



Réactions acido-basiques

chap.4

Jallu Laurent

I.	Les réactifs	2
•	Le couple acide/base	2
•	La demi-équation protonique	2
•	Les exemples	2
•	L'équilibre du couple	2
•	La mesure	3
•	L'axe des pKa.....	3
•	Le domaine de prédominance	3
II.	Les réactions	4
•	La transformation chimique	4
•	Son équilibre	5
•	son bilan (écriture symbolique).....	6
•	Sa constante.....	6
•	Sa caractéristique.....	8
•	Définition	8
III.	Les applications.....	9
•	L'indicateur coloré	9
•	Le dosage acido-basique	9
•	Dosage conductimétrique	10
•	Dosage pHmétrique.....	11
•	La solution tampon.....	11

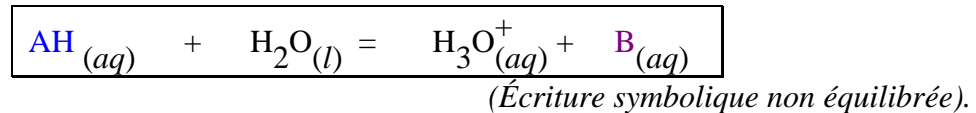


Réactions acido-basiques

I. Les réactifs

- Le couple acide/base

Lorsque deux espèces chimiques sont conjuguées acido-basique, la réactivité de l'une, limite celle de l'autre. **Les deux conjugués faibles, forment un équilibre dans l'eau.** La réunion des comportements qui s'opposent est de bilan :



On convient d'écrire cette conjugaison sous forme de « couple acide/base AH/B ». Cette association évoque le transfert possible d'un proton H^+ en solution aqueuse, de l'**acide** à la **base**, et réciproquement.

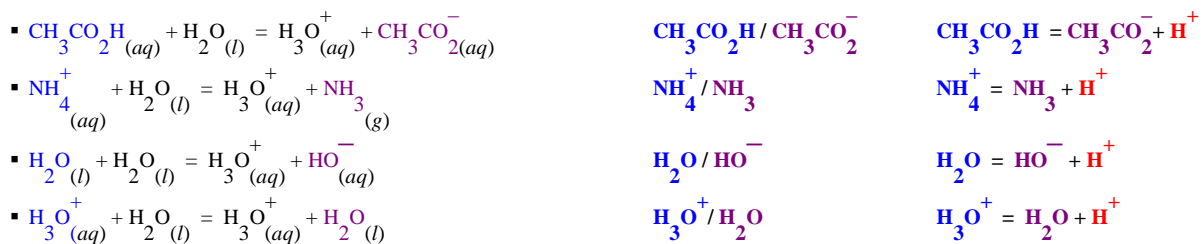
- La demi-équation protonique

Ce transfert de proton H^+ , de l'un à l'autre des deux conjugués peut symboliquement être écrit :



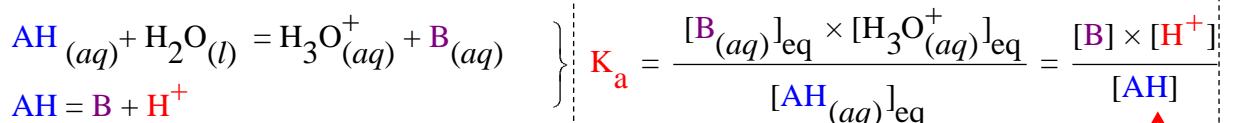
(Analogie acide/base de : Ox / Red, $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$, *demi-équation électronique* d'un couple Redox).

- Les exemples



- L'équilibre du couple

L'équilibre de cette conjugaison de la dissociation de la forme acide dans l'eau, permet d'associer au couple AH/B la « constante d'acidité » :



Elle mesure la « force » de la forme acide faible (et donc inversement celle de la base faible conjuguée qui la limite).

$$pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

**espèces
dissoutes
seulement**



• La mesure

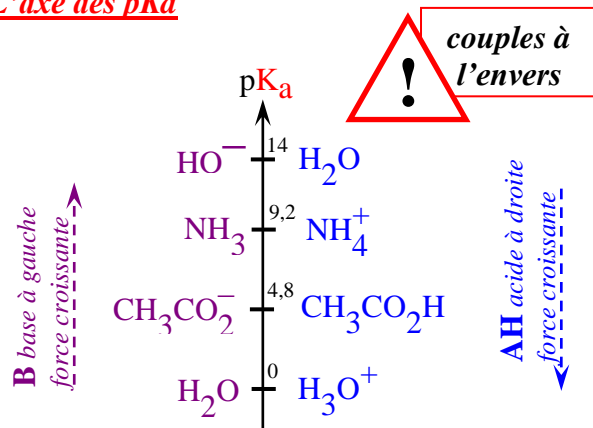
États	Avancement	$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + B_{(aq)}$			
Init.	$x_0 = 0$	$n_{AH}^0 = C.V$	Excès	0	0
Int.	$x(t) = x$	$n_{AH}^0 - x$		x	x
Final	$x_f = x_{eq}$	$n_{AH}^0 - x_{eq}$		x_{eq}	x_{eq}

$$[AH]_{eq} = \frac{C.V - x_{eq}}{V} = C - [H_3O^+]_{eq} \text{ et } [B]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} = \frac{x_{eq}}{V}$$

$$K_a = \frac{[B]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{C - [H_3O^+]_{eq}} \text{ et } [H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_B + \lambda_{H_3O^+}}$$

