

## Term S - Chap 13 - Transformations associées à des réactions acido-basiques

### I) Le pH et sa mesure :

Le caractère acide d'une solution aqueuse est dû à la présence des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  .

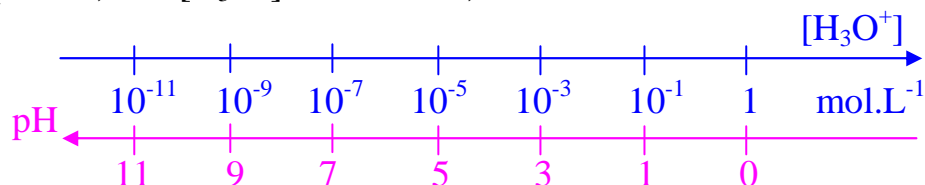
#### 1) Définition du pH :

Le pH, grandeur sans dimension (sans unité) mesure l'acidité d'une solution aqueuse diluée.

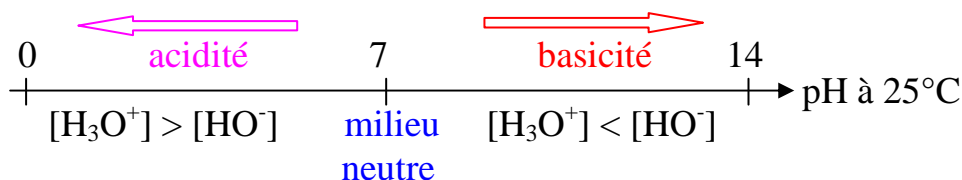
Il est défini par la relation :  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  avec  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  ( $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ )

Le pH d'une solution permet de déterminer la concentration en ions oxonium:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Exemple :  $\text{pH} = 4,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,5} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$



Plus pH est grand, plus  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est petit et inversement, plus pH est petit, plus  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est grand. A  $25^\circ\text{C}$ , la neutralité acido-basique correspond à  $\text{pH}=7,0$ , les solutions acides ont un pH inférieur à  $7,0$  et que les solutions basiques ont un pH supérieur à  $7,0$ .



#### 2) Mesure du pH :

Le pH se mesure à l'aide d'un pH-mètre. C'est un millivoltmètre relié à deux électrodes.

Ces électrodes mettent en jeu deux couples rédox tels que la tension électrique entre ces deux électrodes est proportionnelle au pH.

Il faut l'étalonner **dans l'ordre** avec des solutions tampon de pH 7 puis de pH 4.

L'incertitude de mesure d'un pH est de l'ordre de  $0,05$  unité. Cela correspond à une incertitude relative pour  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  assez grande voisine de  $10\%$ .  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  s'exprime avec 2 chiffres significatifs.

$\text{pH} = 3,18 \pm 0,05$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = (6,6 \pm 0,8) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

### II) Equilibre chimique :

#### 1) Réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau :

On mesure le pH d'une solution d'acide éthanoïque (ou acide acétique)  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  noté AH de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et on trouve  $3,4$ .  $n(\text{AH})_0 = c \times V$  ( $V = 100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}$ )

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière en mol			
Etat initial	0	$n(\text{AH})_0 = c \cdot V$	excès	$n(\text{A}^-)_0 = 0$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = 0$
En cours de transformation	x	$n(\text{AH}) = c \cdot V - x$	excès	$n(\text{A}^-) = x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+) = x$
Etat final	$x_f$	$n(\text{AH})_f = c \cdot V - x_f$	excès	$n(\text{A}^-)_f = x_f$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,4} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V = 4,0 \times 10^{-4} \times 0,100 = 4,0 \times 10^{-5} = x_f$

Si la réaction était totale,  $n(\text{AH})_f = 0 \Rightarrow c \times V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = c \times V \Rightarrow x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$x_f < x_{\text{max}} \Rightarrow$  la réaction n'est pas totale.

Le taux d'avancement final est :  $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 4,0 \times 10^{-5} / (1,0 \cdot 10^{-3}) = 4,0 \times 10^{-2} = 4,0 \%$

## 2) Questionnement :

L'exemple précédent de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau suggère que seules 4% des molécules d'acide réagissent avec l'eau. Pourquoi certaines molécules réagissent et pas d'autre ?

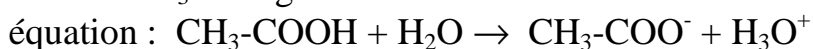
## 3) Etude expérimentale : (T.P.)

