à un chiffre après la virgule mais rarement plus. Pour une indication qualitative on peut utiliser du papier pH, qui change de couleur en fonction du pH du milieu.

Remarque : Comme le pH est défini de manière logarithmique, une faible variation de pH peut correspondre à des variations non négligeables de concentration. Par exemple, depuis 1980, le pH moyen des océans est passé de 8,12 à 8,05 sous l'effet de l'absorption (partielle) du surplus de CO_2 atmosphérique. Ce qui peut paraître insignifiant correspond en fait à une variation de concentration de $7,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit une augmentation de 17% !

Solution neutre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e} \text{ donc } \text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_e = \frac{\text{p}K_e}{2} = 7.$$

Remarque : Ce n'est le cas qu'à 25 °C : par exemple, à 37 °C, le pH de neutralité n'est plus que 6,8.

Solution acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$

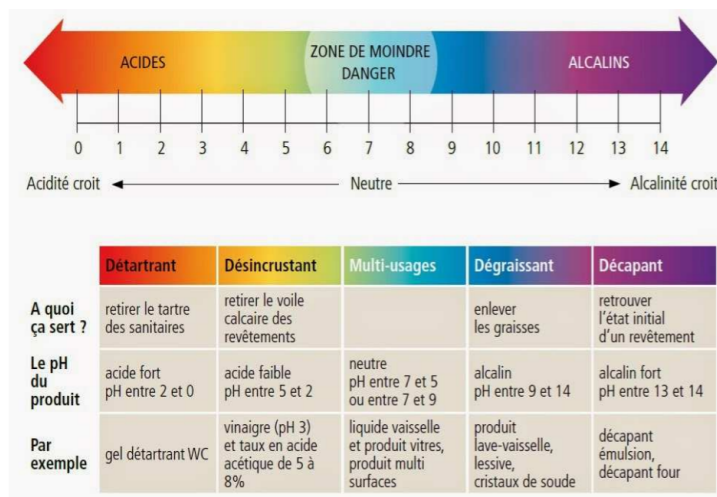
$$[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_e} \text{ donc } \log[\text{H}_3\text{O}^+] > \frac{1}{2} \log K_e \text{ donc } \text{pH} < \frac{\text{p}K_e}{2} = 7.$$

Espace 3

Solution basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-] \iff \text{pH} > 7.$

Ordres de grandeur :

pH	Nature	Exemples	Couleur
1	Hyper Acide	• HCl dilué 100 fois	0
2		• Suc gastrique	1
2,3		• Jus de citron	2
2,5		• Vinaigre, coca	3
4		• Jus de raisin, de tomate	4
4,5		• Bière	5
5	Acide	• Café	6
5,5		• Eau de Perrier, thé	7
6		• Urine	8
6,5		• Lait	9
7	Neutre	• Eau pure à 25°C	10
		• Salive de 6,5 à 7,4	11
7,4	Basique	• Sang à 37°C	12
8		• Aspirine	13
8,5		• Eau de mer	14
10		• Eau savonneuse	
11		• Eau de chaux	
11,5		• Ammoniaque	
12	Hyper Basique	• Eau de Javel	
12,5		• Hydroxyde de calcium	
13		• Soude à 4g/l	
14		• Hydroxyde de sodium	

Source : <https://cahier-de-prepa.fr/pcsi-bergson/>

II - Couple acide-base

On appelle **acide** une espèce chimique capable de céder un proton H^+ .

On appelle **base** une espèce chimique capable de capter un proton H^+ .

Deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par échange de protons forment un **couple acide-base**, on dit qu'elles sont **conjuguées** l'une avec l'autre.

Un **polyacide** ou une **polybase** peut échanger plusieurs protons, et former plusieurs couples successifs.

Un **ampholyte** ou **espèce amphotère** est susceptible à la fois de capter et céder un proton.

Il agit donc comme la base d'un couple et l'acide d'un autre couple.

On utilise souvent la notation générique AH/A^- et une demi-équation acido-basique $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$, ce qui est très pratique ... mais potentiellement un peu piégeux. En particulier, une base n'est pas forcément chargée, et il existe également des bases chargées positivement.

Remarque : L'eau est une espèce amphotère, et la réaction d'autoprotolyse de l'eau est celle entre l'acide eau (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$) et la base eau (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$).

II.A - Force des acides et des bases

II.A.1 - Acide fort et acide faible

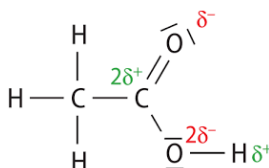
Un acide est dit **fort** s'il se transforme en sa base conjuguée de façon quasi-totale lorsqu'il est placé dans l'eau.

Il est dit **faible** dans le cas contraire.

- Les acides forts ne peuvent exister qu'à l'état de traces dans l'eau.
- On dit qu'un acide fort est **totalelement dissocié** en sa base conjuguée et H_3O^+ .
- La base conjuguée d'un acide fort est dite **indifférente** : comme l'acide n'existe presque pas, elle est inerte dans l'eau, c'est-à-dire que ses propriétés basiques sont masquées.

