

Transformations  
en solution  
aqueuse

# Réactions acido-basiques

Chapitre 2

## Introduction

Comme le précédent, ce chapitre est consacré à l'étude de réactions mettant en jeu des **échanges de particules** en solution aqueuse et est centré sur la notion de **couple donneur/accepteur** de ces particules.

Il réinvestira ainsi des notions exposées au chapitre 1 et notamment l'outil des **diagrammes de prédominance**.

Dans ce chapitre, **la particule échangée est le proton  $H^+$** . À la différence de l'électron, cette particule existe en solution, dans une cage de solvation, c'est donc un soluté que l'on peut noter  $H_{(aq)}^+$ . Les donneurs et accepteurs de  $H^+$  (c'est-à-dire les acides et bases respectivement) sont également des solutés. Il n'y aura pas de corps condensé pur ni de gaz dans ce chapitre. Par conséquent, on ne rencontrera que des **frontières de prédominance** et non pas d'existence.

*N.B. On n'écrira pas l'indice (aq) pour les solutés dans ce chapitre ; il sera toujours implicite.*

**Tableau des espèces étudiées dans ce chapitre**

Type de couple	Particule échangée	Donneur	Accepteur	Constante thermodynamique caractéristique du couple
Acido-basique	Proton $H^+$	Acide	Base	$K_a$

**Dans le chapitre 1...**

Oxydo-réduction				
-----------------	--	--	--	--

## **I - Couples acido-basiques au sens de Brønsted**

On étudiera en autonomie le document « Rappels sur les couples acido-basiques au sens de Brønsted », qui reprend les notions essentielles à connaître concernant les couples acido-basiques.

*À l'issue de cette étude, on complétera les paragraphes ci-après, qui constituent un récapitulatif des notions essentielles à retenir.*

On rappelle tout d'abord les définitions :

Réaction acido-basique au sens de Brønsted :

Acide :

Base :

**La particule échangée, le proton  $H^+$ , joue donc un rôle crucial.**

Comment le proton se trouve-t-il en solution aqueuse ?

Comment peut-on le modéliser ?

### **I.1 Le pH et sa mesure**

Définition du pH :

Approximation usuelle et validité :

Le pH se mesure avec un **pH-mètre**, dont le mode d'emploi sera décrit en TP.  
Il faut d'ores et déjà savoir de quoi est constitué un pH-mètre (faire un schéma de principe et nommer les électrodes) :

Quelle grandeur physique est effectivement mesurée ?

Quelle est la précision usuelle de la mesure avec les pH-mètres couramment utilisés en TP ?

Lien entre le pH et la concentration des ions  $H^+$ ... et des ions  $HO^-$  :

On commence par rappeler la réaction appelée autoprotolyse de l'eau (due au caractère amphotère de l'eau) :

La constante d'équilibre de cette réaction s'appelle...

et a pour valeur à 298 K :

Cette réaction est quasi-instantanée et peut être considérée à l'équilibre dans toute solution aqueuse. D'où la relation entre les concentrations  $[H^+]$  et  $[HO^-]$

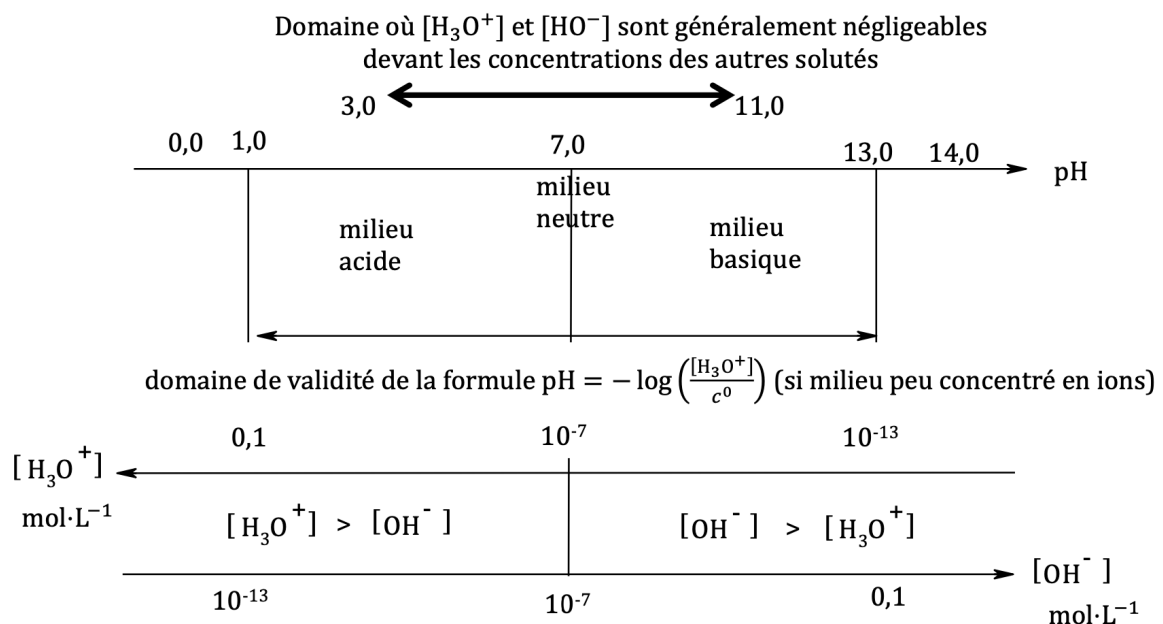
Donc quand on mesure le pH, on estime les valeurs en mol/L de  $[H^+]$  et  $[HO^-]$  en effectuant :

