

Transformation acido-basique en solution aqueuse

Cadre de référence de la leçon

- CH2.3.1** Écrire l'équation de l'autoprotolyse de l'eau et connaître l'expression du produit ionique de l'eau K_e .
- CH2.3.2** Connaître et exploiter les relations $pK_e = -\log K_e$ et $pH + pOH = pK_e$.
- CH2.3.3** Déterminer le caractère acide, basique ou neutre d'une solution aqueuse.
- CH2.3.4** Comparer le comportement des acides, ou celui des bases, en solution aqueuse à partir du taux d'avancement final.
- CH2.3.5** Donner l'expression de la constante d'acidité K_A d'un couple acide/base et connaître pK_A .
- CH2.3.6** Déterminer la constante d'acidité d'un couple à partir de mesures expérimentales.
- CH2.3.7** Déterminer la constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique à partir des constantes d'acidité des couples mis en jeu.
- CH2.3.8** Établir et exploiter la relation $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ et le diagramme de prédominance.
- CH2.3.9** Exploiter un diagramme de distribution des espèces acide et basique d'un couple.
- CH2.3.10** Écrire l'équation de réaction de dosage (en utilisant une seule flèche).
- CH2.3.11** Connaître le montage expérimental d'un dosage acido-basique.
- CH2.3.12** Exploiter la courbe ou les résultats du dosage.
- CH2.3.13** Repérer et exploiter le point d'équivalence.
- CH2.3.14** Justifier le choix de l'indicateur coloré adéquat pour repérer l'équivalence.

Travaux pratiques

- TP-CH5** Dosage par mesure de pH.

Compétence ciblée

- CC6** Transformations non totales d'un système chimique. Utiliser le taux d'avancement final pour distinguer la transformation totale des transformations non totales, et déterminer la composition de l'état final d'un système chimique en utilisant la constante d'équilibre dans différents cas.

1

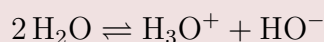
Le produit ionique de l'eau

Cadre de référence : CH2.3.1, CH2.3.2

1) Autoprotolyse de l'eau

Cadre de référence : CH2.3.1

L'**autoprotolyse de l'eau** est une réaction acido-basique entre l'acide H_2O et la base H_2O . Les deux couples mis en jeu sont : H_3O^+/H_2O et H_2O/HO^- .



2) Produit ionique de l'eau

Cadre de référence : CH2.3.1, CH2.3.2

Le **produit ionique de l'eau** K_e est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] \quad \text{à } 25^\circ\text{C} : K_e = 10^{-14}$$

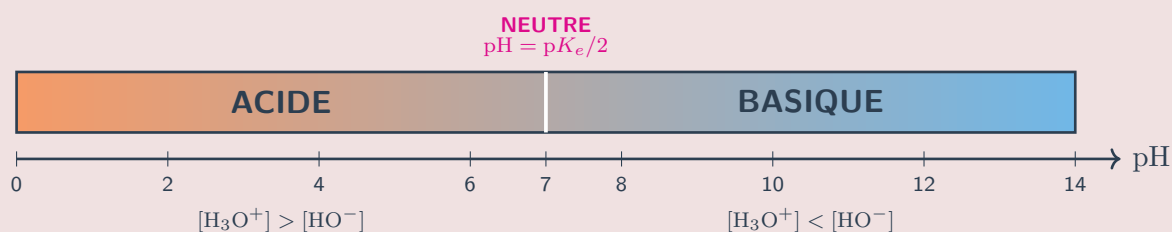
On utilise souvent le $\text{p}K_e$:

$$\text{p}K_e = -\log K_e \iff K_e = 10^{-\text{p}K_e} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} : \text{p}K_e = 14$$

3) Solution neutre, acide ou basique

Cadre de référence : CH2.3.3, CH2.3.4

- Solution **neutre** : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] \iff \text{pH} = \frac{\text{p}K_e}{2}$ (à 25°C : $\text{pH} = 7$)
- Solution **acide** : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-] \iff \text{pH} < \frac{\text{p}K_e}{2}$ (à 25°C : $\text{pH} < 7$)
- Solution **basique** : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-] \iff \text{pH} > \frac{\text{p}K_e}{2}$ (à 25°C : $\text{pH} > 7$)



Relations utiles :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \iff [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad ; \quad [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$$

2

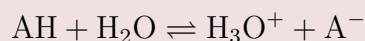
La constante d'acidité K_A d'un couple acide/base

Cadre de référence : CH2.3.5, CH2.3.6

1) Définition

Cadre de référence : CH2.3.5

L'acide AH réagit avec l'eau selon l'équation :



La **constante d'acidité** K_A est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau.

