

Séquence 5

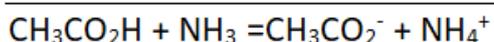
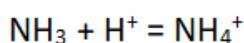
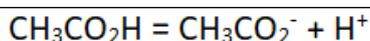
Les réactions acido-basiques

A. La réaction acide-base

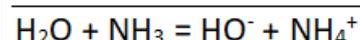
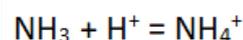
► ► Une réaction acido-basique est une réaction au cours de laquelle il y a un transfert de proton(s) entre l'acide d'un couple acide/base et la base d'un autre couple pour former les espèces conjuguées

EXEMPLE :

(1) Réaction entre l'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et l'ammoniac



(2) Réaction entre l'ammoniac NH_3 et l'eau $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 ; \text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$



B. Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

• Etudions la réaction acido-basique entre un acide et une base : $\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightarrow \text{Base}_1 + \text{Acide}_2$

↳ Cette réaction met en jeu 2 couples :

Acide ₁ /Base ₁	Acide ₂ /Base ₂
Constante d'acidité $K_{A1} = \frac{[\text{Base}_1] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}_1]}$	Constante d'acidité $K_{A2} = \frac{[\text{Base}_2] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}_2]}$

► ► La constante d'équilibre de la réaction est $K = \frac{[\text{Base}_1] \times [\text{Acide}_2]}{[\text{Acide}_1] \times [\text{Base}_2]}$

↳ En multipliant le numérateur et le dénominateur de la fraction par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on obtient :

$$K = \frac{[\text{Base}_1] \times [\text{Acide}_2]}{[\text{Acide}_1] \times [\text{Base}_2]} = \frac{[\text{Base}_1] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{Acide}_2]}{[\text{Acide}_1] \times [\text{Base}_2] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K = \frac{[\text{Base}_1] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}_1]} \times \frac{[\text{Acide}_2]}{[\text{Base}_2] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{A1} \times \frac{1}{K_{A2}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

► ► Soit la réaction acido-basique d'équation : $\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightarrow \text{Base}_1 + \text{Acide}_2$ mettant en jeu le couple Acide₁/Base₁ de constante d'acidité K_{A1} et le couple Acide₂/Base₂ de constante d'acidité K_{A2}

↳ La constante d'équilibre de la réaction s'écrit $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$

▪ Si la constante d'équilibre de la réaction acido-basique est telle que :

- **$K > 1000$** : la réaction peut être considérée comme étant **totale**
- **$K < 0,001$** : la réaction n'a pratiquement pas lieu ; la réaction inverse, elle, serait quasi totale
- **$0,001 < K < 1000$** : la réaction conduit à un **équilibre chimique**. Les 4 espèces chimiques ont présentes. Les deux réactifs ne disparaissent que partiellement

EXEMPLE (1):

Réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{NH}_4^+$

Couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ de $pK_{A1} = 4,75$ $\rightarrow K_{a1} = 10^{-4,75}$

Couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de $pK_{A2} = 9,25$ $\rightarrow K_{a2} = 10^{-9,25}$

Constante d'équilibre de la réaction

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times [\text{NH}_3]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-9,25}} = 10^{-4,75+9,25} = 10^{4,5} = 3,2 \cdot 10^4 \gg 1000$$

↳ La réaction est donc considérée comme totale et peut s'écrire avec une simple flèche



EXEMPLE (2):

Réaction entre l'acide éthanoïque et les ions hydroxyde : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ de $pK_{A1} = 4,75$ $\rightarrow K_{a1} = 10^{-4,75}$

Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ de $pK_{A2} = 14$ $\rightarrow K_{a2} = 10^{-14}$

Constante d'équilibre de la réaction

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \times [\text{HO}^-]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-14}} = 10^{-4,75+14} = 10^{9,25} = 1,7 \cdot 10^9 \gg 1000$$

↳ La réaction est donc considérée comme totale et peut s'écrire avec une simple flèche



EXEMPLE (3):

Réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ de $pK_{A1} = 4,75$ $\rightarrow K_{a1} = 10^{-4,75}$

Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ de $pK_{A2} = 0$ $\rightarrow K_{a2} = 10^0 = 1$

Constante d'équilibre de la réaction

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{K_{A1}}{1} = \frac{10^{-4,75}}{1} = 10^{-4,75} = 1,8 \cdot 10^{-5} < 0,001$$