Un acide est dit d'autant plus fort qu'il est dissocié dans l'eau.

Remarque culturelle : La nature acide d'une molécule est liée à la présence d'un atome d'hydrogène porteur d'une charge partielle positive. Plus cette charge partielle est élevée, plus la molécule sera à même de céder cet hydrogène sous forme de proton H^+ .



Notons qu'une espèce protique est généralement acide également, puisque la proticité s'explique par la présence d'une liaison OH ou NH fortement polarisée.

II.A.2 - Base forte et base faible

Une base est dite **forte** si elle se transforme en son acide conjugué de façon quasi-totale lorsqu'elle est placée dans l'eau.

Elle est dite **faible** dans le cas contraire.

- Comme les acides forts, les bases fortes ne peuvent exister qu'à l'état de traces dans l'eau.
- Une base forte est dite **totale**ment protonée dans l'eau. L'acide conjugué est dit **indifférent**.
- L'acide conjugué d'une base faible est nécessairement un acide faible.

Une base est dite d'autant plus forte qu'elle est protonée dans l'eau.

Application 1 : pH d'une solution de base forte

corrigé p. 13

Considérons une solution obtenue par dissolution totale d'un sel de méthanolate de sodium $NaOCH_3(s)$, libérant les ions Na^+ et CH_3O^- à la concentration apportée $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'ion méthanolate étant une base forte, écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de la préparation de la solution et calculer son pH.

II.A.3 - Effet nivelant du solvant

L'acide le plus fort pouvant exister dans l'eau en quantité macroscopique est H_3O^+ : si on met un acide plus fort dans l'eau, il réagit avec l'eau de façon quasi-totale pour former H_3O^+ . De même, la base la plus forte pouvant exister dans l'eau est HO^- .

Une solution d'acide fort équivaut à une solution contenant H_3O^+ en même concentration ;
une solution de base forte à une solution contenant HO^- en même concentration.

En corrolaire, deux acides forts se comportent exactement de la même façon dans l'eau et il n'est pas possible de les distinguer sur le plan acido-basique. On parle d'**effet nivelant** du solvant, du verbe niveler qui signifie « mettre au même niveau ».

II.A.4 - Exemples

Le nom, la formule et la nature des espèces indiquées en gras sont exigibles d'après le programme.

Acide	Base	Formules chimiques	
Acide chlorhydrique	Ion chlorure	HCl/Cl ⁻	Acide fort
Acide nitrique	Ion nitrate	HNO ₃ /NO ₃ ⁻	Acide fort
Acide sulfurique	Ion hydrogénosulfate	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	Acide fort
Ion hydrogénosulfate	Ion sulfate	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	
Acide phosphorique	Ion dihydrogénophosphate	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	
Ion dihydrogénophosphate	Ion hydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	
Ion hydrogénophosphate	Ion phosphate	HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	
Acide acétique ou éthanoïque	Ion acétate ou éthanoate	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	
Acide carbonique ⁴	Ion hydrogénocarbonate	H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	
Ion hydrogénocarbonate	Ion carbonate	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	
Ion ammonium	Ammoniac	NH ₄ ⁺ /NH ₃	
Ammoniac	Ion amidure	NH ₃ /NH ₂ ⁻	Base forte

II.B - Constante d'acidité et pKa

II.B.1 - Définition et interprétation

On appelle **constante d'acidité** K_a d'un couple acide-base la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide du couple et l'eau :



On pose $pK_a = -\log K_a$, soit $K_a = 10^{-pK_a}$.

Les pK_a sont des données tabulées, systématiquement donnés sauf cas particulier. On peut les déterminer expérimentalement par des expériences de type titrage.

Compte tenu de la définition, on constate que la dissociation d'un acide dans l'eau est d'autant plus favorisée que la constante d'acidité du couple est élevée :

Un acide est d'autant plus fort et sa base conjuguée d'autant plus faible que la constante d'acidité du couple dans lequel il intervient est élevée et son pK_a est faible.

II.B.2 - Relation de Henderson

Relation de Henderson :

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acide]}$$

Démonstration :

$$\log K_a = \log [H_3O^+] + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad \rightsquigarrow \quad pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

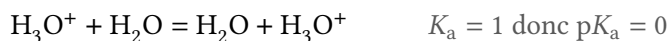
Espace 4

4. L'acide carbonique H₂CO₃ n'est autre que du CO₂ dissous : CO_{2(g)} + H₂O = H₂CO_{3(aq)}, ce qui explique pourquoi les émissions de CO₂ entraînent une acidification des océans.

II.B.3 - Limites de l'échelle des pK_a

L'échelle des pK_a est bornée en raison de l'effet nivelant du solvant.