Pour le couple AH/A^- :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{p}K_A = -\log K_A \iff K_A = 10^{-\text{p}K_A}$$

Remarque : plus K_A est grand (donc plus $\text{p}K_A$ est petit), plus l'acide est **fort**.

3

Relation entre pK_A et pH

Cadre de référence : CH2.3.5, CH2.3.8

Démonstration : pour tout couple AH/A^- ,

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$$

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

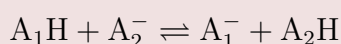
$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

4

Constante d'équilibre associée à une réaction acido-basique

Cadre de référence : CH2.3.7

Soit la réaction entre l'acide A_1H du couple A_1H/A_1^- et la base A_2^- du couple A_2H/A_2^- :



$$K = \frac{[A_1^-] \cdot [A_2H]}{[A_1H] \cdot [A_2^-]} \iff K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{pK_{A_2} - pK_{A_1}}$$

Remarque : une transformation chimique peut être considérée comme **totale** si $K > 10^4$.

5

Comparaison du comportement des acides et des bases

Cadre de référence : CH2.3.3, CH2.3.4

1) Comportement des acides en solution

Cadre de référence : CH2.3.3, CH2.3.4

Pour une **même concentration**, un acide A_1 est plus fort qu'un acide A_2 si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand : $\tau_1 > \tau_2$.

$$\tau = \frac{10^{-pH}}{C}$$

2) Comportement des bases en solution

Cadre de référence : CH2.3.3, CH2.3.4

Pour une **même concentration**, une base B_1 est plus forte qu'une base B_2 si le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand : $\tau_1 > \tau_2$.

$$\tau = \frac{10^{pH - pK_e}}{C}$$

6

Diagrammes de prédominance et de distribution

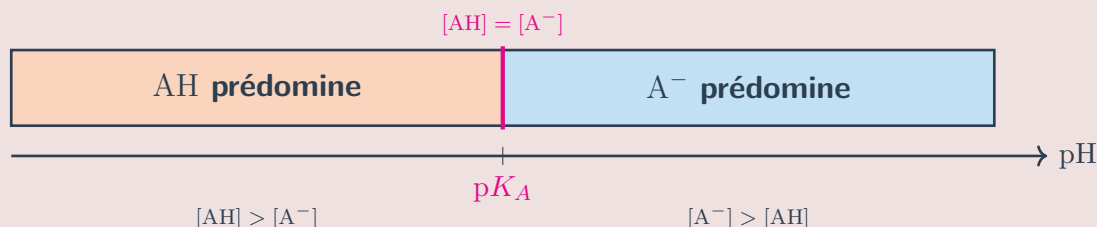
Cadre de référence : CH2.3.8, CH2.3.9

1) Diagramme de prédominance

Cadre de référence : CH2.3.8

Pour un couple AH/A^- en solution aqueuse : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

- Si $\text{pH} = \text{p}K_A \iff [\text{A}^-] = [\text{AH}]$: **pas de prédominance** ;
- Si $\text{pH} < \text{p}K_A \iff [\text{A}^-] < [\text{AH}]$: **prédominance de l'acide AH** ;
- Si $\text{pH} > \text{p}K_A \iff [\text{A}^-] > [\text{AH}]$: **prédominance de la base A^-** .