$$[H^+] =$$

$$[HO^-] =$$

### Solutions acides, basiques ou neutres

Le schéma suivant résume les idées à avoir bien en tête lorsqu'on parle de pH :



On rappelle que, dans les solutions assez diluées, la concentration de  $HO^-$  se déduit de celle de  $H_3O^+$  par :  $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} c^{o2}$ , où  $K_e = 10^{-14}$  à  $25^\circ C$  est appelé le **produit ionique de l'eau**.

## I.2 Couples acide/base et échelle de $pK_a$

Rappeler la définition d'un couple A/B conjugués, de son  $K_a$  et de son  $pK_a$  :

Concernant les échelles de  $pK_a$  :

- tracer une échelle de  $pK_a$  ;
- placer les couples de l'eau, dont les  $pK_a$  doivent être connus par cœur ;
- rappeler la signification de l'échelle en termes de forces d'acides et de bases ; en déduire le sens favorable d'une réaction acido-basique et l'expression de la valeur de  $K^\circ$  de cette réaction à partir des  $K_a$  ou  $pK_a$  des couples ;
- définir et localiser les acides forts et les bases fortes dans l'eau, ainsi que les couples acide faible/base faible

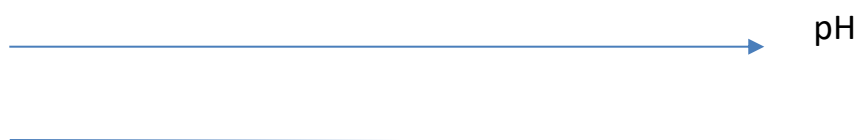
À bien retenir :

$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  et  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$  sont respectivement l'acide le plus fort et la base la plus forte qui puissent se trouver dans l'eau.

Tout acide plus fort que  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  est quantitativement transformé en  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  lors de sa dissolution dans l'eau.

Toute base plus forte que  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$  est quantitativement transformée en  $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$  lors de sa dissolution dans l'eau.

Les couples A/B de  $0 < \text{p}K_a < 14$  sont appelés couples acide faible/base faible. On peut trouver A ou B en solution aqueuse, selon la valeur du pH, comme on le montre dans les diagrammes de prédominance (voir II) :



### I.3 Couples usuels

Il reste à s'intéresser aux acides et aux bases les plus courants, notamment ceux qu'on rencontre au laboratoire.

Ce faisant, on va rencontrer des **polyacides**... dont on rappellera la définition.

**Pour cela, il vous faut étudier en autonomie le document : « Acides et bases usuels ».**

*Surlignez les points principaux et faites une fiche !*

*N.B. Comme pour les oxydants et les réducteurs courants du laboratoire, que nous avons vus dans le chapitre sur l'oxydoréduction, la connaissance de ces acides et bases courants est exigible dans le programme.*

## ***II - Diagrammes de prédominance et de distribution***

---

Méthode générale pour tracer un diagramme de stabilité d'un couple A/B (méthode déjà vue au chapitre 1 !):

1) **choisir le paramètre d'état** ( $E$  pour les couples Ox/Red, pH pour les couples A/B car  $H^+$  est la particule échangée) et tracer l'axe (horizontal pour pH)

2) **Faire l'allure générale du diagramme** (A plus stable aux bas pH et B plus stable aux pH élevés, et frontière entre les deux)

*Comment peut-on retenir cela qualitativement ?*

Dans le cas d'un couple donneur/accepteur d'une particule échangée X, le donneur prédomine toujours lorsque le milieu est riche en X (pX faible), et l'accepteur lorsque le milieu est pauvre en X (pX élevé).

