

DOC 15

Les réactions acido-basiques

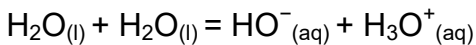
L'eau, solvant des réactions acido-basiques

• Les réactions acido-basiques étudiées au lycée se déroulent toujours en solution aqueuse : il est donc nécessaire de s'intéresser plus particulièrement au comportement acido-basique du solvant, l'eau.

L'autoprotolyse de l'eau

• Si on mesure, à 25°C, la conductivité d'une eau fraîchement distillée et avec le plus grand soin, la conductimètre indique une valeur non nulle : $\sigma = 5,5 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

►► L'eau distillée conduit faiblement le courant électrique : elle contient des ions (les ions oxonium H_3O^+ et les ions hydroxydes HO^-) qui proviennent d'une réaction de l'eau... sur elle-même !



Il s'agit de la réaction d'autoprotolyse de l'eau ; elle a lieu dans toute solution aqueuse.

↪ C'est la présence des ions hydroxyde et oxonium qui explique la conductivité de l'eau fraîchement distillée.

On peut écrire :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

D'après l'équation d'autoprotolyse,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}}$$

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{HO}^-} = 20 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{35 \cdot 10^{-3} + 20 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

► **Remarque :** on peut montrer que dans de l'eau (à 25°C), il n'y a que $3,6 \cdot 10^{-7} \%$ des molécules qui subissent une ionisation

Le produit ionique de l'eau

• La constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée produit ionique de l'eau et notée K_e . La loi de l'équilibre permet d'écrire :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$$

• Dans l'eau fraîchement distillée, à 25°C, nous avons déterminé :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

donc

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Cette relation est valable dans toute solution aqueuse à 25°C

Pour d'autres températures, on aurait d'autres conductivités σ ; ce qui amènerait à d'autres valeurs de K_e

température	K_e
0°C	$1,1 \cdot 10^{-15}$
25°C	$1,0 \cdot 10^{-14}$
40°C	$3,0 \cdot 10^{-14}$
60°C	$1,0 \cdot 10^{-13}$
80°C	$2,5 \cdot 10^{-13}$
100°C	$2,5 \cdot 10^{-13}$

L'échelle de pH

►► Le pH est une grandeur (sans unité) définie par la relation

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

• Toute solution aqueuse contient des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- venant de l'autoprotolyse de l'eau.

↳ Lorsque $[H_3O^+] = [HO^-]$, on a, d'après le produit ionique de l'eau :

$$[H_3O^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,0 \cdot 10^{-7}) = 7$$

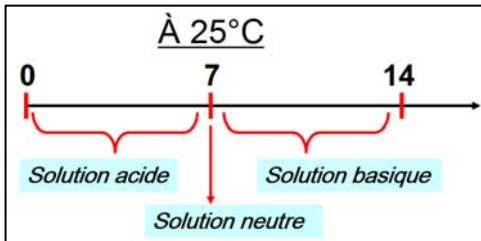
La solution est dite neutre

↳ Lorsque $[H_3O^+] > [HO^-]$: $pH < 7$

La solution est dite acide

↳ Lorsque $[H_3O^+] < [HO^-]$: $pH > 7$

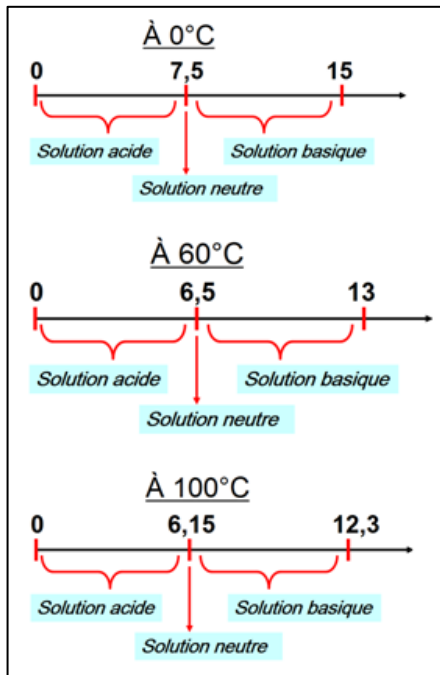
La solution est dite neutre



► **Remarque :**

Les valeurs précédentes sont valables pour des solutions à 25°C

Pour d'autres températures, l'échelle de Ph est légèrement différente



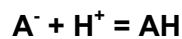
Acides et bases selon Bronsted

►► On appelle « **acide au sens de Bronsted** », noté AH, toute espèce chimique (*ionique ou moléculaire*) capable de donner un proton H^+ au cours d'une réaction chimique



► **EX :** $CH_3CO_2H = CH_3CO_2^- + H^+$

►► On appelle « **base au sens de Bronsted** », noté A^- , toute espèce chimique (*ionique ou moléculaire*) capable de capter un proton au cours d'une réaction chimique



► **EX :** $CH_3CO_2^- + H^+ = CH_3CO_2H$

Les couples acide/base

↳ Suivant les conditions expérimentales :

AH se transforme en A^-

A^- se transforme en AH

► **EX :**

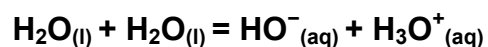
CH_3CO_2H se transforme en $CH_3CO_2^-$

$CH_3CO_2^-$ se transforme en CH_3CO_2H

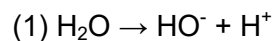
↳ Ces deux espèces sont dites conjuguées et forment un **couple acide base AH/A⁻**