► l'acide le plus fort est H₃O⁺, qui intervient dans le couple H₃O⁺/H₂O :



Espace 5

► réciproquement, la base la plus forte est HO⁻, qui intervient dans le couple H₂O/HO⁻ :



Espace 6



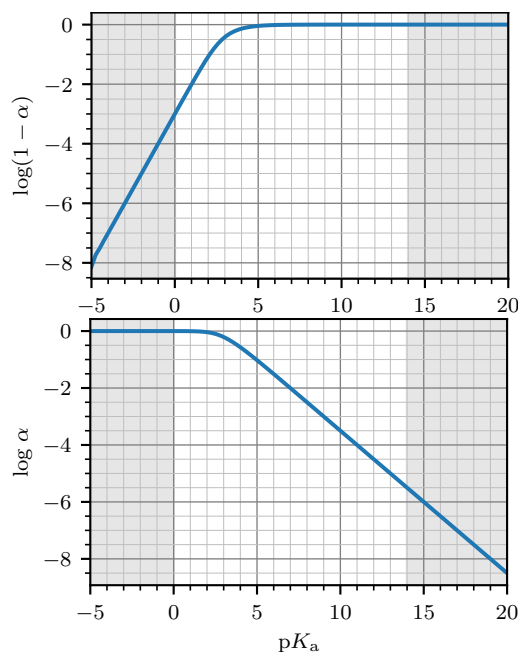
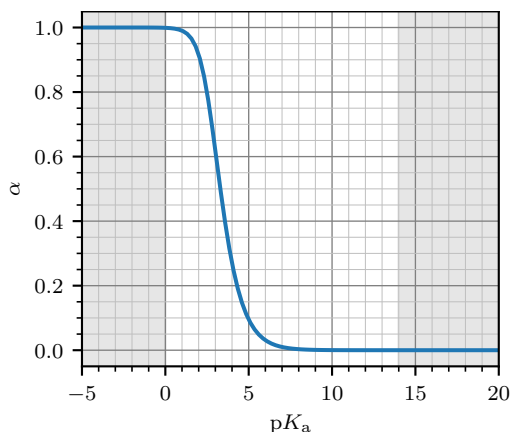
Les pK_a des couples impliquant des acides et bases faibles dans l'eau sont tous compris entre 0 et 14.

► **Pour approfondir** : Bien qu'étant quasi-totale, la réaction entre un acide fort et l'eau n'est pas associée à une constante d'acidité $K_a \gg 1$ pour autant. En effet, l'eau étant le solvant, les quantités de matière disponibles des deux réactifs sont très différentes, si bien que la transformation s'avère quasi-totale dès que $K_a > 1$. Autrement dit, un couple acide fort/base indifférente peut être caractérisé par un pK_a négatif.

Pour s'en convaincre, on peut s'intéresser au taux de dissociation d'un acide AH en fonction du pK_a du couple pour une concentration apportée c donnée. Le taux de dissociation α est défini comme la proportion d'acide ayant réagi avec l'eau : par définition, $[\text{AH}] = (1 - \alpha)c$ et $[\text{A}^-] = \alpha c$, d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c$ par un bilan de matière. La loi d'action des masses s'écrit alors

$$\frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha)c} = K_a,$$

ce qui donne une équation polynômiale en α que l'on peut résoudre. Les courbes ci-dessous sont tracées pour $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y lit que le taux de dissociation est supérieur à 99,9 % pour les couples caractérisés par pK_a < 0 ($\log(1 - \alpha) < -3$ soit $1 - \alpha < 10^{-3}$).



Réciproquement, un couple acide indifférent/base forte peut être associé à un pK_a supérieur à 14 ... ce que confirment les courbes ci-dessus puisque le taux de dissociation d'un acide indifférent y apparaît inférieur à 10⁻⁵, ce qui signifie concrètement qu'il n'est quasiment pas dissocié.

Déterminer expérimentalement ces pK_a négatifs ou supérieurs à 14 est possible de manière indirecte en utilisant d'autres solvants que l'eau. ■

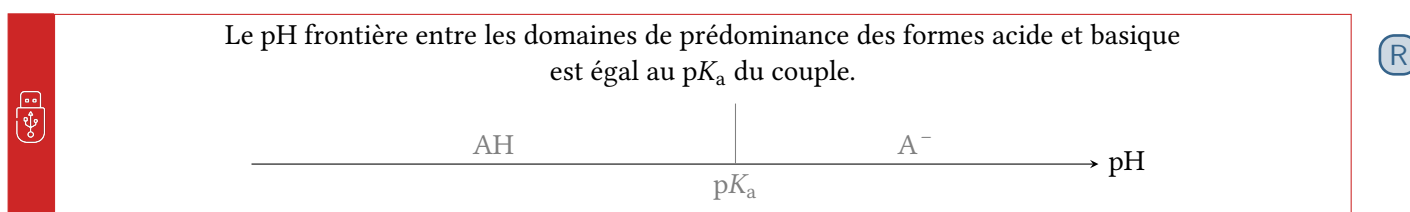
II.C - Distribution des espèces en fonction du pH

Le pH est une quantité mesurable facilement, en général bien plus qu'une concentration d'une espèce quelconque. Il est donc intéressant de connaître l'**espèce prédominante** au sein d'un couple en fonction du pH, c'est-à-dire la plus concentrée des formes acide ou basique. Par ailleurs, cela nous sera également utile pour prévoir les transformations acido-basiques.

