

Thème N° III

LES REACTIONS ACIDE-BASE



UN PEU D'HISTOIRE



Soëren Peder Lauritz Soërensen
(1868-1939)

Soëren Peder Lauritz Soërensen est un chimiste danois. Dès 1901, il dirigea le prestigieux laboratoire de Carlsberg à Copenhague. Il a introduit en 1909 le concept de pH facilitant ainsi l'étude des propriétés acido-basiques des solutions.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

<http://www.discip.crdp.accaen.fr/phch/lyceepro/solutions.htm>
<http://www.bnlo.ca/%7Ejdeblois/acidesbases/contenu/acidebase.html>
http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761562874/acides_et_bases.html
<http://www.sciexp.ch/acide.htm>
<http://www.edunet.tn/ressources/.../dosage.html>
<http://www2.cegep-st-laurent.qc.ca/depar/chimie/solution/cour.htm>

APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE AUX REACTIONS ACIDE-BASE

OBJECTIFS

- 1- Appliquer la loi d'action de masse à la réaction d'ionisation propre de l'eau.
- 2- Appliquer la loi d'action de masse aux réactions acide-base d'une manière générale.
- 3- Appliquer les conditions d'évolution pour des systèmes contenant des acides et des bases.
- 4- Classer les acides et les bases en utilisant leur constante d'acidité ou de basicité.
- 5- Etablir la relation entre les constantes d'acidité et de basicité d'un couple acide base et le produit ionique de l'eau.

PRÉREQUIS

- Définition des acides et des bases selon Brönsted.
- Représentation d'un couple acide/base par son symbole et par son équation formelle.
- Réaction d'ionisation propre de l'eau.
- Produit ionique de l'eau.
- Relation entre la concentration des ions hydronium et le pH: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

PLAN

- I- Rappel de définitions
- II- Application de la loi d'action de masse à la réaction d'ionisation propre de l'eau
- III- Application de la loi d'action de masse aux réactions acide-base
- IV- Classification des acides et des bases
- V- Relation entre la force d'un acide et celle de sa base conjuguée



Le lac Nyos est un lac de profondeur 210 m, situé sur le flanc d'un volcan inactif près du Mont Oku le long de la ceinture Camerounaise de volcans actifs. Il contient une très grande quantité de dioxyde de carbone dissous. Il est le siège de la réaction :



Le 21 août 1986, dans la soirée, le lac Nyos a explosé et a libéré environ un kilomètre cube de gaz carbonique CO_2 provoquant la mort de 1800 personnes environ.

Préciser les couples acide/base mis en jeu.

Donner une explication au dégagement brusque du gaz carbonique.

I- RAPPEL DE DEFINITIONS

I-1 Les acides et les bases selon Brönsted

- Un **monoacide** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de **libérer un ion hydrogène** H^+ au cours d'une réaction chimique.

- Une **monobase** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, capable de **capter un ion hydrogène** H^+ au cours d'une réaction chimique.

I-2 Les couples acide/base

Un couple acide/base est constitué de deux entités chimiques, l'une jouant le rôle d'acide et l'autre le rôle de base conjuguée tel qu'il est possible de passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'un ion hydrogène.

Si on désigne par AH l'acide et par A^- sa base conjuguée, le symbole du couple est AH/A^- .

L'équation formelle associée à ce couple est :



I-3 Les réactions acide-base

Une réaction acide-base modélise une transformation chimique au cours de laquelle il se produit un transfert d'ion hydrogène H^+ entre la forme acide d'un couple acide/base et la forme basique d'un autre couple acide/base.

Une réaction acide-base fait intervenir nécessairement deux couples acide/base.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Soient les réactions chimiques suivantes :



1. Montrer qu'elles font intervenir des acides et des bases de Brönsted et préciser les couples acide/base mis en jeu.
2. Retrouver ces équations chimiques par la combinaison des équations formelles des couples acide/base mis en jeu.

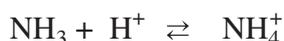
Solution

1. - Au cours de la réaction chimique (a), le fluorure d'hydrogène HF cède un ion hydrogène H^+ à l'ammoniac NH_3 et se transforme en ion fluorure F^- : HF est un acide de Brönsted et NH_3 est une base de Brönsted. Les couples acide/base mis en jeu sont NH_4^+/NH_3 et HF/F^- .
- Au cours de la réaction chimique (b), l'ion carbonate CO_3^{2-} capte l'ion hydrogène H^+ cédé par l'iodure d'hydrogène HI et se transforme en ion hydrogénocarbonate HCO_3^- : l'ion carbonate CO_3^{2-} est une base de Brönsted et HI est un acide de Brönsted. Les couples acide/base mis en jeu sont HCO_3^-/CO_3^{2-} et HI/I^- .

2. - Pour la réaction chimique (a), les équations formelles à considérer sont :



et



dont la combinaison donne : $\text{HF} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^-$.

- Pour la réaction chimique (b), les équations formelles à considérer sont :



et

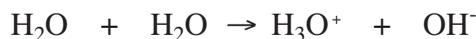


dont la combinaison donne : $\text{CO}_3^{2-} + \text{HI} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{I}^-$.

II- APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE A L'IONISATION PROPRE DE L'EAU

II-1 Expression de la loi d'action de masse

A l'état liquide, l'eau est siège d'une réaction d'ionisation propre symbolisée par :



Cette réaction est limitée par la réaction inverse symbolisée par :



La réaction d'ionisation propre de l'eau et la réaction inverse conduisent à un équilibre chimique. On les modélise par une seule équation chimique écrite avec une double flèche :



La réaction symbolisée par l'équation (1) est une réaction acide-base car elle met en jeu les deux couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

L'expression de définition de la fonction usuelle Π associée à l'équation (1) est:

$$\Pi = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Ce produit des concentrations prend à 25°C la valeur 10^{-14} à l'équilibre chimique.

La constante d'équilibre associée à l'équation (1) est représentée par K_e . Il s'agit du **produit ionique de l'eau**.

Donc l'expression de la loi d'action de masse pour la réaction (1) est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e, \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Le produit ionique de l'eau K_e ne dépend que de la température ; dans le tableau ci-dessous sont données les valeurs de K_e à quelques températures :

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

D'après les valeurs du produit ionique de l'eau K_e consignées dans le tableau, la réaction d'ionisation propre de l'eau (+1) est très limitée par la réaction inverse (- 1) ; en plus elle est endothermique.

II-2 Conditions d'évolution spontanée

Dans la suite, si la température n'est pas précisée, on suppose qu'elle est égale à 25°C. Considérons un système chimique renfermant initialement de l'eau à l'état gazeux. Il est formé uniquement de molécules d'eau H_2O (il ne contient pas d'ions hydronium H_3O^+ et d'ions hydroxyde OH^-). Laissons le système évoluer pour donner de l'eau liquide. A l'instant où la vapeur se condense, les concentrations molaires des ions hydronium H_3O^+ et des ions hydroxyde OH^- sont nulles dans le liquide formé; d'où :

$$\Pi = 0 < K_e.$$

La réaction directe (+1) est possible spontanément : c'est l'ionisation propre de l'eau qui se produit :



C'est une réaction extrêmement rapide. Elle s'arrête quand le produit des concentrations $[H_3O^+][OH^-]$ devient égal à 10^{-14} . Le système renfermant toutes les entités écrites dans l'équation chimique est donc en état d'équilibre chimique. La valeur de K_e étant extrêmement faible donc la réaction est extrêmement limitée : les molarités $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont très faibles, ce qui explique bien que l'eau pure conduit très faiblement le courant électrique. La forme moléculaire H_2O est prépondérante dans le liquide.