↳ La réaction ne se produit pratiquement pas

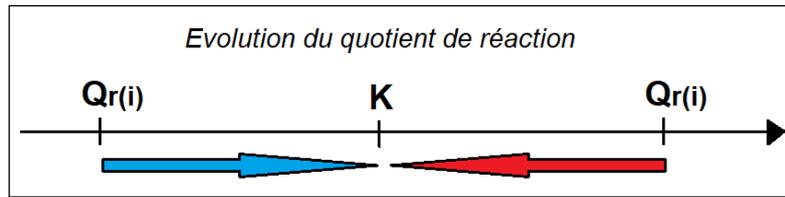
↳ La réaction inverse a pour constante d'équilibre $K = \frac{1}{10^{-4,75}} = 10^{4,75} = 5,6 \cdot 10^4 \gg 1000$

La réaction inverse est donc considérée comme totale et peut s'écrire avec une simple flèche



C. Sens d'évolution spontanée d'une réaction acido-basique

- Lors d'une transformation chimique spontanée, le système évolue vers un état d'équilibre.



Le quotient de la réaction varie de $Q_{r(i)}$ à $Q_{r(eq)} = K$

- Si $Q_{r(i)} < K$: le système chimique évolue dans le sens direct de l'équation
- Si $Q_{r(i)} > K$: le système chimique évolue dans le sens indirect de l'équation
- Si $Q_{r(i)} = K$: le système chimique n'évolue plus (*au niveau macroscopique*) ; il a atteint son état d'équilibre

Exemple :

On réalise le mélange suivant :

$V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide méthanoïque HCO_2H de concentration C_1

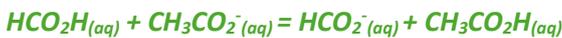
$V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de méthanoate de sodium (Na^+ , HCO_2^-) de concentration C_2

$V_3 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration C_3

$V_4 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium (Na^+ , CH_3CO_2^-) de concentration C_4

On a $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Equation de la réaction modélisant la transformation chimique :



Le sens de l'écriture de l'équation ne présage en rien du sens de la transformation réelle

Couple $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ de $pK_A = 3,75$ $\rightarrow K_{A1} = 10^{-3,75}$

Couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ de $pK_A = 4,75$ $\rightarrow K_{A2} = 10^{-4,75}$

Constante d'équilibre de la réaction :

$$K = \frac{[\text{HCO}_2^-] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{10^{-3,75}}{10^{-4,75}} = 10^{-3,75+4,75} = 10^1 = 10$$

Quotient de réaction initial (après mélange mais avant toute réaction)

$$Q_{r(i)} = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{(i)} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{(i)}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{(i)} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{(i)}}$$

Lors du mélange, les espèces introduites subissent des dilutions

$$[\text{HCO}_2\text{H}]_{(i)} = \frac{C_1 \times V_1}{V_{\text{total}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 20}{60} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_2^-]_{(i)} = \frac{C_2 \times V_2}{V_{\text{total}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 10}{60} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{(i)} = \frac{C_3 \times V_3}{V_{\text{total}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 10}{60} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{(i)} = \frac{C_4 \times V_4}{V_{\text{total}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 20}{60} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Qr(i) = \frac{[\text{HCO}_2^-]_{(i)} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{(i)}}{[\text{HCO}_2\text{H}]_{(i)} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{(i)}} = \frac{1,67 \cdot 10^{-2} \times 1,67 \cdot 10^{-2}}{3,33 \cdot 10^{-2} \times 3,33 \cdot 10^{-2}} = 0,25$$

On a alors $Qr(i) < K \rightarrow$ la réaction évolue dans le sens direct jusqu'à l'équilibre pour lequel $Qr = K$

Si on écrit initialement l'équation dans le sens : $\text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) = \text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$

La valeur de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{HCO}_2^-] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-3,75}} = 10^{-4,75+3,75} = 10^{-1} = 0,1$$

Le quotient de réaction initial devient :

$$Qr(i) = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}]_{(i)} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{(i)}}{[\text{HCO}_2^-]_{(i)} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{(i)}} = \frac{3,33 \cdot 10^{-2} \times 3,33 \cdot 10^{-2}}{1,67 \cdot 10^{-2} \times 1,67 \cdot 10^{-2}} = 4$$

On a alors $Qr(i) > K \rightarrow$ la réaction évolue dans le sens indirect

Quelque soit le sens de l'écriture initiale de l'équation, on retrouve bien le même résultat : la réaction se fait entre l'acide méthanoïque HCO_2H et les ions éthanoate CH_3CO_2^-