II.C.1 - Diagramme de prédominance

D'après la relation d'Henderson $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$, la base est prédominante si $\text{pH} > \text{p}K_a$, donc à pH élevé, et l'acide est prédominant si $\text{pH} < \text{p}K_a$, donc à pH faible.

Espace 7



Dans le cas d'un polyacide, les domaines de prédominance sont tout simplement séparés par les $\text{p}K_a$ successifs.

II.C.2 - Diagramme de distribution

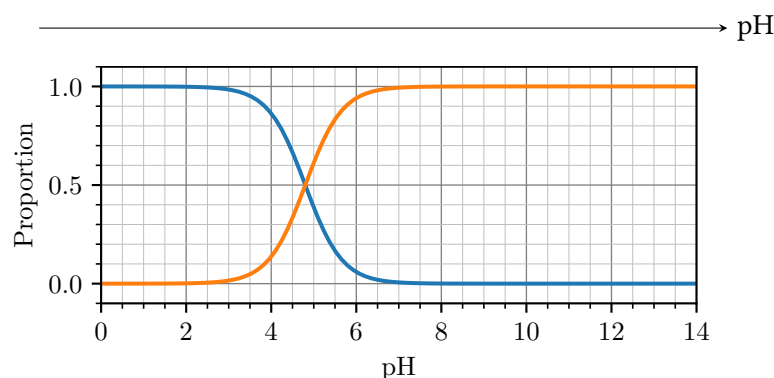
Un **diagramme de distribution** représente la proportion des différentes espèces en fonction du pH.

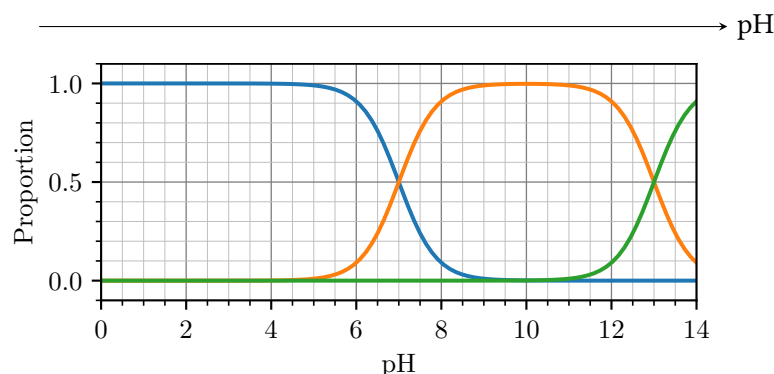
Application 2 : Exploitation de diagrammes de distribution

corrigé p. 13

- 1 - Construire les diagrammes de prédominance pour les exemples ci-dessous et en déduire les $\text{p}K_a$.
- 2 - On prépare une solution de concentration apportée $c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en H_2S , puis on y augmente le pH jusqu'à 12,5 par ajout d'une base forte. Déterminer les concentrations des trois espèces soufrées.

Exemple 1 : couple de l'acide éthanoïque.



Exemple 2 : couples du diacide sulfureux H_2S .**II.C.3 - Négligeabilité et majorité**

(R)



Dans le contexte de la chimie des solutions, une espèce est dite **négligeable** devant son espèce conjuguée si le rapport des concentrations est inférieur à 1/10.

L'espèce conjuguée est alors dite **majoritaire**.

► A^- négligeable devant AH :

$$\text{Henderson : } \text{pH} < \text{pK}_a + \log 0,1 = \text{pK}_a - 1$$

Espace 8

► AH négligeable devant A^- :

$$\text{pH} > \text{pK}_a + \log 10 = \text{pK}_a + 1$$

Espace 9

(R)



L'acide d'un couple est majoritaire et la base négligeable si $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$,
et réciproquement la base est majoritaire et l'acide négligeable si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$.

Si $\text{pH} \in [\text{pK}_a - 1, \text{pK}_a + 1]$ alors les deux espèces doivent être considérées.

Remarque : Un indicateur coloré est un couple dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes. Lorsque l'une des deux est majoritaire, on ne voit que sa teinte. La zone de virage correspond au domaine de pH pour lequel les deux espèces sont présentes en concentration comparable.

II.D - pH d'une solution d'acide faible ou de base faible

(M)

Application 3 : pH d'une solution d'acide éthanöïque

corrigé p. 13

Calculer le pH d'une solution d'acide éthanöïque de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $\text{pK}_{a1} = \text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

(M)

Application 4 : pH d'une solution d'ammoniac

corrigé p. 14

Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donnée : $\text{pK}_{a2} = \text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Et l'autoprotolyse de l'eau ? Dans les deux exemples précédents, nous avons supposé nulles les concentrations initiales en H_3O^+ et HO^- , ce qui revient à négliger la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

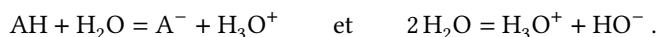
(R)



Dès que le pH à l'équilibre est hors de l'intervalle $[\text{pK}_e/2 - 1, \text{pK}_e/2 + 1] = [6, 8]$,
alors les ions produits par l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables
devant ceux produits par la réaction prépondérante.