III-APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE AUX REACTIONS ACIDE-BASE

III-1 Expression de la loi d'action de masse

Considérons la réaction acide-base mettant en jeu les deux couples Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂:



La loi d'action de masse s'écrit :

$$\Pi = \frac{[Acide_2][Base_1]}{[Acide_1][Base_2]} = K \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Pour une équation chimique donnée, la constante d'équilibre K ne dépend que de la température.

Dans le cas où l'eau figure parmi les entités chimiques écrites dans l'équation précédente en tant que solvant, on ne fait pas apparaître sa concentration dans l'expression de la fonction des concentrations Π .

a-Premier cas

La constante d'équilibre associée à l'équation :



est égale à $2 \cdot 10^{19}$ à la température ambiante.

Donc :
$$\Pi = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3][\text{HI}]} = K = 2 \cdot 10^{19}$$
 à l'équilibre chimique.

Si on est parti de quantités de réactifs en proportion stœchiométrique, ce qui revient à prendre des quantités égales d'ammoniac NH_3 et d'iodure d'hydrogène HI , il restera des quantités de matière extrêmement faibles de ces deux réactifs à l'équilibre chimique.

Si on est parti de quantités égales d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions iodure I^- ; les quantités d'ammoniac NH_3 et d'iodure d'hydrogène HI formées sont pratiquement nulles.

b-Deuxième cas

Si la constante d'équilibre est **très grande**, la réaction étudiée est **pratiquement totale** (et la réaction inverse ne se fait pratiquement pas).

L'avancement final de la réaction est pratiquement égal à l'avancement maximal.

La constante d'équilibre associée à l'équation :



est égale à $2 \cdot 10^{-15}$ à la température ambiante. Donc:

$$\Pi = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{HCl}]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{Cl}^-]} = K = 2 \cdot 10^{-15}$$
 à l'équilibre chimique.

Si on est parti de quantités égales d'ions méthylammonium CH_3NH_3^+ et d'ions chlorure Cl^- , les quantités de méthylamine CH_3NH_2 et de chlorure d'hydrogène HCl formées sont extrêmement faibles.

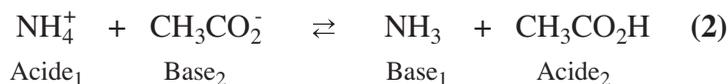
Si on est parti de quantités égales de méthylamine CH_3NH_2 et de chlorure d'hydrogène HCl , il restera des quantités de matière extrêmement faibles de ces deux réactifs à l'équilibre dynamique.

Si la valeur de la constante d'équilibre K est **extrêmement faible** la réaction étudiée est **extrêmement limitée** (et la réaction inverse est pratiquement totale).

c-Troisième cas

Si la valeur de la constante d'équilibre K est **moyenne**, la réaction est **moyennement limitée** (l'avancement final x_f de la réaction est moyen si on part de quantités équimolaires de réactifs).

Par exemple, la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation (2) est proche de 3.10^{-5} à la température ambiante :



Donc:

$$\Pi = \frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = K = 3.10^{-5} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Remarque

Si l'une des entités chimiques acide_1 , base_1 , acide_2 ou base_2 est l'eau en tant que solvant dans des solutions diluées, on utilise la forme usuelle de la loi d'action de masse en ne faisant pas apparaître sa concentration molaire car elle est considérée comme constante dans toutes les solutions diluées.

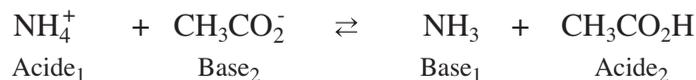
Comme pour toute équation chimique, la valeur de la constante d'équilibre K nous renseigne sur la tendance qu'ont les réactifs à se convertir en produits ou inversement.

III-2 Conditions d'évolution spontanée

Pour prévoir la réaction possible spontanément dans un système contenant des acides et des bases, il faut comparer les valeurs de Π à la constante d'équilibre K de la réaction acide-base. Les réactions acide-base sont toujours très rapides (elles sont instantanées) et elles sont spontanées.

Exemple

Pour la réaction (2) symbolisée par l'équation :



nous allons considérer deux jeux de concentrations, à la température ambiante, et voir quelle réaction est possible spontanément dans chaque cas.

a-Système (S_1)

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}; \\ [\text{NH}_3] &= 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

b-Système (S_2)

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{NH}_3] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La fonction des concentrations Π_2 a pour expression :

$$\Pi_2 = \frac{[\text{NH}_3][\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

a-Cas du système (S₁)

$$\Pi = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2} \times 0,2} = 0,5.$$

$\Pi > K$: la réaction inverse se produit spontanément.

b-Cas du système (S₂)

$$\Pi = \frac{10^{-3} \times 10^{-6}}{10^{-2} \times 10^{-2}} = 10^{-5}.$$

$\Pi < K$: la réaction directe se produit spontanément.

IV- CLASSIFICATION DES ACIDES ET DES BASES

IV-1 Acide fort, base forte, acide faible et base faible

IV-1-a Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (**fig.1**).

1. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.
2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau. Le chlorure d'hydrogène est-il un acide fort ou un acide faible ?



Figure 1. Mesure du pH d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

IV-1-b Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



En négligeant les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		HCl + H ₂ O → Cl ⁻ + H ₃ O ⁺			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	n(HCl) ₀	excès	0	0
intermédiaire	x	n(HCl) ₀ - x	excès	x	x
final	x _f	n(HCl) ₀ - x _f	excès	x _f	x _f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}}; \text{ d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Dans un volume V de solution la quantité finale d'ions hydronium est alors :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$$

La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que :

$$n(\text{HCl})_0 - x_{\text{max}} = 0$$

Dans le volume V de la solution on a :

$$n(\text{HCl})_0 = C \cdot V$$

d'où :

$$x_{\text{max}} = C \cdot V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 1.$$

Il en résulte que tout le chlorure d'hydrogène a réagi avec l'eau : la réaction acide-base (3) est totale. Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide **fort**.

IV-2-a Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanóique de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (fig.2).

1. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.
2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide éthanóique avec l'eau. L'acide éthanóique est-il un acide fort ou un acide faible?

IV-2-b Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



Figure 2. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'acide éthanóique.

En négligeant les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux qui sont issus de la dissociation de l'acide et pour un volume V de la solution, le tableau descriptif d'évolution du système est :

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	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	C.V	excès	0	0
intermédiaire	x	C.V - x	excès	x	x
final	x_f	C.V - x_f	excès	x_f	x_f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} ; \text{d'où : } [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-3,4} \text{ mol.L}^{-1} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} .$$

La quantité finale d'ions hydronium est alors :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V .$$

La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_0 - x_{\text{max}} = 0 .$$

Comme :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = C \cdot V$$

alors :

$$x_{\text{max}} = C \cdot V$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C \cdot V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 0,04 .$$

Le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à l'unité : la réaction acide-base (4) est limitée. L'acide éthanoïque CH_3COOH est un acide **faible**.

IV-3-a Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (**fig.3**).

1. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.
2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau. L'acide méthanoïque est-il un acide fort ou un acide faible ?



Figure 3. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque.

IV-3-b Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



En négligeant les ions hydronium provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux qui sont issus de la dissociation de l'acide et pour un volume V de la solution, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$C.V$	excès	0	0
intermédiaire	x	$C.V - x$	excès	x	x
final	x_f	$C.V - x_f$	excès	x_f	x_f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-2,9} \text{ mol.L}^{-1} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité finale d'ions hydronium est alors :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$$

soit :

$$x_f = 10^{-\text{pH}} \cdot V$$

La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que :

$$n(\text{HCOOH})_0 - x_{\text{max}} = 0$$

Comme $n(\text{HCOOH})_0 = C.V$, alors :

$$x_{\text{max}} = C.V.$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot V}{C.V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 0,126$$

Le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à l'unité : la réaction acide-base (5) est limitée. L'acide méthanoïque HCOOH est aussi un acide faible.

IV-4-a Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (**fig.4**).

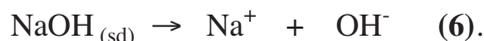
1. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.
2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction d'hydroxyde de sodium avec l'eau. L'hydroxyde de sodium est-elle une base forte ou une base faible?



Figure 4. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

IV-4-b Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



En négligeant les ions hydroxyde provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux provenant de la dissociation de la soude et pour un volume V de la solution, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{NaOH}_{(sd)} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Na}^+$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	$n(\text{NaOH})_0$	0	0
intermédiaire	x	$n(\text{NaOH})_0 - x$	x	x
final	x_f	$n(\text{NaOH})_0 - x_f$	x_f	x_f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \quad ; \text{ d'où : } \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La quantité finale d'ions hydroxyde est alors :

$$n(\text{OH}^-)_f = x_f = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} \cdot V$$

La valeur de l'avancement maximal de la réaction est telle que :

$$n(\text{NaOH})_0 - x_{\text{max}} = 0$$

comme $n(\text{NaOH})_0 = C \cdot V$, alors :

$$x_{\text{max}} = C \cdot V.$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{K_e \cdot 10^{\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-14} \times 10^{12}}{10^{-2}} = 1.$$

Il en résulte que tout l'hydroxyde de sodium a réagi avec l'eau : la réaction acide-base (6) est totale. L'hydroxyde de sodium NaOH est une **base forte**.

IV-5-a Activité

Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire C égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (fig.5).

1. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système ainsi réalisé.
2. Calculer le taux d'avancement final de la réaction de l'ammoniac avec l'eau. L'ammoniac est-elle une base forte ou une base faible ?



Figure 5. Mesure du pH d'une solution aqueuse d'ammoniac.

IV-5-b Interprétation

L'équation chimique de la réaction acide-base est :



En négligeant les ions hydroxyde provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux issus de l'ionisation de l'ammoniac et pour un volume V de la solution, le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	C.V	excès	0	0
intermédiaire	x	C.V - x	excès	x	x
final	x_f	C.V - x_f	excès	x_f	x_f

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} ; \text{d'où} : [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \cdot 10^{-10,6} \text{ mol.L}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le taux d'avancement final de la réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{K_e \cdot 10^{\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{10,6}}{10^{-2}} = 10^{-1,4} = 4 \cdot 10^{-2}.$$

Le taux d'avancement final de la réaction est inférieur à l'unité : la réaction acide-base (7) est limitée. L'ammoniac NH_3 est une **base faible**.

Remarque

Le développement précédent nous a permis de classer les acides et les bases en forts et faibles. Pour comparer les forces relatives de deux acides Acide₁ et Acide₂ ou de deux bases Base₁ et Base₂ on peut utiliser la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction acide-base mettant en jeu les deux couples Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂ :



La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{[\text{Acide}_2][\text{Base}_1]}{[\text{Acide}_1][\text{Base}_2]} = K \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

- Si K est supérieur à 1, l'Acide₁ est plus fort que l'Acide₂.
- Si K est inférieur à 1, l'Acide₂ est plus fort que l'Acide₁.
- Si K est égal à 1, l'Acide₁ et l'Acide₂ sont de forces équivalentes.

IV-2 Classification des acides et des bases

IV-2-1 Choix d'un couple de référence

IV-2-1-a Activité

La mesure du pH d'une solution aqueuse (S_1) d'acide méthanoïque de concentration molaire $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution aqueuse (S_2) d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution (S_3) d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donnent les valeurs : $\text{pH}(S_1) = 2,4$, $\text{pH}(S_2) = 3,9$ et $\text{pH}(S_3) = 3$.

1. Calculer le taux d'avancement final de la réaction de chacun des deux acides avec l'eau.
2. Lequel des deux acides, est celui qui a subi l'ionisation la plus importante ?
3. Peut-on se prononcer quant à la force de chacun des deux acides ?

IV-2-1-b Interprétation

Pour une concentration molaire $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de l'acide méthanoïque, le taux d'avancement final de sa réaction d'ionisation dans l'eau est tel que :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}(S_1)}}{C_1} = \frac{10^{-2,4}}{10^{-1}} = 0,04.$$

Pour une concentration molaire $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de l'acide éthanoïque, le taux d'avancement final de sa réaction d'ionisation dans l'eau est tel que :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}(S_2)}}{C_2} = \frac{10^{-3,9}}{10^{-3}} = 0,126.$$

Pour une concentration molaire $C_3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de l'acide éthanoïque, le taux d'avancement final de sa réaction d'ionisation dans l'eau est tel que :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{10^{-\text{pH}(S_3)}}{C_3} = \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,02.$$

Le calcul précédent du taux d'avancement final montre que τ_f dépend de la concentration initiale de l'acide. En conséquence, on ne peut pas comparer les forces (mesurées par la tendance qu'a chacun des acides à céder un ion hydrogène H^+ à l'eau) des deux acides faibles d'après la valeur de τ_f si les concentrations initiales ne sont pas les mêmes.

Pour comparer tous les acides connus entre eux, on adopte la comparaison de chacun à un même **acide de référence**. On convient de choisir l'ion hydronium H_3O^+ (acide conjugué de la base H_2O) comme acide de référence. Le couple acide/base de référence est donc $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

IV-2-2 Constante d'acidité d'un couple acide/base

IV-2-2-a Définition de la constante d'acidité

Pour un couple acide/base $\text{Acide}_i/\text{Base}_i$, la réaction acide-base à considérer est :



La constante d'équilibre relative à cette réaction est nommée constante d'acidité du couple $\text{Acide}_i/\text{Base}_i$ et elle est notée K_{ai} .

L'application de la loi d'action de masse pour la réaction (8) nous permet d'écrire:

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]} = K_{ai} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

La constante d'acidité K_{ai} ne dépend que de la température.

L'étude expérimentale, permettant la détermination des constantes d'acidité de divers couples acide/base, montre que les ordres de grandeurs obtenus pour ces constantes sont très variés (10^{-3} , 10^{-5} , 10^7 , etc.). Par commodité, on préfère utiliser une notation logarithmique; on définit alors le $\text{p}K_a$ tel que :

$$\text{p}K_a = -\log K_a ;$$

$$\text{relation équivalente à } K_a = 10^{-\text{p}K_a} .$$

Exemples

- a) La constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ à 25°C est $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Le $\text{p}K_a$ de ce couple est : $\text{p}K_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$.
- b) La constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ à 25°C est $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$. Le $\text{p}K_a$ de ce couple est : $\text{p}K_a = -\log 5,6 \cdot 10^{-10} = 9,25$.