- $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ $CH_3CO_2H = CH_3CO_2^- + H^+$ $K_a = \frac{[CH_3CO_2^-] \times [H^+]}{[CH_3CO_2H]} = 10^{-4,8}$ $pK_a = 4,8$
- NH_4^+ / NH_3 $NH_4^+ = NH_3 + H^+$ $K_a = \frac{[NH_3] \times [H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9,2}$ $pK_a = 9,2$
- H_2O / HO^- $H_2O = HO^- + H^+$ $K_a = [HO^-] \times [H^+] = 10^{-14}$ $pK_a = 14$
- H_3O^+ / H_2O $H_3O^+ = H_2O + H^+$ $K_a = \frac{[H^+]}{[H_3O^+]} = 1$ $pK_a = 0$

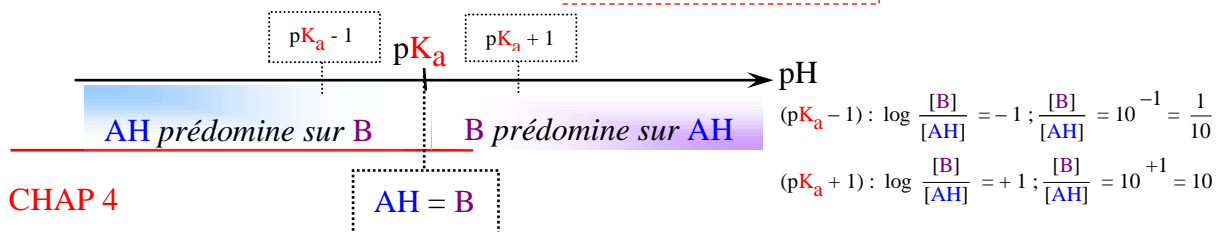
• L'axe des pKa



- CH_3CO_2H acide faible plus fort que NH_4^+ .
- NH_3 base faible plus forte que H_2O ...
- ... = classement des couples acide / base.
- H_3O^+ acide le plus fort dans l'eau.
- HO^- base la plus forte dans l'eau.

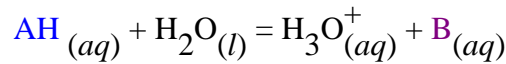
• Le domaine de prédominance

$$K_a = \frac{[B] \times [H^+]}{[AH]} \text{ et } pK_a = -\log K_a \Rightarrow \text{pH} = pK_a + \log \frac{[B]}{[AH]}$$





- En fonction du pH de la solution aqueuse, la transformation



est déplacée dans le sens, direct ou inverse, imposé par le respect de l'équilibre

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{eq}}}{[\text{AH}_{(aq)}]_{\text{eq}}}$$

du couple AH/B présent.

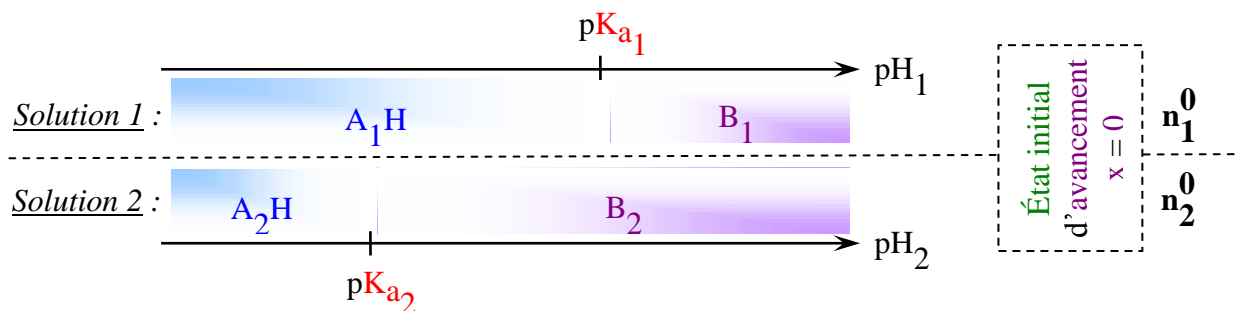
- $\frac{[\text{B}_{(aq)}]_{\text{eq}}}{[\text{AH}_{(aq)}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$ avec pK_a caractéristique du couple.
- Contrairement aux acides et bases fortes dont on connaît le pH selon la concentration ($\text{pH} = \text{pC}_a$, $\text{pH} = 14 - \text{pC}_b$ quelle que soit l'espèce), le pH en présence simultanée des deux formes conjuguées AH/B faibles (qui se limitent l'une l'autre), est fonction de $\frac{[\text{B}]}{[\text{AH}]}$ (qui varie par dilution) et de pK_a (qui varie avec l'espèce).
- Une valeur remarquable, lorsque $\text{pH} = \text{pK}_a$ alors $[\text{B}] = [\text{AH}]$, les deux conjugués sont en quantités égales.

II. Les réactions

• La transformation chimique

Il n'existe de transformation acido-basique que entre l'acide d'un premier couple et la base d'un second. Le proton H^+ passe de l'acide à la base. Les deux espèces devant réagir feront évoluer le pH du milieu réactionnel jusqu'à atteindre l'équilibre de la transformation. Cet équilibre commun est la superposition des déplacements d'équilibres de chaque couple, induits par la consommation pour l'un de la forme acide, pour l'autre de la forme basique. L'état initial de la transformation est la superposition de deux solutions aqueuses, l'une de l'acide l'autre de la base. L'état final dépend des forces de l'acide, de la base et donc des constantes d'acidité propres à chaque couple.