On verse dans deux béchers le même volume de solution d'acide éthanóique à la concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Une mesure du pH dans chaque bécher donne  $\text{pH} = 3,4$ .

On ajoute alors dans le bécher 1 un peu d'acide éthanóique pur, et dans le bécher 2, des cristaux d'éthanoate de sodium. Après agitation,  $\text{pH}_1 = 3,0$  et  $\text{pH}_2 = 4,4$ .

## Interprétation :

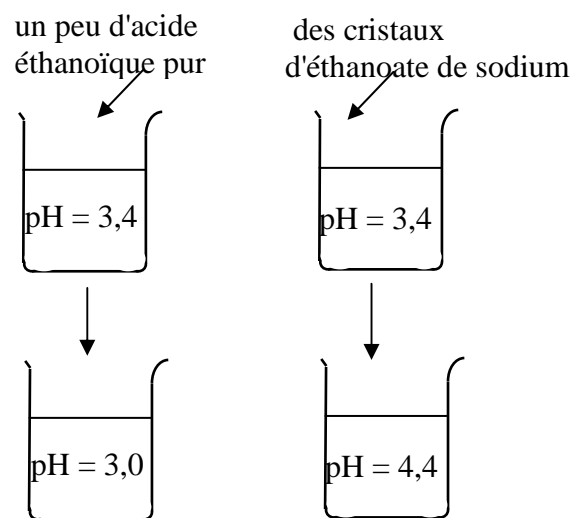
Dans le bécher 1, le pH diminue, la concentration des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  augmente.



La réaction s'effectue dans le sens direct indiqué par la flèche (sens de production des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

Dans le bécher 2, le pH augmente, la concentration des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue.

La réaction précédente s'effectue dans le sens inverse de celui indiqué par la flèche (sens de disparition des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).



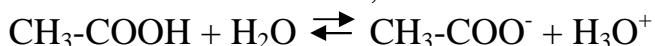
En fait, lorsqu'une réaction n'est pas totale, elle s'effectue dans les deux sens.

Il n'y a donc pas 4% des molécules d'acide éthanóique qui réagissent avec l'eau.

Elles réagissent toutes mais la réaction inverse limite la réaction directe.

Les deux réactions inverses se font simultanément à la même vitesse.

Une telle réaction est réversible, elle s'écrit avec une double flèche  $\rightleftharpoons$ .



## 4) Etat d'équilibre :

Un système chimique est en équilibre si les concentrations (ou les quantités de matière) de ses constituants (réactifs et produits) restent constantes au cours du temps.

Cela correspond à l'état final où l'avancement est noté  $x_f$ .

On définit le taux d'avancement final :  $\tau = x_f / x_{\text{max}}$  ( $x_{\text{max}}$  : avancement si réaction totale)

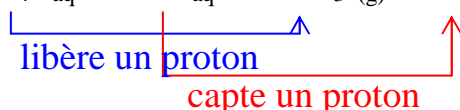
## III ) Acide et base selon Brönsted :

## 1) Définitions :

Une réaction acido-basique consiste en un transfert de proton  $\text{H}^+$  entre un acide et une base.

Un acide est une espèce chimique capable de libérer un proton  $\text{H}^+$ .

Une base est une espèce chimique capable de capter un proton  $\text{H}^+$ .



Deux espèces chimiques constituent un couple acide / base s'il est possible de passer de l'un à l'autre par perte ou gain d'un proton  $\text{H}^+$  :  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$  (acide / base)

2) Demi-équation acido-basique :

Soit  $AH / A^-$  un couple acide / base .

Si  $AH$  est l'un des réactifs, il va donner sa base conjuguée :  $AH \rightarrow A^- + H^+$

Si  $A^-$  est l'un des réactifs, il va donner son acide conjugué :  $A^- + H^+ \rightarrow AH$

La réaction peut se faire dans les deux sens, on donc écrit :  $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

exemple :  $C_6H_5COOH \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H^+$  ( couple acide benzoïque / ion benzoate )

3) Couple acide-base de l'eau :

L'eau a des propriétés acido-basiques :

\* c'est un acide :  $H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$  couple  $H_2O / HO^-$  ( $HO^-$  ion hydroxyde )

\* c'est une base :  $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$  couple  $H_3O^+ / H_2O$  ( $H_3O^+$  ion oxonium )

Une espèce chimique qui appartient à deux couples acide / base en étant tantôt l'acide tantôt la base est un ampholyte. L'eau est un ampholyte ( $H_3O^+ / H_2O$  et  $H_2O / HO^-$ )

**On définit le produit ionique de l'eau, noté  $K_e$ .**

**$K_e = [H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14}$  et  $pK_e = 14,0$  (à  $25^\circ C$ )**

4) Equation chimique d'une réaction acide-base :

Une réaction acide – base fait intervenir deux couples acide/base  $A_1H / A_1^-$  et  $A_2H / A_2^-$  .