► **EX :** $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$

• La réaction d'autoprotolyse de l'eau



peut s'interpréter comme étant une réaction au cours de laquelle les molécules d'eau s'échangent un proton H^+



Dans l'équation (1), la molécule d'eau cède un H^+ : **c'est un acide au sens de Bronsted**

Dans l'équation (2), la molécule d'eau gagne un H^+ : **c'est une base au sens de Bronsted**

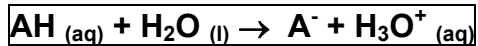
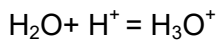
►► La molécule d'eau appartient à 2 couples acide/base :



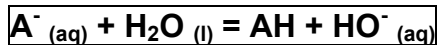
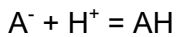
Réaction des acides et des bases avec l'eau

- Comme vu précédemment, la molécule d'eau est (suivant les conditions expérimentales) capable de gagner ou de céder un H^+ .

↳ Il peut donc y avoir un échange de H^+ entre un acide AH et une molécule d'eau

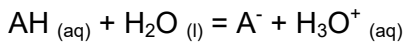


↳ Il peut également y avoir un échange de H^+ entre une base A^- et une molécule d'eau



Constante d'acidité d'un couple

- L'équation de la réaction qui se produit entre l'acide AH d'un couple et l'eau s'écrit



Cette réaction est un équilibre chimique caractérisé par une constante d'équilibre nommé **constante d'acidité**

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

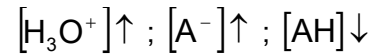
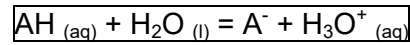
Comme toute constante d'équilibre, la constante d'acidité dépend uniquement de la température

- On définit

$$pK_A = -\log K_A$$

Force d'un acide ou d'une base

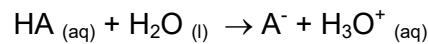
- Un acide est d'autant plus fort qu'il est capable de céder un proton ; sa réaction avec l'eau est fortement déplacée dans le sens direct.



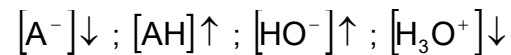
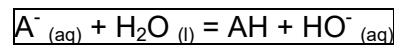
$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \uparrow \times [H_3O^+]_{eq} \uparrow}{[AH]_{eq} \downarrow} \Rightarrow K_a \uparrow \Rightarrow pK_a \downarrow$$

►► Plus un acide est fort, plus la constante d'acidité K_A du couple est grande et plus son pK_A est petit

- **Remarque :** Un acide est dit fort si sa réaction avec l'eau est totale



- Une base est d'autant plus forte qu'elle est capable de capter un proton ; sa réaction avec l'eau est fortement déplacée dans le sens direct

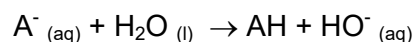


$$(\text{car } [H_3O^+] \times [HO^-] = \text{cte} = 10^{-14} = K_e)$$

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \downarrow \times [H_3O^+]_{eq} \downarrow}{[HA]_{eq} \uparrow} \Rightarrow K_a \downarrow \Rightarrow pK_a \uparrow$$

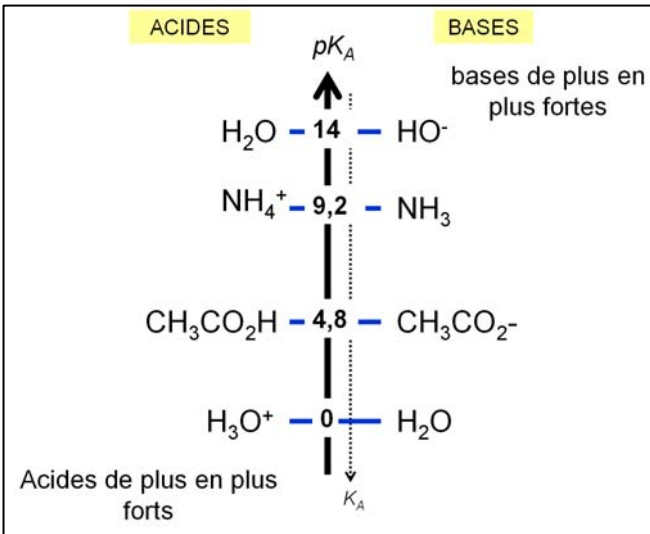
►► Plus une base est forte, plus la constante d'acidité K_A du couple est petite et plus son pK_A est grand.

- **Remarque :** Une base est dite forte si sa réaction avec l'eau est totale



Classement

- A un acide de plus en plus fort correspond une base conjuguée de plus en plus faible et inversement



Domaine de prédominance

$$K_A = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

$$\log K_A = \log \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

$$\log K_A = \log \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \log [H_3O^+]_{eq} - \log \frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$$

(car $\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$)

$$pK_A = -\log K_A$$

$$pK_A = -\log [H_3O^+]_{eq} + \log \frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$$

$$pK_A = pH + \log \frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$$

$$pH = pK_A - \log \frac{[AH]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

↳ Lorsque $pH = pK_A$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = 0 \rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = 1 \rightarrow [A^-] = [HA]$$

↳ Lorsque $pH > pK_A$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} > 0 \rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} > 1 \rightarrow [A^-] > [HA]$$

On dit que la forme basique du couple prédomine sur la forme acide

↳ Lorsque $pH < pK_A$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} < 0 \rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} < 1 \rightarrow [A^-] < [HA]$$

On dit que la forme acide du couple prédomine sur la forme basique

On résume ces résultats dans un diagramme de prédominance