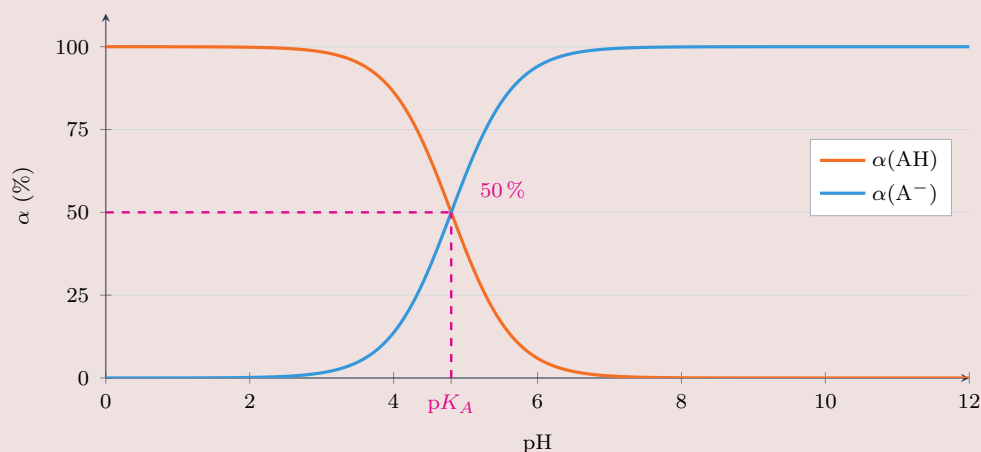


2) Diagramme de distribution

Cadre de référence : CH2.3.9

On considère une solution aqueuse contenant un acide AH et sa base conjuguée A^- . Le **diagramme de distribution** donne le pourcentage de chaque espèce en fonction du pH :

- $\alpha(\text{AH})$: pourcentage de l'acide AH dans la solution ;
- $\alpha(\text{A}^-)$: pourcentage de la base A^- dans la solution ;
- $\alpha(\text{AH}) + \alpha(\text{A}^-) = 100\%$.



Lecture : les deux courbes se croisent à $\text{pH} = \text{p}K_A$, où $\alpha(\text{AH}) = \alpha(\text{A}^-) = 50\%$.

7

Les indicateurs colorés

Cadre de référence : CH2.3.8, CH2.3.9

1) Définition

Cadre de référence : CH2.3.14

Un **indicateur coloré** est un couple acide/base noté HIn/In^- dont la forme acide et la forme basique ont des **couleurs différentes**.

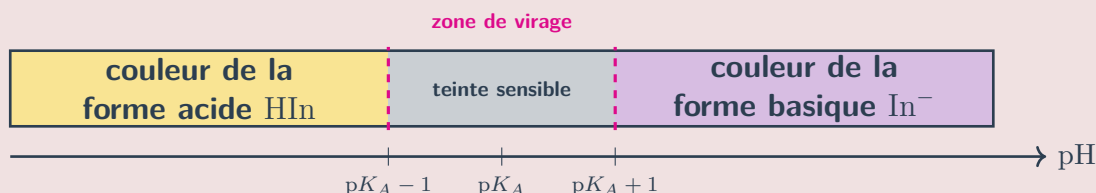
2) Zone de virage

Cadre de référence : CH2.3.14

La zone

$$\text{p}K_A - 1 < \text{pH} < \text{p}K_A + 1$$

est appelée **zone de virage** de l'indicateur coloré.



Remarque : l'indicateur coloré convenable pour réaliser un titrage colorimétrique est celui dont la **zone de virage** contient la valeur du pH à l'équivalence.

Quelques indicateurs colorés usuels

Indicateur	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Phénolphthaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose

8

Dosage acido-basique

Cadre de référence : CH2.3.10 à CH2.3.14 — TP-CH5

1) Définition

Cadre de référence : CH2.3.10, CH2.3.11

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa **concentration molaire** dans la solution.

La réaction de dosage doit être **rapide**, **totale** et **unique**.

2) Dosage par mesure du pH

Cadre de référence : CH2.3.11, CH2.3.12

Considérons l'équation de la réaction de dosage : $A + B \longrightarrow C + D$

— A est le réactif **titré**, de concentration C_A et de volume V_A ;

— B est le réactif **titrant**, de concentration C_B .

Au cours du dosage, on mesure le pH pour chaque valeur du volume V_B ajouté, puis on trace la courbe $\text{pH} = f(V_B)$.