Si l'acide  $A_1H$  réagit sur la base  $A_2^-$  , on écrit les demi-équations dans le sens où elles se font .

$A_1H \rightleftharpoons H^+ + A_1^-$  et  $A_2^- + H^+ \rightleftharpoons A_2H$

équation de la réaction :  $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$

5) Acide faible et base faible :

Un acide est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale :  $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Les acides carboxyliques sont des acides faibles.

Une base est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale :  $A^- + H_2O \rightleftharpoons HO^- + AH$

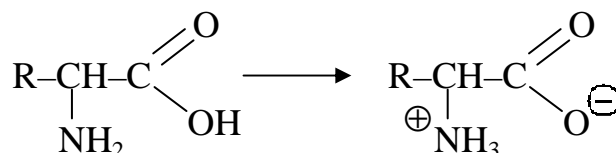
Les amines sont des bases faibles.

Les acides  $\alpha$ -aminés  $R-CH(NH_2)-COOH$  existe en

solution aqueuse sous forme d'ion appelé amphions

$R-CH(NH_3^+)-COO^-$  . L'amphion est un ampholyte.

Un acide  $\alpha$ -aminé est un acide faible et une base faible.



6) Acide fort et base forte :

Si la réaction avec l'eau est totale, l'acide est fort. ( acide chlorhydrique :  $H_3O^+$  ,  $Cl^-$  )

$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$  Soit  $c$  la concentration en soluté apporté :

$[H_3O^+] = x_{max} / V = (c \times V) / V = c$  ;  $pH = -\log [H_3O^+] = -\log c$

Si  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $pH = -\log 1,0 \times 10^{-2} = 2,0$

Si la réaction avec l'eau est totale, la base est forte ( soude ou hydroxyde de sodium :  $Na^+$  ,  $HO^-$  )

$A^- + H_2O \rightarrow HA + HO^-$  Si  $c$  est la concentration en soluté apporté ( $c = n(A^-)_0 / V$ )

$[HO^-] = x_{max} / V = (c \times V) / V = c$  ;  $[H_3O^+] = K_e / [HO^-] = K_e / c$

$pH = -\log (K_e / c) = -(\log K_e - \log c) = pK_e + \log c = 14,0 + \log c$

Si  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $pH = 14 + \log 1,0 \times 10^{-2} = 14 - 2 = 12$

Une réaction entre un acide fort et une base forte libère de l'énergie, elle est exothermique.

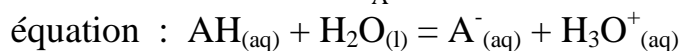
Cela peut être dangereux. Ils doivent être manipulés avec précaution lorsqu'ils sont concentrés.

On ne doit jamais verser d'eau dans un acide car cela peut provoquer des projections dangereuses.

## II) Constante d'acidité $K_A$ et $pK_A$ :

### 1) Définition :

La constante d'acidité  $K_A$  est la constante d'équilibre de la réaction d'un acide avec l'eau.



$$\text{constante d'acidité : } K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$$

$$pK_A \text{ est défini par la relation : } pK_A = -\log K_A \quad \text{ou} \quad K_A = 10^{-pK_A}$$

\* Couple acide éthanoïque / ion éthanoate :



$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}}} \quad K_A = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ et } pK_A = 4,80$$

\* Couple ion ammonium / ammoniac :



$$K_A = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} \quad K_A = 6,30 \cdot 10^{-10} \text{ et } pK_A = 9,20$$

\* Couples de l'eau. :

L'eau fait partie de deux couples acido-basiques :  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

- 1<sup>er</sup> couple :  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$  l'eau est l'acide du couple

équation de la réaction avec l'eau :  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$  **autoprotolyse de l'eau**

$$K_{A1} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = K_e \quad K_{A1} = K_e = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ et } pK_{A1} = 14 = pK_e$$

- 2<sup>ème</sup> couple :  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  l'eau est la base du couple.