→ hypothèse « par défaut » à valider a posteriori, analogue à celles de transformation quasi-totale ou peu déplacée.

► **Pour approfondir** : Démontrons ce résultat sur l'exemple de la mise en solution d'un acide faible AH, appartenant à un couple AH/A⁻ de constante d'acidité K_a. Les deux réactions mises en jeu s'écrivent



En notant respectivement x_1 et x_2 les deux avancements volumiques à l'équilibre,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 + x_2 \quad [\text{A}^-] = x_1 \quad [\text{HO}^-] = x_2.$$

Les ions H₃O⁺ apportés par l'autoprotolyse sont négligeables devant ceux produits par la réaction d'intérêt si $x_2 \ll x_1$. Dans ce cas, $[\text{H}_3\text{O}^+] \simeq x_1$, ce qui permet de réécrire la condition sous la forme

$$[\text{HO}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{HO}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 10^{2\text{pH} - \text{p}K_e} \ll 1$$

En prenant le seuil de négligeabilité lorsque le rapport est inférieur à 10⁻², on trouve que les ions H₃O⁺ issus de l'autoprotolyse sont négligeables lorsque

$$2\text{pH} - \text{p}K_e < -2 \quad \text{soit} \quad \text{pH} < \frac{\text{p}K_e}{2} - 1 = 6.$$

Une démonstration analogue sur la mise en solution d'une base faible conduit à la seconde borne de l'intervalle. ■

III - Transformation impliquant plusieurs couples acide-base

III.A - Approche qualitative : espèces compatibles

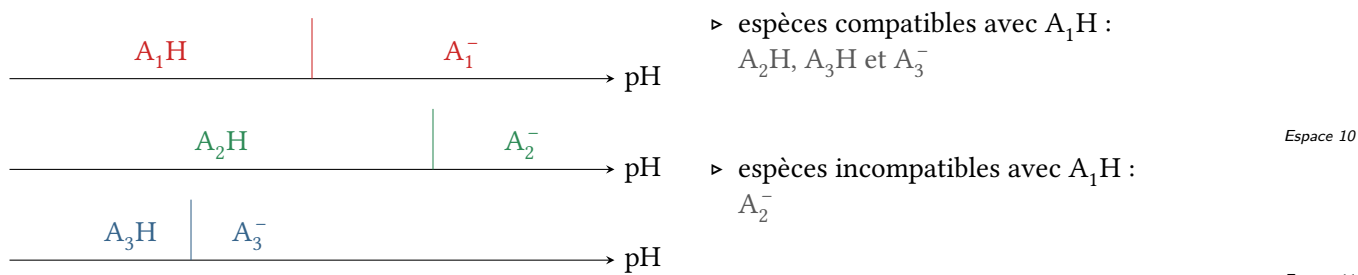


Deux espèces sont dites **compatibles** s'il existe un intervalle de pH dans lequel elles sont toutes les deux l'espèce prédominante de leur couple.



→ deux espèces compatibles peuvent coexister en quantités macroscopiques.

Exemple : en pratique, la compatibilité se voit par comparaison des diagrammes de prédominance.



⚠ **Attention !** Rien n'interdit à une base et un acide d'être compatibles, p.ex. ici A₁H et A₃⁻.



Dans l'état final d'une transformation acido-basique, les espèces prédominantes des différents couples sont toujours compatibles entre elles.



Conséquence : (démonstration au paragraphe suivant)

- si les espèces introduites sont compatibles, alors la réaction entre elles est assez peu déplacée ($K < 1$) et ne modifie pas beaucoup les concentrations ;
- si les espèces introduites sont incompatibles, alors la réaction entre elles est plutôt favorisée ($K > 1$) et modifie notablement les concentrations, ce qui conduit à un changement d'espèce prédominante dans un couple au moins.

Remarque : Pourquoi « dans un couple au moins » et pas « dans les deux couples » ? Si l'un des réactifs est apporté en excès par rapport à l'autre, l'avancement final de la réaction peut ne pas être suffisant pour que le réactif en excès perde son statut d'espèce prédominante.

III.B - Réaction prépondérante

Lorsqu'une solution contient plusieurs espèces ayant des propriétés acido-basiques, de multiples réactions ont lieu simultanément, puisque tous les acides réagissent avec toutes les bases, y compris l'eau. Toutefois, ces diverses réactions n'ont pas le même impact sur le bilan de matière. Dans les cas simples (les seuls au programme de MPSI), il suffit d'en considérer une seule :

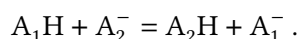
(R)



La réaction qui fixe l'état final du système est celle de plus grande constante d'équilibre.
Elle est appelée **réaction prépondérante**.