IV-2-2-b Valeur des constantes d'acidité de quelques couples acide/base

a) Cas du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

Pour obtenir la constante d'acidité de ce couple, nous devons considérer la réaction acide-base suivante :



qui est de la forme :



et prendre pour la concentration molaire de la Base_i celle de l'eau. L'application de la loi d'action de masse pour la réaction (9) donne :

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Soit donc :

$$\Pi = [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

La concentration molaire de l'eau dans l'eau pure étant égale à :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,35 \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où :

$$55,35 = K_{\text{a}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})}$$

et

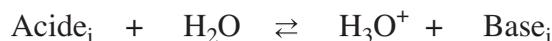
$$\text{p}K_{\text{a}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})} = -1,74.$$

b) Cas du couple H₂O/OH⁻

Pour obtenir la constante d'acidité de ce couple, nous devons considérer la réaction acide-base suivante :



qui est de la forme :



et prendre pour la concentration molaire de la base Base_i celle de l'ion hydroxyde. L'application de la loi d'action de masse pour la réaction (10) donne :

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

Soit donc :

$$\Pi = \frac{K_e}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

$$\Pi = \frac{10^{-14}}{55,35} = K_{\text{ai}} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

$$\text{p}K_{\text{a}(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)} = 15,74.$$

c) Cas des acides forts

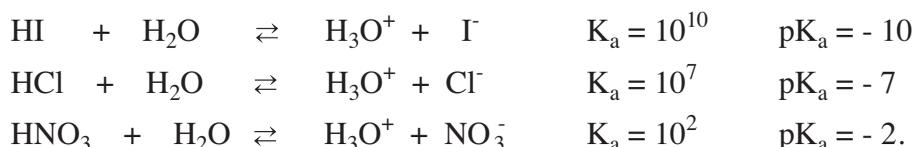
Pour un acide **fort** (Acide₁) la réaction symbolisée par l'équation :



est pratiquement totale. Cela correspond à une constante d'équilibre K_a très élevée.

A l'équilibre chimique, il existe seulement des traces de l'Acide₁, en conséquence la concentration molaire de l'Acide₁ est extrêmement faible. L'Acide₁ est entièrement dissocié en ion hydronium et en Base₁.

Exemples



d) Cas des acides faibles

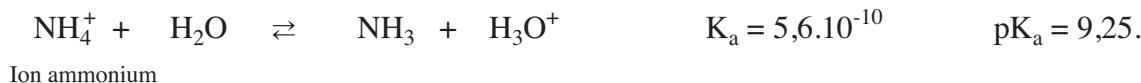
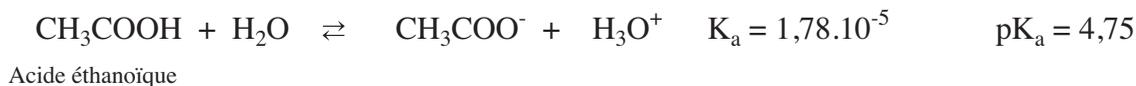
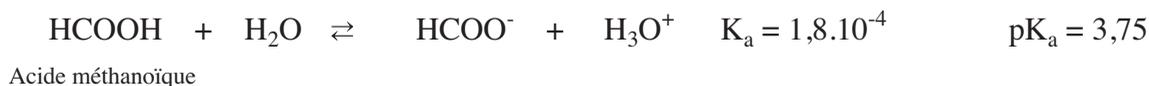
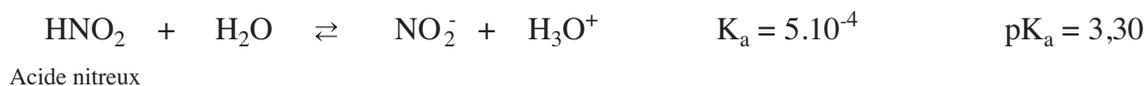
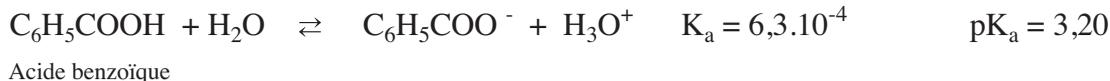
Pour un acide faible (Acide₂), la réaction symbolisée par l'équation :



est limitée.

Cela correspond à une constante d'équilibre K_a de valeur moyenne. L'Acide₂ est faiblement dissocié en ion hydronium et en Base₂.

Exemples



e) Cas des acides inertes (ou indifférents)

Il existe des acides (Acide₃) dont la constante d'acidité est tellement faible que leur réaction avec l'eau est pratiquement nulle. Ce sont des «**acides inertes**». La réaction symbolisée par :



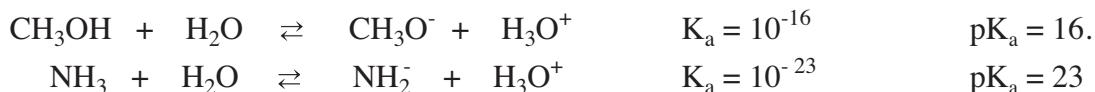
ne se fait pratiquement pas. A l'équilibre chimique la Base₃ existe seulement à l'état de traces.

Si on met la Base₃ en contact avec l'acide H₃O⁺, la réaction symbolisée par :



est pratiquement totale.

Exemples



IV-2-2-c Valeurs des pK_a de quelques couples acide/base

Le tableau donné ci-dessous rassemble les valeurs des pK_a à 25°C correspondant à quelques couples acide/ base, par ordre croissant.

Force de l'acide	Acide	Base conjuguée	K _a	pK _a
Acides forts	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7,00
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	10 ²	-2,00
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	55,35	-1,74
Acides faibles	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,15.10 ⁻²	1,94
	HCO ₂ H	HCO ₂ ⁻	1,80.10 ⁻⁴	3,75
	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,60.10 ⁻¹⁰	9,25
	H ₂ O	OH ⁻	1,80.10 ⁻¹⁶	15,74
Acides inertes	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	1,26.10 ⁻¹⁶	15,90

Pour les couples acide/base AH/A⁻ dont la valeur de K_a est **supérieure à 55,5**, on peut considérer que la réaction entre l'acide AH et l'eau est totale. L'acide AH est un acide fort et sa base conjuguée A⁻ est **inerte**.

Dans le cas où la valeur de K_a est **comprise entre 55,5 et 1,8.10⁻¹⁶**, on peut considérer que la réaction acide-base est limitée. L'acide AH est un acide faible et sa base conjuguée A⁻ est **faible** également.

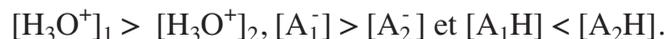
Pour les couples acide/base dont la valeur de K_a est inférieure à 1,8.10⁻¹⁶, l'acide AH est **inerte** et sa base conjuguée est **forte**.