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Couple 1} \\ \text{Solution 1} \end{array} \right. : \text{A}_1\text{H}/\text{B}_1 \quad \bullet \text{pK}_{a_1}, \text{ avec } \text{K}_{a_1} = \frac{[\text{B}_1] \times [\text{H}^+]}{[\text{A}_1\text{H}]} \text{ de } \text{A}_1\text{H} = \text{B}_1 + \text{H}^+.$



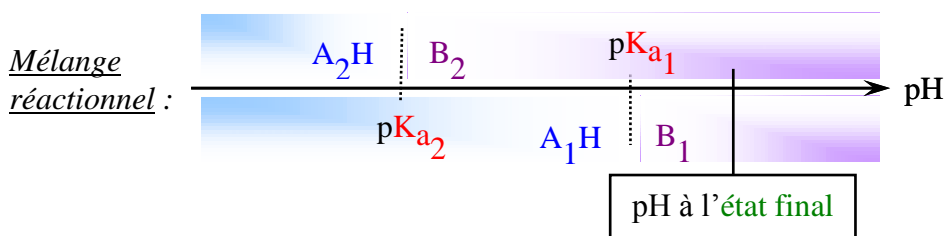
- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Couple 2} \\ \text{Solution 2} \end{array} \right. : \text{A}_2\text{H}/\text{B}_2 \quad \bullet \text{pK}_{a_2}, \text{ avec } \text{K}_{a_2} = \frac{[\text{B}_2] \times [\text{H}^+]}{[\text{A}_2\text{H}]} \text{ de } \text{A}_2\text{H} = \text{B}_2 + \text{H}^+.$



- À l'état initial, les seules transformations envisageables sont :

 - A_1H et B_2 ,
 - A_2H et B_1 .

Des conditions initiales n_1^0 (de A_1H ou B_1) et n_2^0 (de B_2 ou A_2H) selon les espèces à considérer et de leur force, dépendent les caractéristiques (existence ou non, importance ou non) de l'une et de l'autre des transformations.
- À l'état final, indépendamment de son évolution passée, le système a atteint un nouvel état, combinaison des équilibres déplacés de chaque couple, dans lequel les quatre espèces sont simultanément présentes.



$$\text{avec, } \text{pH} = pK_{a1} + \log \frac{[B_1(aq)]_{\text{eq}}}{[A_1H(aq)]_{\text{eq}}} = pK_{a2} + \log \frac{[B_2(aq)]_{\text{eq}}}{[A_2H(aq)]_{\text{eq}}},$$

$$\text{c'est à dire, } \log \frac{[B_1(aq)]_{\text{eq}}}{[A_1H(aq)]_{\text{eq}}} - \log \frac{[B_2(aq)]_{\text{eq}}}{[A_2H(aq)]_{\text{eq}}} = pK_{a2} - pK_{a1},$$

$$\text{soit, } \log \frac{[B_1(aq)]_{\text{eq}} [A_2H(aq)]_{\text{eq}}}{[A_1H(aq)]_{\text{eq}} [B_2(aq)]_{\text{eq}}} = -\log K_{a2} + \log K_{a1} = \log \frac{K_{a1}}{K_{a2}},$$

$$\text{enfin, } \frac{[B_1(aq)]_{\text{eq}} [A_2H(aq)]_{\text{eq}}}{[A_1H(aq)]_{\text{eq}} [B_2(aq)]_{\text{eq}}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \text{constante.}$$

Les espèces chimiques sont à dans un rapport constant, la transformation a trouver un nouvel « équilibre ». Elle n'évolue plus au niveau macroscopique.

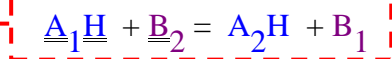
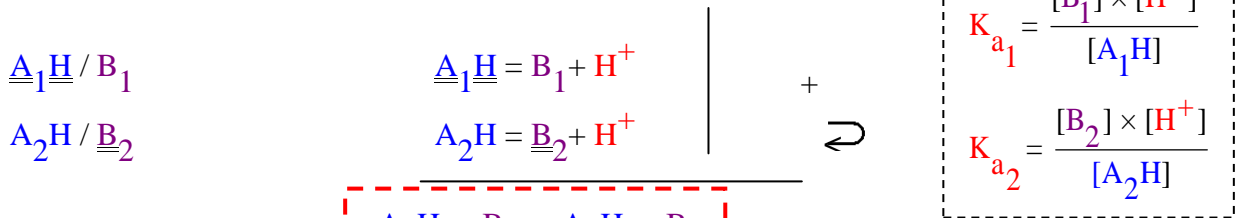
- Son équilibre

Le bilan de la transformation acido-basique doit faire apparaître cette superposition dans les mêmes conditions expérimentales des équilibres propres à chacun des couples acide/base engagés. Ces équilibres respectifs ont été déplacés par consommation des réactifs lors de cette

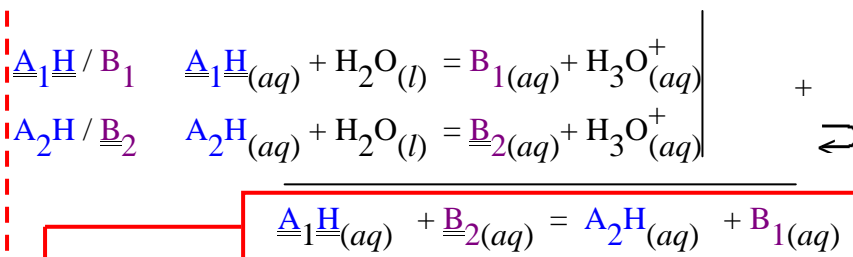


transformation. Ce bilan doit par ailleurs relier l'état d'équilibre atteint dans l'état final d'évolution du système. D'où :

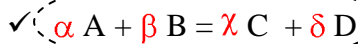
• **son bilan** (écriture symbolique)



(écriture formelle)



• **Sa constante**



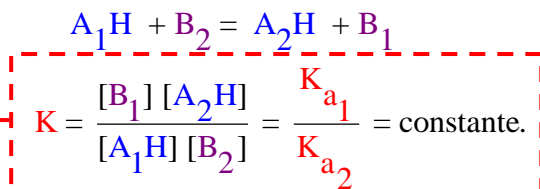
✓ Les concentrations des espèces chimiques dissoutes : $[A_{(aq)}]_{eq}$, $[B_{(aq)}]_{eq}$, $[C_{(aq)}]_{eq}$ et $[D_{(aq)}]_{eq}$.