III.B.1 - Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique quelconque

Établissons l'expression de la constante d'équilibre de la réaction générique



En raisonnant à partir de la LAM,

(M)

$$K^\circ = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{\frac{[A_2H][A_1^-]}{[A_1H][A_2^-]}} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-pK_{a1} + pK_{a2}}.$$

Espace 12

→ pour que K° soit élevée, il faut que K_{a1} soit petite (A_1H acide le plus fort possible) et K_{a2} grande (A_2^- base la plus forte possible).

(R)



La réaction prépondérante est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte présents parmi les espèces introduites.

Remarque : L'expression générique de K° permet de prouver le résultat annoncé sur les constantes d'équilibre des réactions entre espèces compatibles ou incompatibles :

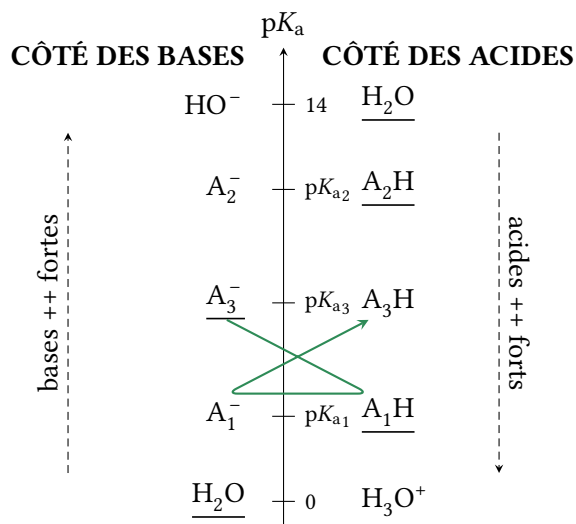
- un diagramme de prédominance montre que les espèces A_1H et A_2^- sont compatibles si et seulement si $pK_{a2} < pK_{a1}$, ce qui donne entre elles une réaction de constante d'équilibre $K^\circ < 1$;
- réciproquement, ces espèces sont incompatibles si $pK_{a2} > pK_{a1}$, soit $K^\circ > 1$.

III.B.2 - Règle du gamma

La règle du gamma est une recette permettant d'identifier rapidement la réaction prépondérante au sein d'un mélange d'acides et de bases.

☛☛☛ **Attention !** Comme toute recette, il faut l'appliquer parfaitement, sous peine d'erreur irrattrapable.

Exemple : considérons un mélange entre deux acides A_1H et A_2H et une base A_3^- .



❶ Placer les couples sur un axe des pK_a **vertical ascendant** avec les bases à **gauche** et les acides à **droite**, **sans oublier les couples de l'eau**.

❷ Souligner toutes les espèces introduites, **sans oublier l'eau**.

❸ Dessiner un γ allant de la base soulignée la plus haute jusqu'à l'acide souligné le plus bas : on identifie ainsi les réactifs et les produits de la transformation.

❹ Si le γ est dans le bon sens, les réactifs sont incompatibles et la réaction favorisée. S'il est renversé, les réactifs sont compatibles et la réaction défavorable.

III.C - Exemple : pH d'un mélange acide faible-base faible

Application 5 : Mélange d'un acide faible et d'une base faible

corrigé p. 14

Posons $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mélange un même volume V de deux solutions :

- une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration $6c_0$;
- une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $2c_0$.

Données : $pK_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$, $pK_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

- 1 - Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
- 2 - En utilisant des diagrammes de prédominance, identifier les espèces présentes dans l'état final.
- 3 - Déterminer les concentrations de toutes les espèces dans l'état final.
- 4 - Calculer le pH de la solution.

Remarque importante : le pH, donc la concentration en H_3O^+ , dépendent de c_0 ... alors que H_3O^+ n'est ni un réactif ni un produit. Comment l'expliquer ?

↪ H_3O^+ est formé par les réactions des différents acides avec l'eau ainsi que par l'autoprotolyse, qui ont lieu en parallèle de la réaction qu'on a étudié, et atteignent elles aussi à un état final d'équilibre chimique.

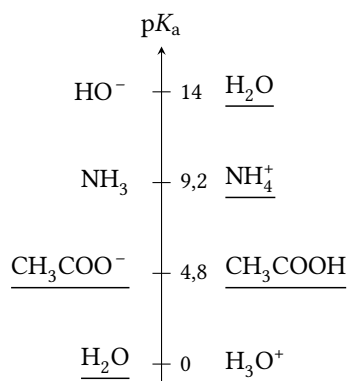
Dans l'état d'équilibre d'une transformation chimique, tous les équilibres chimiques sont atteints.

La loi d'action des masses s'applique pour n'importe lequel de ces équilibres, et donc la relation d'Henderson pour n'importe quel couple.

► **Pour approfondir :** Est-il vraiment suffisant de se restreindre à la réaction prépondérante pour « tout savoir » du bilan de matière ? Seul le cas où cette unique réaction suffit est au programme de MPSI, mais il n'est pas inintéressant d'aller voir un peu plus loin : vérifions sur l'exemple de l'application 5 que les autres réactions envisageables ont bien un impact négligeable.