équation de la réaction avec l'eau :  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$  transfert d'un proton  $\text{H}^+$

$$K_{A2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad K_{A2} = 1 \text{ et } pK_{A2} = 0$$

### 2) Echelle des $pK_A$ :

Le  $pK_A$  caractérise l'aptitude d'un acide à céder un proton ou celle d'une base à accepter un proton.

Une base est d'autant plus forte que la constante d'acidité  $K_A$  du couple acide/base est plus petite ou que le  $pK_A$  est plus grand.

Ainsi, plus un acide est plus fort, plus sa base conjuguée est faible et inversement.

force croissante de l'acide		$pK_A$	force croissante de la base	
	$\text{H}_2\text{O}$	14	$\text{HO}^-$	
	$\text{NH}_4^+$	9,2	$\text{NH}_3$	
	$\text{HClO}$	7,5	$\text{ClO}^-$	
	acides		bases	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,8	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	
	$\text{HCO}_2\text{H}$	3,8	$\text{HCO}_2^-$	
	$\text{H}_3\text{O}^+$	0,0	$\text{H}_2\text{O}$	

## III) Diagramme de prédominance :

\* Définition. : Une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si :  $[\text{A}] > [\text{B}]$

\* Pour déterminer les domaines de prédominance en fonction du pH, on cherche la relation donnant le pH d'une solution aqueuse contenant un acide A et sa base B :

$$K_A = \frac{[\text{B}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{A}]_{\text{éq}}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = K_A \cdot \frac{[\text{A}]_{\text{éq}}}{[\text{B}]_{\text{éq}}}$$

$$\Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log K_A - \log\left(\frac{[\text{A}]_{\text{éq}}}{[\text{B}]_{\text{éq}}}\right) = -\log K_A + \log\left(\frac{[\text{B}]_{\text{éq}}}{[\text{A}]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = pK_A + \log\left(\frac{[\text{B}]_{\text{éq}}}{[\text{A}]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\Rightarrow \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) = \text{pH} - pK_A$$

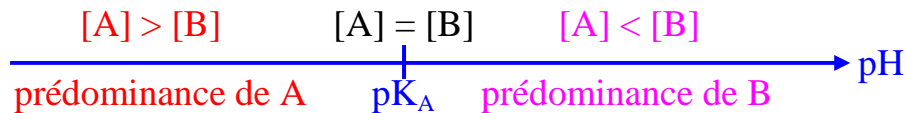
\* Il y a trois situations possibles :

A prédomine par rapport à B :  $[A] > [B] \Rightarrow [B] / [A] < 1 \Rightarrow \log([B]/[A]) < 0$   
 $\Rightarrow \text{pH} - \text{pK}_A < 0 \Rightarrow \text{pH} < \text{pK}_A$

B prédomine par rapport à A :  $[A] < [B] \Rightarrow [B] / [A] > 1 \Rightarrow \log([B]/[A]) > 0$   
 $\Rightarrow \text{pH} - \text{pK}_A > 0 \Rightarrow \text{pH} > \text{pK}_A$

A et B à concentrations égales :  $[A] = [B] \Rightarrow [B] / [A] = 1 \Rightarrow \log([B]/[A]) = 0$   
 $\Rightarrow \text{pH} - \text{pK}_A = 0 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A$

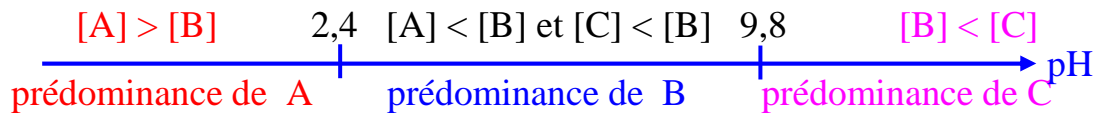
\* Diagramme de prédominance :



\* cas d'un acide  $\alpha$ -aminé : la glycine

couple A / B :  $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH} / \text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$   $\text{pK}_{A1} = 9,8$

couple B / C :  $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^- / \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$   $\text{pK}_{A2} = 2,4$



#### IV ) Contrôle du pH, Solution tampon :

Une solution tampon a une composition telle que le pH varie peu par ajouts de petites quantités d'acide ou de base ; ou par dilution.

Elles sont utilisées pour étalonner un pH-mètre.

Les solutions biologiques des organismes vivants ont un pH maintenu constant grâce à des systèmes tampons. Le pH du sang doit être .