✓ La « constante d'équilibre » : $K = \frac{[C_{(aq)}]_{eq}^\chi \times [D_{(aq)}]_{eq}^\delta}{[A_{(aq)}]_{eq}^\alpha \times [B_{(aq)}]_{eq}^\beta} = \text{constante}$

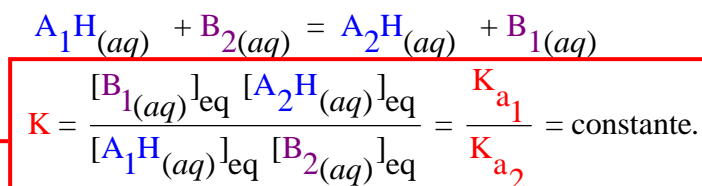


Ici,

(écriture symbolique)



(écriture formelle)





Remarque,

Méthode

(écriture symbolique)

$$K = \frac{[B_1][A_2H]}{[A_1H][B_2]}$$

$$K = \frac{[B_1][H^+][A_2H]}{[A_1H][B_2][H^+]}$$

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

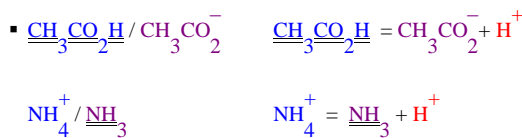
(écriture formelle)

$$K = \frac{[B_{1(aq)}}{[A_{1H(aq)}}]_{eq} \frac{[A_{2H(aq)}}{[B_{2(aq)}}]_{eq}}$$

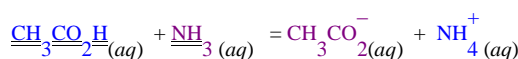
$$K = \frac{[B_{1(aq)}}{[A_{1H(aq)}}]_{eq} \frac{[H_3O^+(aq)]_{eq} [A_{2H(aq)}}{[B_{2(aq)}}]_{eq} [H_3O^+(aq)]_{eq}}$$

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

1



Acide éthanoïque sur l'ammoniac

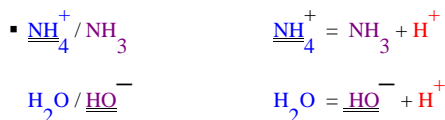


$$K_{a1} = \frac{[CH_3CO_2^-] \times [H^+]}{[CH_3CO_2H]} = 10^{-4,8} \quad pK_{a1} = 4,8$$

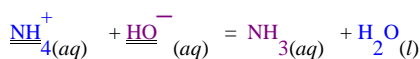
$$K_{a2} = \frac{[NH_3] \times [H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9,2} \quad pK_{a2} = 9,2$$

$$K_1 = \frac{[CH_3CO_2^-] \times [NH_4^+]}{[CH_3CO_2H] \times [NH_3]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{+4,4}$$

2



Sel d'ammonium sur un hydroxyde

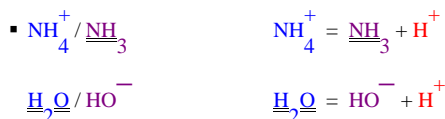


$$K_{a2} = \frac{[NH_3] \times [H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9,2} \quad pK_{a2} = 9,2$$

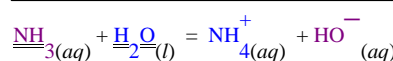
$$K_{a3} = [HO^-] \times [H^+] = 10^{-14} \quad pK_{a3} = 14$$

$$K_2 = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+] \times [HO^-]} = \frac{K_{a2}}{K_{a3}} = \frac{10^{-9,2}}{10^{-14}} = 10^{+4,8}$$

3



Dissolution de l'ammoniac dans l'eau

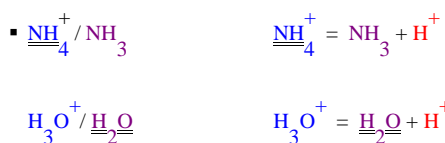


$$K_{a2} = \frac{[NH_3] \times [H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9,2} \quad pK_{a2} = 9,2$$

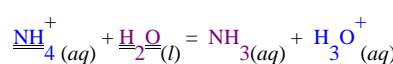
$$K_{a3} = [HO^-] \times [H^+] = 10^{-14} \quad pK_{a3} = 14$$

$$K_3 = \frac{[NH_4^+] \times [HO^-]}{[NH_3]} = \frac{K_{a3}}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8}$$

4



Dissolution d'un sel d'ammonium dans l'eau



$$K_{a2} = \frac{[NH_3] \times [H^+]}{[NH_4^+]} = 10^{-9,2} \quad pK_{a2} = 9,2$$

$$K_{a4} = \frac{[H^+]}{[H_3O^+]} = 1 \quad pK_{a4} = 0$$

$$K_4 = \frac{[NH_3] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a4}} = K_{a2} = 10^{-9,2}$$