De façon générale, à chaque réaction est associé un bilan de matière donc une inconnue, son avancement, et une loi d'action des masses donc une équation. On obtient alors un système comptant autant d'équations que d'inconnues, que l'on peut résoudre au moins numériquement. Le faire à la main nécessite des simplifications : l'idée consiste à traiter ces réactions comme si elles avaient lieu *successivement*, en commençant par celle qui a le plus d'influence sur le bilan de matière, c'est-à-dire la réaction prépondérante, puis en s'intéressant aux réactions secondaires par ordre de prépondérance.

en considérant comme nouvel état initial fictif l'état final de la réaction précédente. Cette approche générique est appelée *méthode de la réaction prépondérante*.



Reprenons l'exemple de l'application 5, et identifions la première réaction secondaire (= seconde réaction par ordre de prépondérance), dont on rappelle que l'état initial (fictif!) serait l'état final de la réaction prépondérante, que nous avons étudié en détail.

- Par la règle du gamma appliquée à ce nouvel état initial, on constate que la seconde réaction par ordre de prépondérance serait celle entre CH₃COO⁻ et CH₃COOH ... qui n'a pas d'intérêt car sans impact sur le bilan de matière.
- Par suite, la troisième réaction prépondérante serait celle entre CH₃COO⁻ et NH₄⁺, inverse de la première réaction et dont le bilan de matière a déjà été traité.
- La première réaction « intéressante » est donc la quatrième réaction par ordre de prépondérance, celle entre CH₃COOH et l'eau :



Montrons que la modification du bilan de matière induite par cette réaction secondaire (RS) est négligeable. Puisqu'elle est considérée comme ayant lieu *après* la réaction prépondérante (RP), son état initial est donc l'état final de (RP) ... et comme dans cette approche aucune autre réaction n'a encore eu lieu, on a initialement $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0$.

	CH ₃ COOH	+	H ₂ O	=	CH ₃ COO ⁻	+	H ₃ O ⁺
après RP	2c ₀		solvant		c ₀		0
après RP et RS	2c ₀ - x'		solvant		c ₀ + x'		x'

Cette réaction peut être considérée comme peu déplacée puisque $K_{a1} \ll 1$, donc

$$\frac{(c_0 + x')x'}{2c_0 - x'} \simeq \frac{x'}{2} = K_{a1} \quad \text{d'où} \quad x' = 2K_{a1} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0$$

ce qui justifie de négliger l'avancement de cette réaction secondaire pour calculer les concentrations en CH₃COOH et CH₃COO⁻. Notons qu'on retrouve sans surprise la valeur du pH obtenue par la loi d'Henderson dans l'application 5.

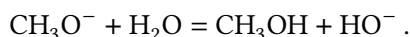
Attention à ne pas lire ce que je n'ai pas écrit ☺! Je n'ai écrit nulle part que cette réaction n'avait pas lieu (sinon il n'y aurait pas de H₃O⁺ dans le milieu, ce qui n'a aucun sens), seulement qu'il n'était pas nécessaire de prendre en compte son avancement x' pour appliquer la LAM avec une bonne précision ... et donc pas nécessaire de calculer ledit avancement x'. Le bilan de matière de la réaction prépondérante suffit. Des situations plus compliquées existent, mais nous n'aurons pas à les étudier. ■

Éléments de correction des applications de cours

Ces corrections sont parfois incomplètes, et presque toujours moins détaillées que ce qui est présenté en classe.
Vos notes de cours sont donc l'outil à privilégier pour les travailler, davantage que le présent document.

Application 1 : pH d'une solution de base forte énoncé p. 4

L'ion méthanolate libéré par dissolution réagit avec l'eau selon la réaction



Comme elle est quasi-totale (base forte), alors à l'équilibre $[\text{HO}^-] = c$, donc

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{c} \quad \text{et} \quad \text{pH} = -\log \frac{K_e}{c} = \text{p}K_e - \log c = 14 - 3 = 11.$$

Application 2 : Exploitation de diagrammes de distribution énoncé p. 7

- 1 Lorsque $\text{pH} = \text{p}K_a$, l'acide et la base sont présentes en même concentration.
- 2 Toutes les espèces soufrées présentes en solution sont forcément issues du H_2S introduit initialement, donc

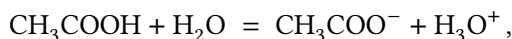
$$[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = c.$$

Sur le diagramme de distribution, on lit pour $\text{pH} = 12,5$

$$[\text{H}_2\text{S}] \simeq 0 \quad [\text{HS}^-] = 0,25c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [\text{S}^{2-}] = 0,75c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Application 3 : pH d'une solution d'acide éthanoïque énoncé p. 8

Réaction et constante d'équilibre : Lors de la préparation de la solution, l'acide éthanoïque réagit avec l'eau selon la réaction



dont la constante d'équilibre est par définition égale à K_a .