IV-2-2-d Constante d'acidité d'un couple acide/base et force de l'acide correspondant

Pour deux couples acide/base A₁H/A₁⁻ et A₂H/A₂⁻ les constantes d'acidité respectives sont :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{A}_1^-]_{\text{éq}}}{[\text{A}_1\text{H}]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{A}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{A}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$

A concentrations initiales égales, si l'acide A_1H est plus fort que A_2H , la réaction de A_1H avec l'eau sera plus avancée que celle de A_2H . Il en résulte que :



Donc : $K_{a1} > K_{a2}$; ce qui revient à : $pK_{a1} < pK_{a2}$.

La constante d'acidité d'un couple acide/base renseigne sur la tendance plus ou moins grande qu'a l'acide correspondant à céder un ion hydrogène à l'eau.

Un acide est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a est grande et que la valeur de son pK_a est faible.

Un acide fort est un acide plus fort que H_3O^+ .

Un acide inerte est un acide nettement moins fort que H_2O .

Un acide faible est un acide plus fort que H_2O et moins fort que H_3O^+ .

IV-2-3 Constante de basicité d'un couple acide/base

IV-2-3-a Expression de la constante de basicité

On définit la constante de basicité K_b d'un couple acide/base d'une manière similaire à celle de la constante d'acidité. La base de référence est OH^- et le couple acide/base correspondant est H_2O/OH^- .

La réaction à considérer est :



La constante d'équilibre relative à cette équation est nommée constante de basicité et elle est notée K_{bi} .

La forme usuelle de la loi d'action de masse pour la réaction (11) s'exprime par :

$$\Pi = \frac{[OH^-][Acide_i]}{[Base_i]} = K_{bi} \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

On définit également le pK_b tel que :

$$pK_b = -\log K_b, \text{ relation équivalente à } K_b = 10^{-pK_b}.$$

Exemples

a) La constante de basicité du couple $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ à $25^\circ C$ est $K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$. Le pK_b de ce couple est : $pK_b = -\log 5,6 \cdot 10^{-10} = 9,25$.

b) La constante de basicité du couple NH_4^+/NH_3 à $25^\circ C$ est $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Le pK_b de ce couple est : $pK_b = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$.

IV-2-3-b Valeurs des constantes de basicité de quelques couples acide/base

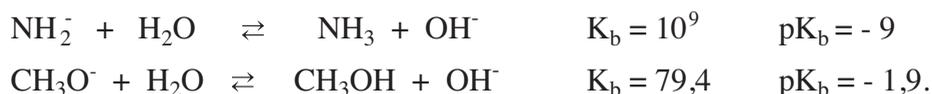
a) Cas des bases fortes

Pour une base **forte** (Base_1) la réaction:



est pratiquement totale. Sa constante d'équilibre K_b est très grande. A l'équilibre chimique il existe seulement des traces de Base_1 , en conséquence la concentration molaire de Base_1 est extrêmement faible. Base_1 est entièrement dissocié en ion hydroxyde et en Acide_1 .

Exemples



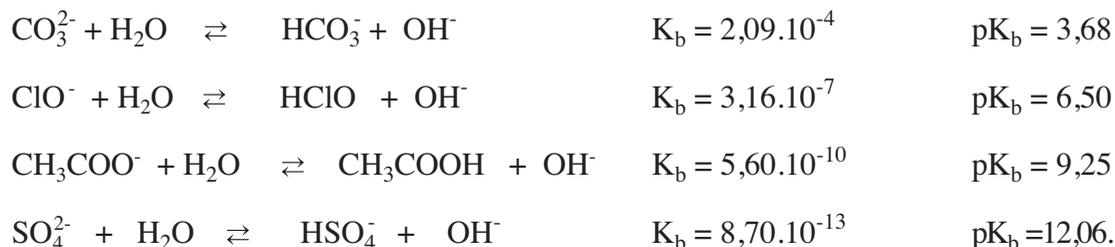
b) Cas des bases faibles

Pour une base **faible** (Base_2), la réaction



est moyennement limitée. Cela correspond à une constante d'équilibre K_b de valeur moyenne. Base_2 est faiblement dissociée en ion hydroxyde et en Acide_1 .

Exemples

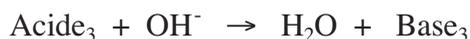


c) Cas des bases inertes

Pour une base **inerte** (Base_3), la réaction:



ne se fait pratiquement pas. A l'équilibre chimique l'acide₃ n'existera qu'à l'état de trace. Si on met de l'acide₃ en contact avec la base OH^- , la réaction inverse :



est pratiquement totale.

Exemples

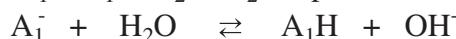


IV-2-3-c Valeurs des $\text{p}K_b$ de quelques couples acide/base

Le tableau donné ci-dessous rassemble les valeurs des $\text{p}K_b$ correspondant à quelques couples acide/ base, par ordre décroissant.

Force de la base	Base	Acide conjuguée	K_b	$\text{p}K_b$
Bases forts	HSO_4^-	H_2SO_4	10^{-18}	18,00
	H_2O	H_3O^+	$1,80 \cdot 10^{-16}$	15,74
Bases faibles	NO_2^-	HNO_2	$2,00 \cdot 10^{-11}$	10,70
	CH_3CO_2^-	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$5,50 \cdot 10^{-10}$	9,25
	ClO^-	HClO	$3,12 \cdot 10^{-8}$	7,50
	OH^-	H_2O	55,35	-1,74
Bases inertes	NH_2^-	NH_3	10^9	-9,00

Pour deux couples acide/base $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ on peut écrire :



et les constantes de basicité respectives sont :

$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-]_{1\text{éq}} [\text{A}_1\text{H}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_1^-]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad K_{b2} = \frac{[\text{OH}^-]_{2\text{éq}} [\text{A}_2\text{H}]_{\text{éq}}}{[\text{A}_2^-]_{\text{éq}}}$$

A concentrations initiales égales, si la base A_1^- est plus forte que la base A_2^- , la réaction de A_1^- avec l'eau sera plus avancée que celle de A_2^- .

Il en résulte que :

$$[\text{OH}^-]_1 > [\text{OH}^-]_2, \quad [\text{A}_1\text{H}] > [\text{A}_2\text{H}] \quad \text{et} \quad [\text{A}_1^-] < [\text{A}_2^-]$$

Donc : $K_{b1} > K_{b2}$;

ce qui revient à : $\text{p}K_{b1} < \text{p}K_{b2}$

La constante de basicité d'un couple acide-base renseigne sur la tendance plus ou moins grande qu'a la base correspondante à fixer un ion hydrogène provenant de l'eau.

Une base est d'autant plus forte que la valeur de la constante de basicité K_b du couple auquel elle appartient est grande et que la valeur de son $\text{p}K_b$ est faible.

Une base forte (sous-entendu dans l'eau) est une base plus forte que OH^- .

Une base inerte est une base nettement moins forte que H_2O .

Une base faible est une base plus forte que H_2O mais moins forte que OH^- .

IV-2-3-d Relation entre les constantes d'acidité et la constante d'équilibre d'une réaction acide-base

A partir des constantes d'acidité ou de basicité il est possible de calculer la valeur de la constante d'équilibre de n'importe quelle réaction acide-base et de comparer les forces relatives de deux acides ou de deux bases.