• Sa caractéristique

États	Avancement	$A_1H(aq) + B_2(aq) = A_2H(aq) + B_1(aq)$			
Init.	$x_0 = 0$	$n_{A_1H}^0 = C_1 V_1$	$n_{B_2}^0 = C_2 V_2$	0	0
Int.	$x(t) = x$	$n_{A_1H}^0 - x$	$n_{B_2}^0 - x$	x	x
Final	$x_f = x_{eq}$	$n_{A_1H}^0 - x_{eq}$	$n_{B_2}^0 - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

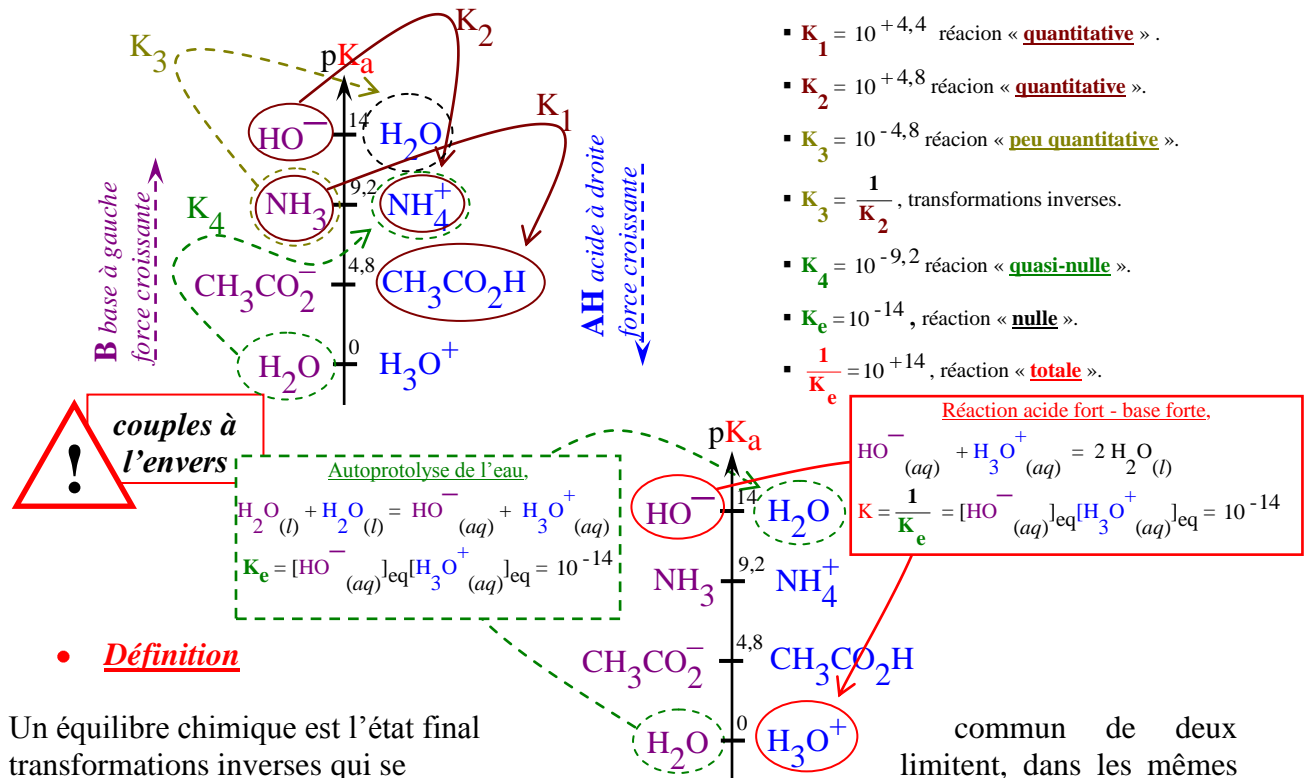
$$K = \frac{[A_2H(aq)]_{eq} [B_1(aq)]_{eq}}{[A_1H(aq)]_{eq} [B_2(aq)]_{eq}} = \frac{x_{eq}^2}{(C - \frac{x_{eq}}{V})^2}$$

on a supposé $\begin{cases} C_1 = C_2 = C \\ V_1 = V_2 = V \end{cases}$ pour simplifier, ce qui ne change pas le raisonnement.

- Si « $K > 10^4$ », l'avancement final de la transformation est grand, les produits (initialement absents) sont plus concentrés que les réactifs : La réaction est « quantitative », voire « quasi-totale » lorsque « K tend vers le maximum 10^{14} ».

- Si « K tend vers le minimum 10^{-14} », l'avancement final de la transformation est faible, les produits sont moins concentrés que les réactifs : La réaction est « quasi-nulle ».

On peut ainsi classer les réactions acido-basiques :