Détermination de l'état d'équilibre : comme $K_a = 10^{-4,8} \ll 1$, on suppose la transformation peu déplacée.

Tableau d'avancement :

	CH_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
état initial	c		excès		0		0
état final	$c - x \simeq c$		excès		x		x

Loi d'action des masses :

$$\frac{x^2}{c} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_a \quad \text{soit} \quad x = \sqrt{K_a c} = 10^{(-4,8-2)/2} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et ainsi

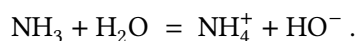
$$\text{pH} = -\log x = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c) = 3,4.$$

Validation de l'hypothèse : plusieurs façons de faire !

- ▷ ici, le plus simple est sans doute de vérifier que $x \ll c$;
- ▷ mais on peut aussi vérifier que $\text{pH} < \text{p}K_{a1} - 1$ donc domaine de majorité de CH_3COOH ;
- ▷ ou encore utiliser des courbes de distributions puisqu'elles sont données dans l'application 2.

Application 4 : pH d'une solution d'ammoniac énoncé p. 8

Réaction et constante d'équilibre : Lors de la préparation de la solution, l'ammoniac réagit avec l'eau selon la réaction



Constante d'équilibre : le plus simple est de raisonner avec la loi d'action des masses,

$$K^\circ \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-pK_e+pK_a} = 10^{-4,8}.$$

Loi d'action des masses : comme $K^\circ \ll 1$, on suppose la transformation peu déplacée donc (ne pas hésiter à faire un tableau d'avancement)

$$\frac{x^2}{c} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K^\circ \quad \text{soit} \quad x = \sqrt{K^\circ c} = 10^{(-4,8-2)/2} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{x} = 10^{-10,6} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH} = 10,6.}$$

On peut pousser au bout le calcul littéral,

$$\text{pH} = -\log K_e + \log x = -\log K_e + \frac{1}{2} \log \frac{K_e}{K_a} + \frac{1}{2} \log c$$

ce qui donne en fin de compte

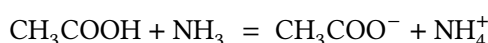
$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log c) .}$$

Validation de l'hypothèse :

- on peut vérifier directement $x \ll c$;
- mais on peut aussi vérifier $\text{pH} > pK_{a2} + 1$ donc domaine de majorité de NH_3 .

Application 5 : Mélange d'un acide faible et d'une base faible énoncé p. 11

1 Par la règle du gamma, on identifie la réaction prépondérante, qui s'écrit



Avec toujours la même astuce consistant à multiplier et diviser par $[\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-pK_{a1}+pK_{a2}} = 10^{4,4}$$

2 Tracer les diagrammes de prédominance. Les espèces introduites sont incompatibles, donc on s'attend à trouver les espèces conjuguées dans l'état final.

- NH_3 est limitant : c'est donc NH_4^+ qui sera majoritaire ;
- CH_3COOH est en excès : on ne peut pas savoir a priori qui de CH_3COOH ou CH_3COO^- est prédominant dans l'état final, mais seulement que les deux espèces seront présentes en quantité macroscopique, et donc que le pH final sera proche de pK_{a1} .

3 Comme on verse deux fois la même volume, les concentrations initiales sont égales à la moitié de celles des solutions de départ, par effet de dilution. Puisque $K^\circ \gg 1$ on suppose la transformation quasi-totale.

	CH_3COOH	+	NH_3	=	CH_3COO^-	+	NH_4^+
état initial	$3c_0$		c_0		0		0
état d'équilibre	$3c_0 - x_{\text{eq}} \simeq 2c_0$		$c_0 - x_{\text{eq}} = \varepsilon \ll c_0$		$x_{\text{eq}} \simeq c_0$		$x_{\text{eq}} \simeq c_0$

Validation d'hypothèse : déterminons la concentration finale du réactif limitant avec la LAM,

$$K^{\circ} = \frac{c_0^2}{2\epsilon c_0} \quad \text{d'où} \quad \epsilon = \frac{c_0}{2K^{\circ}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0,$$

ce qui confirme l'hypothèse initiale.

4 Quel couple utiliser ?

- dans le principe : les deux sont exactement équivalents, par unicité du pH à l'équilibre ;
- en pratique, il est préférable d'utiliser le couple dans lequel les *deux* espèces sont présentes en quantité macroscopiques dans l'état final car les approximations donnent une précision quasiment tout le temps suffisante. Sinon, il faut utiliser le calcul exact et c'est un peu fastidieux.

Ainsi,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,8 + \log \frac{c_0}{2c_0} = 4,5.$$

On dispose alors d'un deuxième moyen de valider l'hypothèse de transformation quasi-totale en vérifiant que $\text{pH} < \text{p}K_{a2} - 1$, ce qui confirme que NH_3 est négligeable à l'état final.

Remarque : Dans un exercice qui ne demanderait que de calculer le pH, il est préférable d'attendre ce calcul pour valider l'hypothèse plutôt que de déterminer la concentration finale du réactif limitant, calcul qui n'aurait pas d'autre utilité que la validation.