Pour la réaction acide-base mettant en jeu les deux couples Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂ :



La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{[\text{Acide}_2]_{\text{éq}}[\text{Base}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Acide}_1]_{\text{éq}}[\text{Base}_2]_{\text{éq}}} = K.$$

Multiplions en haut et en bas le quotient par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$; on aboutit à :

$$\frac{[\text{Acide}_2]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Base}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Base}_2]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Acide}_1]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{Acide}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Base}_2]_{\text{éq}}} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Base}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Acide}_1]_{\text{éq}}} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = K$$

Remarque

Dans le cas où l'un des deux couples acide /base est le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, il intervient dans l'expression de K, K_e et non pas K_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

V-RELATION ENTRE LA FORCE D'UN ACIDE ET CELLE DE SA BASE CONJUGUEE

V-1 Relation entre les constantes d'acidité et de basicité d'un couple acide/base

Reprenons les équations chimiques (8) et (11) faisant intervenir le couple acide/base Acide_i/Base_i et les couples de l'eau.



La fonction usuelle des concentrations Π_a pour la réaction (8) est de la forme :

$$\Pi_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]}.$$



La fonction usuelle des concentrations Π_b pour la réaction (11) est de la forme :

$$\Pi_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{Acide}_i]}{[\text{Base}_i]}.$$

Effectuons le produit Π_a·Π_b.

$$\Pi_a \cdot \Pi_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]} \cdot \frac{[\text{OH}^-][\text{Acide}_i]}{[\text{Base}_i]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \Pi_c.$$

Π_c est la fonction usuelle des concentrations pour la réaction



La relation $\Pi_a \cdot \Pi_b = \Pi_e$ est toujours valable; donc elle est valable aussi à l'équilibre dynamique. Cela nous donne la relation :

$$K_a \cdot K_b = K_e \quad \text{et} \quad pK_a + pK_b = pK_e.$$

A 25°C, $K_e = 10^{-14}$; donc :

$$pK_a + pK_b = 14 \quad \text{à} \quad 25^\circ\text{C}.$$

Remarques

1. Les relations trouvées découlent du fait que la somme des réactions (8) et (11) donne la réaction (10).
2. D'une façon générale lorsqu'on fait la somme de deux équations chimiques (1) et (2) pour obtenir une équation chimique (3), on a les relations $\Pi_3 = \Pi_1 \cdot \Pi_2$ et $K_3 = K_1 \cdot K_2$.

V-2 Relation entre la classification des acides et celle de leurs bases conjuguées

Comme $pK_a + pK_b = 14$ à 25°C, pour un couple acide/base donné, plus la constante d'acidité K_a est grande plus la constante de basicité K_b est petite :

- Un acide fort est conjugué à une base inerte. Exemples : HCl/Cl^- , HI/I^- ;
- Un acide inerte est conjugué à une base forte. Exemples $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$;
- Un acide faible est conjugué à une base faible. Exemples: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Force de l'acide	Acide	Base conjuguée	K_a	pK_a	pK_b	Force de la base
ACIDES FORTS	HCl	Cl^-	10^7	-7	21	BASES INERTES
	H_2SO_4	HSO_4^-	10^4	-4	18	
	HNO_3	NO_3^-	10^2	-2	16	
	H_3O^+	H_2O	55,35	-1,74	15,74	
ACIDES FAIBLES	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94	12,06	BASES FAIBLES
	HNO_2	NO_2^-	$5,00 \cdot 10^{-4}$	3,30	10,70	
	HCO_2H	HCO_2^-	$1,80 \cdot 10^{-4}$	3,75	10,25	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	$1,80 \cdot 10^{-5}$	4,75	9,25	
	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	HCO_3^-	$4,47 \cdot 10^{-7}$	6,35	7,65	
	HClO	ClO^-	$3,20 \cdot 10^{-8}$	7,50	6,50	
	NH_4^+	NH_3	$5,60 \cdot 10^{-10}$	9,25	4,75	
	H_2O	OH^-	$1,80 \cdot 10^{-16}$	15,74	-1,74	
ACIDES INERTES	CH_3OH	CH_3O^-	$1,26 \cdot 10^{-16}$	15,90	-1,90	BASES FORTES
	NH_3	NH_2^-	10^{-23}	23	-9	

La force d'un acide AH et celle de sa base conjuguée, sont liées et varient en sens inverse. La connaissance de la constante K_a entraîne celle de K_b et inversement. La constante K_a ou le pK_a suffit pour caractériser la force d'un couple acide / base.

FICHE EXPERIMENTALE

I-OBJECTIF

Déterminer expérimentalement la constante d'acidité et la constante de basicité d'un couple acide/base.

II-PREMIERE EXPERIENCE A REALISER

Dans chacun des béchers de capacité 100 mL, numérotés de 1 à 5, introduire 40 mL de solution d'acide éthanoïque de concentration C consignée dans le tableau ci-contre :

Bécher N°	1	2	3	4	5
C (mol.L ⁻¹)	10 ⁻²	5.10 ⁻³	10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
pH					
Taux final					
K					

III-PREMIER TRAVAIL A EFFECTUER

1. Mesurer le pH de chacun des mélanges et compléter la troisième ligne du tableau.
2. Montrer qu'on peut négliger les ions hydronium H₃O⁺ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux formés par la réaction de l'acide avec l'eau.
3. Ecrire l'équation de la réaction chimique ayant lieu entre l'acide éthanoïque et l'eau.
4. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique contenu dans l'un des béchers.
5. Exprimer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide avec l'eau en fonction de la concentration de l'acide dans l'une des solutions et de son pH. Compléter la quatrième ligne du tableau.
6. Montrer qu'on peut confondre la quantité de matière de l'acide à l'équilibre chimique avec sa quantité initiale.
7. Chercher la relation entre le pH, la concentration C et la constante d'acidité K_a relative à la réaction chimique entre l'acide éthanoïque et l'eau. Calculer et remplir la cinquième ligne du tableau. Le résultat est-il prévisible ?

IV-DEUXIEME EXPERIENCE A REALISER

Dans chacun des béchers de capacité 100 mL, numérotés de 1 à 5, introduire 40 mL de solution d'éthanoate de sodium de concentration C' consignée dans le tableau ci-contre :

Bécher N°	1	2	3	4	5
C' (mol.L ⁻¹)	10 ⁻²	5.10 ⁻³	10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
pH					
Taux final					
K _b					

V-DEUXIEME TRAVAIL A EFFECTUER

1. Mesurer le pH de chacun des mélanges et compléter la troisième ligne du tableau.
2. Montrer qu'on peut négliger les ions hydroxyde OH⁻ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant ceux formés par la réaction de la base CH₃COO⁻ avec l'eau.
3. Ecrire l'équation de la réaction chimique ayant lieu entre les ions éthanoate et l'eau.
4. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique contenu dans l'un des béchers.
5. Compléter la quatrième ligne du tableau.
6. Montrer qu'on peut confondre la quantité des ions éthanoate à l'équilibre chimique avec sa quantité initiale.
7. Chercher la relation entre le pH, la concentration C', le pK_e et la constante de basicité K_b relative à la réaction chimique entre les ions éthanoate et l'eau. Remplir la cinquième ligne du tableau.
8. Calculer le produit K_a.K_b. Conclure.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On considère les couples $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ dont les pK_a sont respectivement égaux à $\text{pK}_{a1} = 3,8$ et $\text{pK}_{a2} = 10,8$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction acide-base qui met en jeu ces deux couples en plaçant l'entité $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ à gauche.
2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
3. Comparer la force des acides d'après la valeur des constantes d'acidité.
4. Comparer la force des bases d'après la valeur des constantes de basicité.
5. Quelle réaction se produit spontanément dans les systèmes S_1 et S_2 dont la composition est la suivante :

(S_1) : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{HCO}_2^-] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = [\text{HCO}_2\text{H}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

(S_2) : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [\text{HCO}_2^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_2\text{H}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Conclure.

Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> ♦ A l'équilibre dynamique, on a : $\Pi = K$. ♦ Ecrire l'équation chimique qui permet de définir la constante d'acidité d'un couple acide/base. ♦ Appliquer la loi d'action de masse à cette réaction. 	<p>1. L'équation chimique de la réaction acide-base est :</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{HCO}_2^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCO}_2\text{H}.$ <p>2. L'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction est :</p> $\Pi = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HCO}_2^-]} = K, \text{ à l'équilibre dynamique.}$ <p>En multipliant le numérateur et le dénominateur de la fonction des concentrations Π par $[\text{H}_3\text{O}^+]$ on obtient :</p> $\Pi = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HCO}_2\text{H}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = K, \text{ à l'équilibre dynamique.}$ <p>D'autre part considérons les équations chimiques (1) et (2) qui permettent de définir les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} :</p> $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (1)$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (2)$ <p>En appliquant la loi d'action de masse pour ces réactions, on a :</p> $\Pi_1 = \frac{[\text{HCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} = K_{a1} \text{ à l'équilibre dynamique.}$ $\Pi_2 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = K_{a2} \text{ à l'équilibre dynamique.}$

♦ Utiliser les conditions d'évolution pour prévoir quelle réaction est possible spontanément.

En comparant les expressions des fonctions Π , Π_1 et Π_2 on peut écrire :

$$\Pi = \frac{\Pi_2}{\Pi_1} .$$

A l'équilibre dynamique on a également :

$$K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} .$$

Application numérique : $K = \frac{10^{-10,8}}{10^{-3,8}} = 10^{-7}$.

3. $pK_{a1} < pK_{a2}$ en conséquence $K_{a1} > K_{a2}$: l'acide méthanoïque HCO_2H est plus fort que l'acide éthylammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

4. $pK_a + pK_b = pK_e$ on en déduit :

$$pK_{b1} = pK_e - pK_{a1} = 14 - 3,8 = 10,2.$$

$$pK_{b2} = pK_e - pK_{a2} = 14 - 10,8 = 2,2.$$

$$pK_{b1} > pK_{b2} \text{ en conséquence } K_{b2} > K_{b1} :$$

l'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ est une base plus forte que l'ion méthanoate HCO_2^- .

5. Calculons la valeur de la fonction des concentrations Π dans chaque cas.

Systeme S_1 :

$$\Pi = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HCO}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HCO}_2^-]}$$

$$\Pi_1 = \frac{0,01 \times 0,01}{0,001 \times 0,001} = 100$$

$\Pi_1 > K$: La réaction inverse est possible spontanément. Elle est presque totale car la valeur de la constante d'équilibre pour cette réaction est très grande ($K = 10^{-7}$).

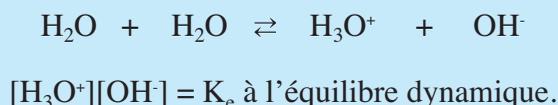
Systeme S_2 :

$$\Pi_2 = \frac{0 \times 0,1}{0,1 \times 0,1} = 0.$$

$\Pi_2 < K$: La réaction directe est possible spontanément. Elle est si limitée ($K = 10^{-7}$) qu'elle sera difficilement décelable.

L'ESSENTIEL DU COURS

- Le **produit ionique de l'eau**, noté K_e , est la constante d'équilibre associée à l'équation chimique :



- Pour une réaction acide-base mettant en jeu les deux couples : Acide₁/Base₁ et Acide₂/Base₂



la loi d'action de masse s'écrit :

$$\Pi = \frac{[\text{Acide}_2][\text{Base}_1]}{[\text{Acide}_1][\text{Base}_2]} = K \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

- Pour comparer la force des acides, on utilise comme couple de référence le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

La réaction acide-base à considérer est :



- La constante d'équilibre relative à cette réaction est nommée constante d'acidité du couple Acide_i/Base_i et elle est notée K_{ai} .

Un acide est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a est grande et que la valeur de son $\text{p}K_a$ est faible.

- On définit la constante de basicité K_b d'un couple acide/base en choisissant une base de référence : OH^- (le couple acide-base de référence est $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$).

La réaction à considérer est :



- La constante d'équilibre de cette réaction est nommée constante de basicité et elle est notée K_{bi} .

- Entre la constante K_a et la constante K_b d'un couple acide-base, on a la relation :

$$K_a K_b = K_e \quad \text{soit} \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e.$$

Plus la constante d'acidité K_a est grande plus la constante de basicité K_b est petite :

- Un **acide fort** est conjugué à une **base inerte**;
- Un **acide faible** est conjugué à une **base faible**;
- Un **acide inerte** est conjugué à une **base forte**.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LES SOURCES HYDROTHERMALES

Les sources hydrothermales nommées aussi "fumeurs noirs", nombreuses sur la dorsale de l'Est du Pacifique, rejettent des solutions, de pH voisin de 3, riches en sulfure d'hydrogène H_2S . Ces solutions sont le siège de l'équilibre symbolisé par l'équation suivante :



La circulation hydrothermale prend naissance dans le réseau de fissures et de crevasses qui se développe au cours du refroidissement du magma. De l'eau s'infiltré alors par les fissures du plancher océanique et, au contact de la lave en fusion elle s'échauffe et se charge en sels métalliques qui précipitent dans l'eau froide des grands fonds. C'est ce qui donne aux panaches des sources hydrothermales leur couleur noire.

Lorsqu'il ne subit pas de dilution, le fluide émis est chaud (350°C), anoxique, acide (pH voisin de 3), et de salinité variable. Il est très riche en composés sulfurés (sulfure d'hydrogène en particulier), en méthane, en gaz carbonique, en hélium, en hydrogène, et en de nombreuses espèces peu présentes dans l'eau de mer (Li, Mn, Fe, Ba, Cu, Zn, Pb, SiO_2). Il ne contient que très peu de sulfates, de nitrates, de phosphates et de magnésium. En fait, sa composition varie en fonction des roches traversées.

Lorsque le fluide est émis sans dilution préalable, les sulfures polymétalliques précipitent pour former des édifices hydrothermaux lors du mélange avec l'eau de mer. Des cheminées se forment et peuvent dépasser 30 m de hauteur. L'eau qui jaillit sous pression est limpide, mais se colore avec les précipités de sulfures métalliques.



Questions

1. Préciser les couples acide / base mis en jeu au cours de la réaction du sulfure d'hydrogène avec l'eau.
2. Appliquer la loi d'action de masse à cette réaction.
3. Dans quelles conditions précipitent les sulfures métalliques ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. Pour comparer la force des acides, on utilise comme couple de référence :
 - a) $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$;
 - b) $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$;
 - c) $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$.
2. L'acide conjugué d'une base faible est :
 - a) faible;
 - b) fort;
 - c) inerte.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. L'équation chimique : $\text{Zn}_{(sd)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, correspond à une réaction acide-base.
2. La constante de basicité d'un couple acide/base renseigne sur la tendance plus ou moins grande qu'a la base correspondante à fixer un ion hydrogène à l'eau.
3. L'expression de la loi d'action de masse pour la réaction d'ionisation propre de l'eau est : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$ à l'équilibre dynamique.
4. Un acide faible est un acide moins fort que H_2O et moins fort que H_3O^+ .
5. Dans le cas où la valeur du pK_a est comprise entre -1,74 et 15,74, on peut considérer que l'acide est faible.
6. La force d'un acide AH et celle de sa base conjuguée, sont liées et varient en sens inverse.
7. L'acide le plus fort qui peut exister dans l'eau est H_3O^+ et la base la plus forte qui peut exister dans l'eau est OH^- .