À l'équivalence :

$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

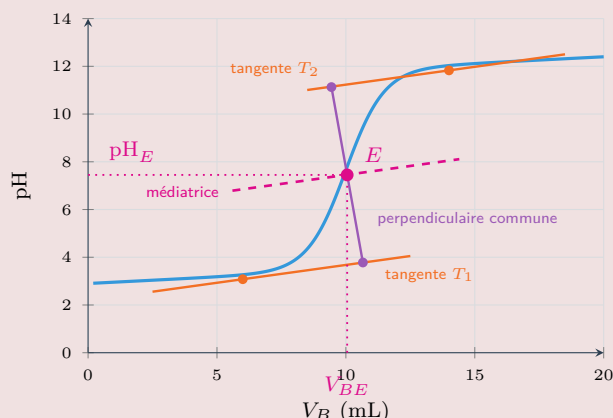
3) Détermination de (pH_E, V_{BE})

Cadre de référence : CH2.3.12, CH2.3.13

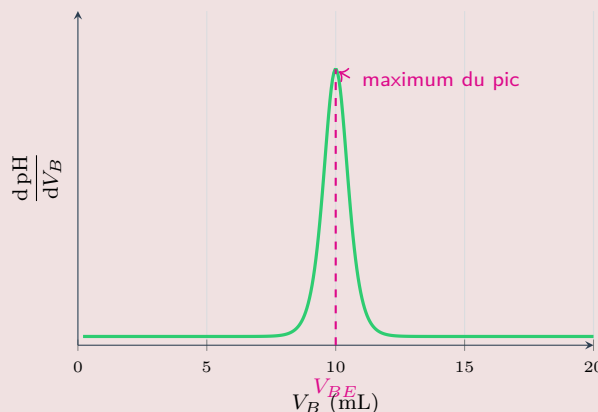
a) Méthode des tangentes. Les deux droites doivent être de **véritables tangentes** à la courbe — chacune ne la touche qu'en un seul point — et non des cordes. On les choisit **parallèles entre elles**, de part et d'autre du saut de pH. On trace ensuite la **perpendiculaire commune** à ces deux droites, puis la **médiatrice** du segment ainsi découpé : cette médiatrice, parallèle aux deux tangentes, coupe la courbe au point d'équivalence E , dont on lit l'abscisse V_{BE} et l'ordonnée pH_E .

b) Méthode de la courbe dérivée. La courbe $\frac{d\text{pH}}{dV_B} = f(V_B)$ présente un **maximum** aigu pour $V_B = V_{BE}$. C'est la méthode la plus précise, et celle qu'exploitent les logiciels d'acquisition.

a) Méthode des tangentes



b) Courbe dérivée



4) Taux d'avancement d'une réaction de titrage (exemple)

Cadre de référence : CH2.3.12, CH2.3.13

Dans un bécher, on verse un volume $V_A = 20$ mL de solution d'acide éthanoïque de concentration $C_A = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis on ajoute un volume $V_B = 5$ mL de solution de soude (NaOH) de concentration $C_B = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La mesure du pH donne $\text{pH} = 4,8$.

On cherche le taux d'avancement de la réaction de titrage pour ce volume V_B .

Équation de la réaction de titrage :



Équation		CH_3COOH	$+ \text{HO}^-$	$\longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-$	$+ \text{H}_2\text{O}$
État	Avanc.	Quantités de matière (mol)			
état initial	0	$C_A V_A$	$C_B V_B$	0	en excès
état intermédiaire	x	$C_A V_A - x$	$C_B V_B - x$	x	en excès
état final	x_f	$C_A V_A - x_f$	$C_B V_B - x_f$	x_f	en excès

Puisque $V_B < V_{BE}$, le réactif limitant est HO^- , donc $x_{\max} = C_B V_B$.

D'après le tableau d'avancement : $n_f(\text{HO}^-) = C_B V_B - x_f$, d'où

$$x_f = C_B V_B - n_f(\text{HO}^-) = C_B V_B - [\text{HO}^-]_f (V_A + V_B)$$

Or $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$ donc $[\text{HO}^-]_f = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$, d'où

$$x_f = C_B V_B - 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} (V_A + V_B)$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{C_B V_B - 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} (V_A + V_B)}{C_B V_B}$$

A.N. : $\tau = 1$, donc la réaction de dosage acido-basique est **totale**.