• Définition

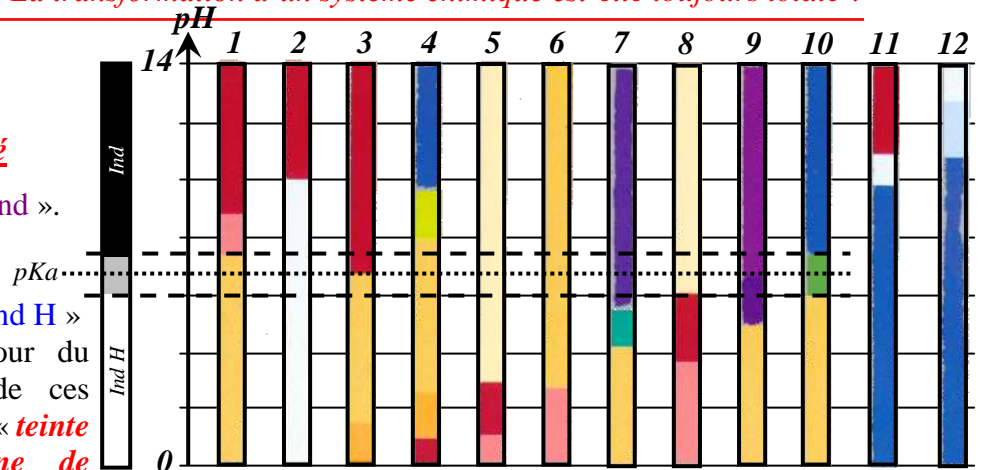
Un équilibre chimique est l'état final commun de deux transformations inverses qui se limitent, dans les mêmes conditions physico-chimiques. L'avancement de l'une est inverse de celui de l'autre. Au niveau microscopique, Il résulte des lois statistiques des « chocs efficaces » entre les différents réactifs et de leur « force » acido-basique. Les concentrations sont cependant constantes au niveau macroscopique mesurable, et constituent l'état d'équilibre chimique dans lequel toutes les espèces sont présentes. Son avancement est $x_f = x_{eq} < x_{max}$ sa constante K .



III. Les applications

L'indicateur coloré

C'est un couple « Ind H / Ind ». De part et d'autre de son pKa, les couleurs sont celles des formes acide « Ind H » et basique « Ind ». Autour du pKa, la superposition de ces couleurs définissent la « teinte sensible » de la « zone de virage » de l'indicateur.



1	Tropéoline OOO	3	Violet de méthyle	0,0 - 1,6	jaune - bleu
2	Phénolphaléine	3	Vert de méthyle	0,2 - 1,8	jaune - bleu vert
5	Tropéoline OO	4	Rouge de crésol (1 ^{er} virage)	0,4 - 1,8	jaune - rouge
7	Vert de bromocrésol	4	4-phénylazodiphénylamine	1,2 - 2,6	rouge - jaune
8	Rouge de méthyl	4	Bleu de thymol (1 ^{er} virage)	1,2 - 2,8	rouge - jaune
9	Pourpre de bromocrésol	4	« Orange IV »	1,4 - 2,8	rouge - jaune
11	Bleu Nil	6	Rouge de quinaldine	1,4 - 3,2	incolor - rouge
12	Bleu de Poirrier	6	Disodium d'érythrosine	2,2 - 3,6	orange - rouge
		6	Bleu de bromophénol	3,0 - 4,5	jaune - bleu
		6	Méthyle orange	3,2 - 4,4	rouge - jaune
		6	Éthyle orange	3,4 - 4,8	rouge orangé - jaune
		6	Résazurine	3,8 - 6,4	orangé - violet
		6	4-phénylazo-1-naphthylamine	4,0 - 5,6	rouge - jaune
		6	Bleu de résorcine	4,4 - 6,2	rouge - bleu
		6	Rouge de propyle	4,8 - 6,6	rouge - jaune
		6	p-nitrophéno.	5,4 - 6,6	incolor - jaune
		10	Alizarine (1 ^{er} virage)	5,6 - 7,2	jaune - rouge
		10	Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	jaune - bleu
		10	Jaune de Brilliant	6,6 - 7,8	jaune - rouge
		10	Rouge de phénol	6,6 - 8,0	
		3	Rouge neutre	6,8 - 8,0	rouge - ambre
		3	Rouge de crésol (2 ^e virage)	7,0 - 8,8	jaune - rouge
		3	Turmarique ou curcumin	7,4 - 8,6	jaune - rouge
		3	O-crésolphaléine	8,2 - 9,8	incolor - rouge
		2	P-naphtholbenzène	8,2 - 10,0	orangé - bleu
		2	Phénolphaléine	8,2 - 10,0	incolor - rose violet
		2	Thymolphaléine	9,4 - 10,6	incolor - bleu
		2	Jaune rouge d'alizarine	10,1 - 12,0	jaune - rouge
		2	Alizarine (2 ^e virage)	11,0 - 12,5	rouge - violet
		2	2,4,6-trinitrotoluène	11,5 - 13,0	incolor - orangé
		2	1,3,5-trinitrobenzène	12,0 - 14,0	incolor - orangé
		2	Jaune de Clayton	12,2 - 13,2	jaune - ambre

S'agissant d'espèces réagissant avec le milieu réactionnel, seules quelques gouttes y sont introduites pour ne pas fausser la transformation étudiée. La coloration varie selon l'équilibre de l'indicateur, modifié par le pH du milieu :

$$\frac{[\text{Ind}_{(aq)}]_{\text{eq}}}{[\text{Ind H}_{(aq)}]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$$

Elle donne une idée de ce pH, si l'indicateur est bien choisi.