3) **donner la nature de la frontière** : ici, frontière de prédominance car A et B sont des solutés (on compare leurs **concentrations**).

4) **Exprimer la loi d'équilibre du couple concerné** et y **appliquer les conditions de frontière** : en déduire la **valeur** du paramètre à la frontière ( $pH_{fr}$ )

Zone tampon :

Établir la formule  $pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$

Que peut-on en déduire quant à la valeur du pH si [B] et [A] sont du même ordre de grandeur ?

Et si l'une est 10 fois plus grand que l'autre ?..

**Exemple : voir document « Diagrammes de distribution et de prédominance d'espèces acido-basiques », colonne de gauche**

Courbes de distribution : Il s'agit des courbes montrant le pourcentage de répartition de chaque espèce du couple en fonction du pH

(par exemple, courbe de distribution de A :  $\frac{[A]}{[A]+[B]} \times 100 = f(\text{pH})$ )

Ces courbes se déduisent aisément de la formule  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{A}]c^\circ}$ , la démonstration figure dans le document.

Elles contiennent la même information que les diagrammes de prédominance, mais plus « finement » (qui de A ou de B prédomine, et de combien précisément...).

*Dans le programme :*

*« **Capacité numérique** : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couples acide-base »  
Autrement dit... vous devez savoir utiliser Python pour définir la fonction %[ ] = f(pH) et tracer le graphe de cette fonction avec matplotlib.pyplot.*

**Cas des polyacides (colonne de droite du document)**

Le principe est le même que précédemment pour chaque couple pris isolément, puis on rassemble les diagrammes...

Cas d'un diacide : deux couples sont définis, et leurs  $\text{p}K_{a1}$  et  $\text{p}K_{a2}$  :

Le diagramme est donc :



Pour les diagrammes de distribution, c'est le même principe que pour les monoacides :

Établir l'équation de  $\%(H_2A) = f(\text{pH})$

Sur l'exemple, on voit que lorsque les deux  $pK_a$  sont proches, l'espèce amphotère intermédiaire ne monte pas à 100% ! En revanche, les autres forment montent quasiment à 100% dans quels domaines ?  
Interpréter cela en termes de zones tampon.

Que serait l'allure des courbes de distribution pour un polyacide  $AH_2$  de  $pK_{a1} = 4,0$  et de  $pK_{a2} = 10,0$  ?

Utilisation de ces diagrammes... Elle est identique à ce qu'on a vu dans le chapitre précédent ! On trace les diagrammes des couples identifiés, on les superpose sur un même axe de pH et on repère les espèces en domaines disjoints pour trouver la réaction qui va avoir lieu !

On peut donner ici un premier cas.

Que se passerait-il, dans le cas de l'exemple précédent, si on mélangeait 0,10 mol de  $AH_2$  et 0,15 mol de  $A^{2-}$  dans 1 litre d'eau ?... Trouver l'état final !

Rappeler les propriétés d'une solution tampon

On voit d'autres exemples dans les quatre premiers exercices du chapitre 2.

Quelques points essentiels à maîtriser/revoir à l'occasion de ces exercices :

- Préparer une solution de concentration  $C$  précise : utilisation de la **fiole jaugée**, protocole de dissolution et de dilution...
- Faire la différence entre la concentration d'une solution en un corps apporté, notée  $C$ , et la concentration en chaque soluté  $A_i$ , qui se note  $[A_i]$ .  
 $C$  est une *constante* (sauf si on change le volume...)  
 $[A_i]$  *varie* entre l'état initial et l'état final
- Appliquer la **loi de Guldberg et Waage** (sous forme  $K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[A]C^o}$  ou sous forme  $pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$ ) **uniquement dans l'état final (équilibre)** pour tous les couples présents, pour relier des concentrations entre elles.
- Connaître la méthode générale de détermination de l'état final : c'est la même que dans le chapitre précédent ! Entourer les espèces apportées, repérer les domaines disjoints, en déduire la réaction qui se produit, faire le bilan de matière en la supposant quantitative, entourer les espèces... **S'il n'y a plus de domaines disjoints, on est proche de l'équilibre**. Il reste à calculer les concentrations de toutes les espèces minoritaires (non entourées...) avec la loi de Guldberg et Waage et à vérifier qu'elles sont bien toutes négligeables !

**Attention, dans ce chapitre, aux particules « cachées »  $H_3O^+$  et  $HO^-$ , qui ne figurent pas dans des domaines comme les autres solutés mais qui sont « contenues » dans l'abscisse pH (non négligeables aux pH très bas ( $H^+$ ) ou très élevés ( $HO^-$ )).**