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Les ions phosphate PO_4^{3-} réagissent avec l'acide sulfureux H_2SO_3 selon la réaction symbolisée par l'équation chimique :



1. Montrer que cette réaction est une réaction acide-base.
2. Donner le symbole et l'équation formelle de chacun des couples acide/base mis en jeu.
3. Appliquer la loi d'action de masse à cette équation.

Exercice n°2

1. Ecrire les équations des réactions de l'eau avec les bases CN^- ; NO_2^- et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.
2. Donner l'expression usuelle de la loi d'action de masse pour chaque équation écrite.

Exercice n°3

Le pK_a de l'acide cyanhydrique HCN est égal à 9,30 et celui de l'acide fluorhydrique HF est égal à 3,45. Laquelle des bases CN^- ou F^- est la plus forte ?

Exercice n°4

Le tableau ci-dessous indique les pK_a de quelques couples acide/base à 25°C.

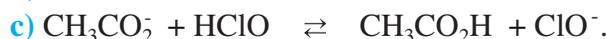
1. Calculer la constante de basicité relative à chaque couple acide/base.
2. Classifier les acides par ordre de force décroissante et les bases conjuguées par ordre de force croissante. Commenter.

Couple acide-base	pK_a
$\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$	3,75
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	9,25
$\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	1,94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10,8

Exercice n°5

On donne à 25°C le pK_a des couples acide/base suivant :

1. Calculer les constantes d'équilibre des équations chimiques suivantes :



2. Comparer, dans chaque cas, la force des acides et la force des bases mises en jeu. Commenter.

Couple acide-base	pK_a
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4,75
$\text{HClO} / \text{ClO}^-$	7,5
HCl / Cl^-	-7
HF / F^-	3,2

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

On considère les couples acide/base suivants:



1. Ecrire l'équation de la réaction acide-base mettant en jeu ces deux couples avec HSO_4^- écrit à gauche.
2. Comparer la force des acides et la force des bases.
3. Quelle réaction se produit spontanément dans les systèmes (S_1) et (S_2) dont la composition est la suivante:
 - a) Système (S_1) :
 $[\text{HSO}_4^-] = [\text{HCO}_2\text{H}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_2^-] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - b) Système (S_2) :
 $[\text{HSO}_4^-] = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCO}_2\text{H}] = 5.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCO}_2^-] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°7

On dissout 448 mL de gaz ammoniac (volume mesuré dans les conditions normales de température et de pression) dans 200 mL d'eau.

On obtient une solution de pH égal à 11,1.

1.
 - a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système précédent.
 - b) Calculer le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation de l'ammoniac dans l'eau.
 - c) Peut-on considérer que l'ammoniac est faiblement ionisé dans l'eau ?
 - d) Calculer le $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.
2. La réaction d'ionisation de l'ammoniac avec l'eau est exothermique. Le pH de la solution varie-t-il:
 - a) lorsqu'on ajoute une faible quantité d'eau ?
 - b) lorsqu'on diminue la température ?Si oui dans quel sens (justifier la réponse sans calcul).

Exercice n°8

Les mesures sont effectuées à 25°C température pour laquelle on a :

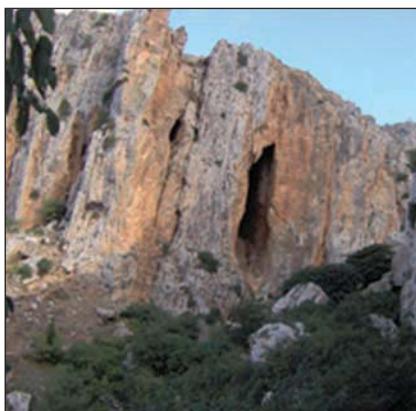
$$\text{p}K_e = 14 \quad \text{et} \quad \text{p}K_b(\text{HF}/\text{F}^-) = 10,8.$$

1. A un volume V d'une solution aqueuse (S_1) de fluorure d'hydrogène HF, on ajoute un même volume d'une solution aqueuse (S_2) de méthylamine CH_3NH_2 .
La constante d'équilibre relative à l'équation chimique qui symbolise la réaction qui a eu lieu est $K = 3,16.10^7$.
 - a) Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu. Cette réaction est-elle pratiquement totale ou limitée?
 - b) Comparer la force de l'acide fluorhydrique à celle de l'ion méthylammonium .
 - c) Calculer le $\text{p}K_a$ du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2$.

2. La solution aqueuse (S₂) de méthylamine CH₃NH₂ a pour concentration C₂ = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹.
- Calculer le pK_a du couple H₂O/OH⁻.
 - Exprimer et calculer la constante d'équilibre de la réaction de méthylamine avec l'eau. Dire si le méthylamine est une base faible ou forte dans l'eau ?
 - La mesure du pH de cette solution donne 11,4. Cette mesure confirme-t-elle le résultat précédent ?

Exercice n°9

Les pluies acides provoquent le dépérissement des arbres de certaines forêts, l'acidification des lacs et leur mort biologique ainsi que la corrosion des monuments en pierre et des constructions métalliques.



Montagne rocheuse du haut Tell Tunisien corrodée.



Les feuilles du palmier corrodées par les pluies acides.

Même non polluée, une pluie est acide et son pH est voisin de 5,6. Ceci s'explique par la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau de pluie selon l'équation :



Les deux principaux polluants acides des pluies sont l'acide nitrique HNO₃ et l'acide sulfurique H₂SO₄. Or les rejets directs de ces deux substances dans l'atmosphère sont très faibles et ne peuvent en aucun cas justifier les ordres de grandeur des acidités citées ci-dessus.

L'acide sulfurique résulte de la dissolution dans l'eau du trioxyde de soufre SO₃ (réaction 2) provenant de la combustion du charbon et des fiouls contenant du soufre S et l'acide nitrique résulte de la dissolution dans l'eau du dioxyde d'azote NO₂ (réaction 3) provenant de la réaction du diazote N₂ avec l'oxygène de l'air et se produisant dans les moteurs des véhicules à haute température.



- Relever du texte les effets indésirables des pluies acides.
- Les réactions (1), (2) et (3) sont-elles des réactions acide-base? Si oui préciser les couples acide/base mis en jeu.
- En se référant au tableau des constantes d'acidité :
 - dire si l'acide nitrique et l'acide sulfurique sont des acides faibles ou des acides forts ;
 - exprimer la constante d'acidité du couple dioxyde de carbone dissous dans l'eau / ion hydrogénocarbonate.
- La mesure du pH d'une eau de pluie polluée donne 4,2. Calculer le volume de dioxyde de carbone dissous par litre d'eau dans les conditions où le volume molaire des gaz est égal à 24 L.mol⁻¹.