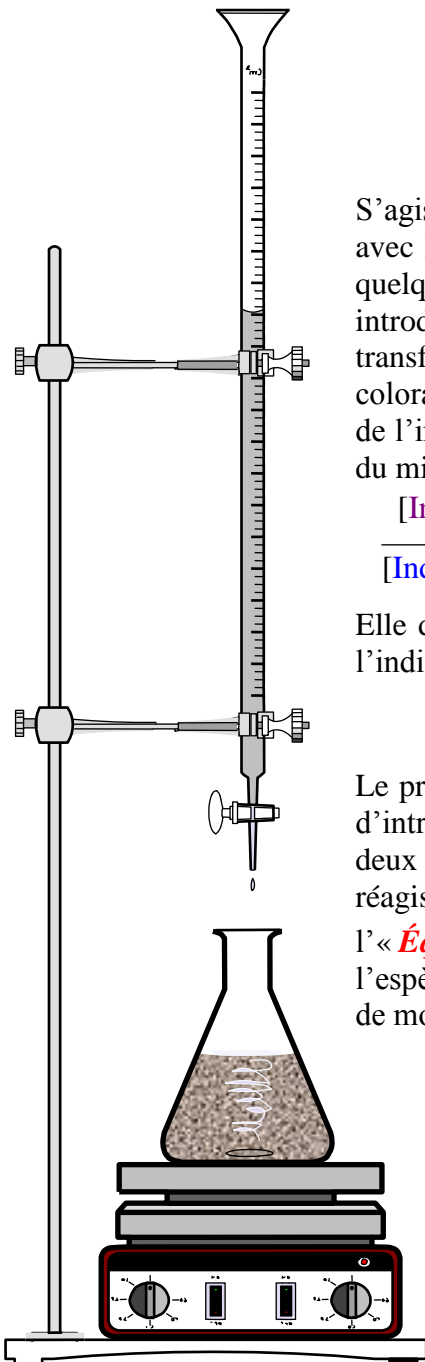
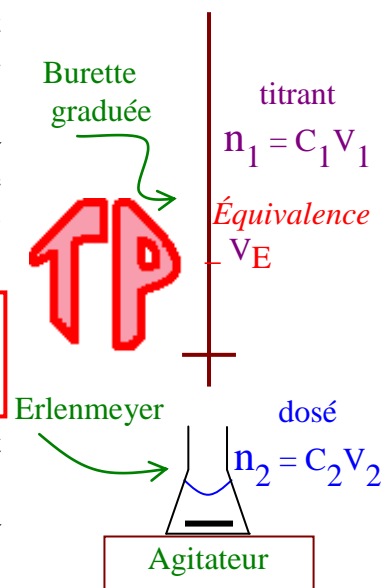
Le dosage acido-basique

Le principe du « dosage ou titrage volumétrique » est d'introduire précisément un nombre équivalent de deux espèces acide et base. Ces deux espèces réagissent, le pH du milieu varie. Le volume V_E à l'« Équivalence » repérée par un indicateur coloré, de l'espèce de concentration connue, est lié au nombre de moles de l'espèce dosée.

▪ **Définition** : À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

▪ **Remarque** : La transformation est nécessairement « totale ». Seuls les produits sont donc présents à l'équivalence, $n_1^E = n_2^E = 0$.

Schéma légendé





États	Avancement	$A_1H(aq)$	$+ B_2(aq)$	\rightarrow	$A_2H(aq)$	$+ B_1(aq)$
Init.	$x_0 = 0$	$n_{A_1H}^0 = C_1 V_1$	$n_{B_2}^E = C_2 V_E$		0	0
Int.	$x(t) = x$	$n_{A_1H}^0 - x$	$n_{B_2}^E - x$		x	x
Final	$x_{equiv} = x_{max}$	$n_{A_1H}^0 - x_{max}$	$n_{B_2}^E - x_{max}$		x_{max}	x_{max}

↪ La transformation étant totale, on peut dans ce seul cas remplacer « = » par « → ».

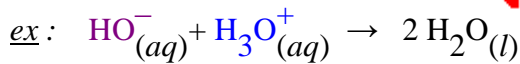
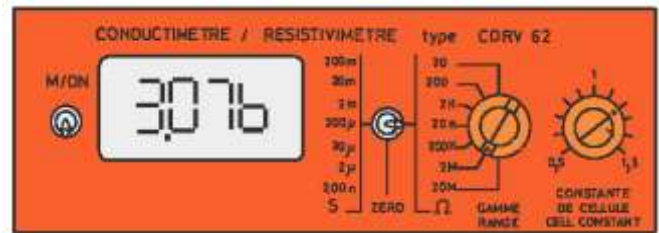
↪ Ce tableau d'avancement suppose en exemple, l'acide A_1H dans l'erlenmeyer, dosé par la base B_2 dans la burette graduée.

À l'équivalence : $n_{A_1H}^0 - x_{max} = n_{B_2}^E - x_{max} = 0$, $n_{A_1H}^0 = n_{B_2}^E$

C'est-à-dire $C_1 V_1 = C_2 V_E$ ou $C_1 = \frac{C_2 V_E}{V_1}$

↪ On peut également assurer le suivi du dosage acido-basique par conductimétrie ou pHmétrie.

• Dosage conductimétrique

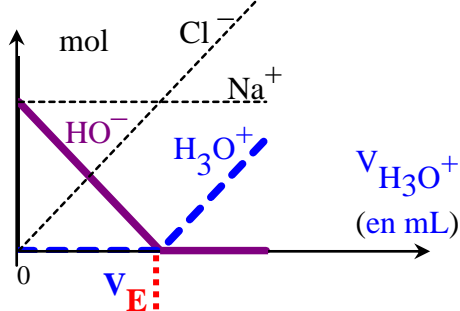


Conductivité de la solution $\sigma(t) =$

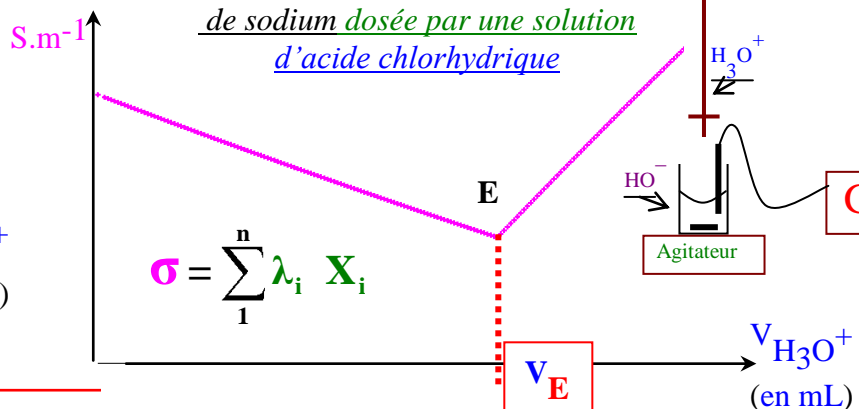
$$\lambda_{HO^-} [HO^-(aq)] + \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+(aq)] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-(aq)] + \lambda_{Na^+} [Na^+(aq)]$$

($\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$, $\lambda_{HO^-} = 19,9 \times 10^{-3} S.m^2.mol^{-1}$)

Évolution des quantités de matière



Conductivité d'une solution d'hydroxyde de sodium dosée par une solution d'acide chlorhydrique

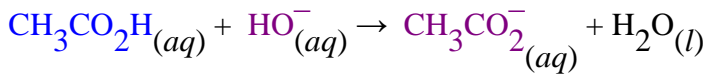


$$\sigma = \sum_1^n \lambda_i X_i$$



• **Dosage pHmétrique**

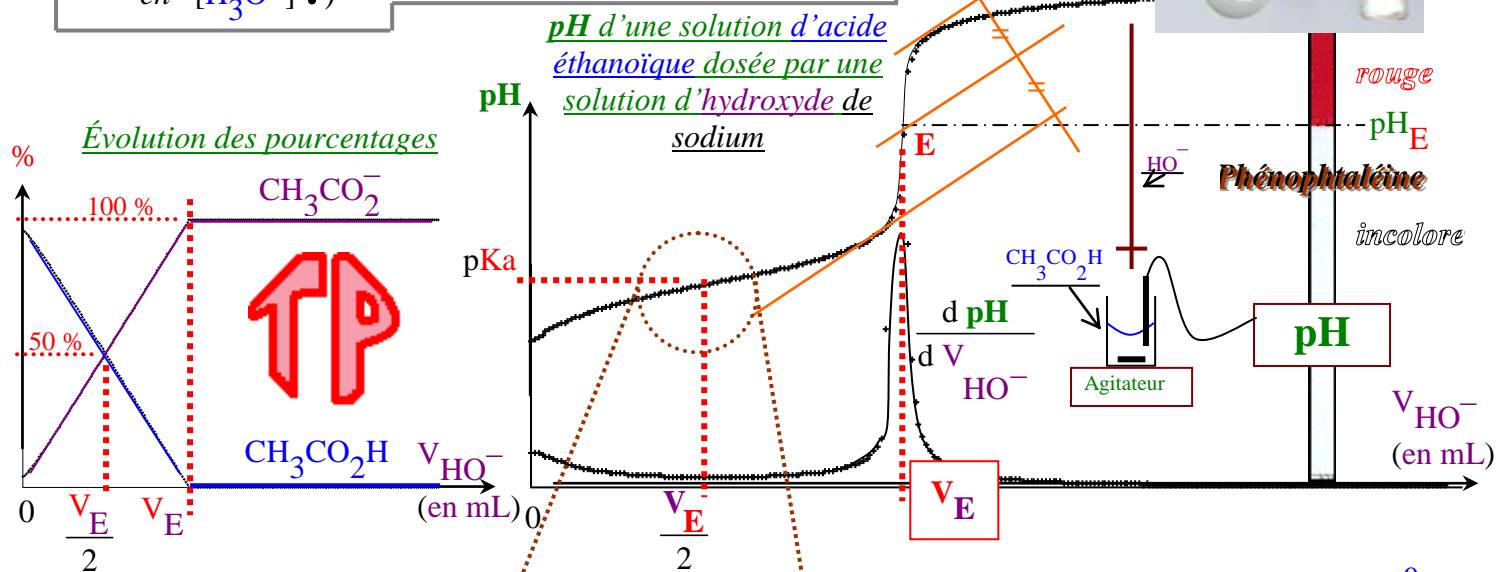
ex :



pour information

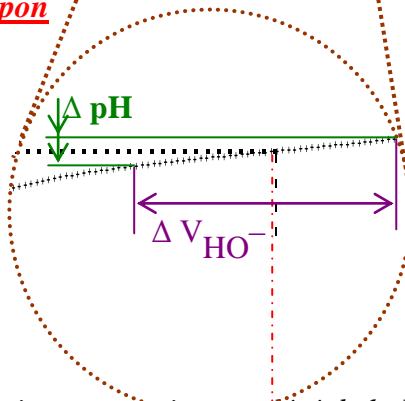
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{(C_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} - C_{\text{HO}^-}) - \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}{C_{\text{HO}^-} + \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

(équation du 3^{ème} degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$!)



• **La solution tampon**

À la « **demi équivalence** », lorsque $\text{pH} = \text{pK}_a$ de l'espèce dosée, $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V_{\text{HO}^-}}$ est très faible.



« Le pH du milieu ne varie pas par ajout modéré de la base forte ! ». C'est « **l'effet tampon** ».

▪ **Définition** : Une « **solution tampon** » est une solution dont le pH ne varie pas par ajout modéré de base, ajout modéré d'acide ou dilution.

▪ **Réalisation** : En mélangeant les quantités égales des deux espèces conjuguées, on obtient une solution tampon de $\text{pH} = \text{pK}_a$ du couple. On peut également faire réagir l'une des espèces, pour fabriquer son conjugué de sorte que $[\text{AH}] = [\text{B}]$ comme lors de la demi équivalence du dosage précédent.