

Chapitre 18 : Transformations acido-basiques

Nous sommes familiers depuis le CP avec des notions de thermodynamiques fondamentales. En effet, très souvent, en école élémentaire, on réalise des réactions avec du jus de citron, du bicarbonate de soude et du vinaigre. Bien entendu, le formalisme n'est à l'époque pas évoqué et c'est bien ce qui va nous occuper au long de ce chapitre.

Par ailleurs, la définition d'une espèce acide ou basique a mis un certain temps avant de se stabiliser. Les alchimistes du Moyen-Âge proposaient une vision d'espèces qui auraient une forme « piquante » à l'échelle microscopique mais la première théorie de l'acidité dut attendre l'avènement de la chimie moderne. Lavoisier proposa de définir toute espèce composée par l'élément oxygène comme acide en considérant le fait que le dioxygène réagit avec beaucoup d'espèces pour former des acides. Cette première définition est clairement lacunaire, on le sait surtout aujourd'hui car elle flirte avec l'oxydoréduction.

D'autres théories incomplètes ont vu le jour mais ce n'est pas avant celles énoncées par Joannes Brønsted et Thomas Lowry en 1923 qu'on put mener des traitements quantitatifs des transformations acido-basiques. C'est cette théorie qui nous servira de cadre pour ce chapitre.

QUESTION

Comment prévoir l'évolution d'un système chimique constitué de plusieurs espèces acides et basiques ?

I - Autoprotolyse de l'eau et définition du pH

A Produit ionique de l'eau

DÉFINITION

Autoprotolyse de l'eau :

Remarque :

Noms :

PRODUIT IONIQUE DE L'EAU

Remarque :

CONSÉQUENCE

Remarque :

B Potentiel hydrogène

DÉFINITION

Potentiel hydrogène :

Remarque :

ACIDITÉ D'UNE SOLUTION ET PH

Remarque :

 Remarque importante :

II - Couple acide/base

A Définitions

Nous nous plaçons ici dans le cadre de la théorie de Brønsted-Lowry

DÉFINITION
Acide : :
Base :

B Exemples

Quelques couples acide/base - A CONNAÎTRE

Noms	Couple	Caractère
Acide chlorhydrique <i>Ion chlorure</i>	HCl/Cl ⁻	Acide fort
Acide nitrique <i>Ion nitrate</i>	HNO ₃ /NO ₃ ⁻	Acide fort
Acide sulfurique <i>Ion hydrogénosulfate</i>	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	Acide fort
<i>Ion hydrogénosulfate</i> <i>Ion sulfate</i>	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	Couple faible
Acide phosphorique <i>Ion dihydrogénophosphate</i>	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	Couple faible
<i>Ion dihydrogénophosphate</i> <i>Ion hydrogénophosphate</i>	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	Couple faible
<i>Ion hydrogénophosphate</i> <i>Ion phosphate</i>	HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	Couple faible
Acide acétique (ou éthanoïque) <i>Ion acétate (éthanoate)</i>	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	Couple faible
Ion oxonium Eau	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	
Eau Ion hydroxyde	H ₂ O/HO ⁻	
<i>Dioxyde de carbone</i> Ion hydrogénocarbonate	CO ₂ /HCO ₃ ⁻	Couple faible
Ion hydrogénocarbonate <i>Ion carbonate</i>	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	Couple faible
Ion ammonium Ammoniaque	NH ₄ ⁺ /NH ₃	Couple faible
<i>Ion sodium</i> Soude	Na ⁺ /NaOH	Base forte

Les espèces en gras sont à connaître

C Réaction acido-basique

DÉFINITION

Réaction acido-basique :

APPLICATION DIRECTE N°1

Écrire l'équation de la réaction entre l'acide acétique et l'ammoniac.

III - Force des acides et des bases

A Ajout d'un acide dans l'eau

↪ Que fait-on ?

On dispose de deux béchers contenant tous deux 18 mL d'eau distillée. À l'aide d'un pH-mètre, on mesure :

$$\text{pH}_0 =$$

- Dans le premier bécher, on verse $V_1 = 2$ mL d'acide chlorhydrique de concentration $c_1 = 0,1$ mol/L. On note la solution obtenue S_1 . On mesure le pH et on obtient :

$$\text{pH}_1 =$$

- Dans le deuxième bécher, on verse $V_2 = 2$ mL d'acide acétique de concentration $c_2 = 0,1$ mol/L. On note la solution obtenue S_2 . On mesure le pH et on obtient :

$$\text{pH}_2 =$$

↪ Comment exploiter l'expérience ?

① Acide faible

DÉFINITION

Acide faible :

DÉFINITION

Constante d'acidité d'un couple HA/A⁻ :

Remarque :

2 Acide fort

DÉFINITION

Acide fort :

Remarque :

B Ajout d'une base dans l'eau

FORCE D'UNE BASE

Exemples :

Remarque :

C Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE D'UNE RÉACTION ACIDO-BASIQUE

APPLICATION DIRECTE N°2

Calculer la constante d'équilibre de la réaction entre l'ammoniac et l'acide éthanoïque.

IV - Distribution des espèces selon le pH

Vocabulaire :

A Diagramme de prédominance

DÉFINITION

Diagramme de prédominance :

ÉQUATION DE HENDERSON-HASSELBALCH

Lorsqu'un couple est en solution aqueuse, le pH est lié à une proportion certaine de forme acide et de forme basique :

1 Construction**MÉTHODE - COMMENT ÉTABLIR LE DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE D'UN COUPLE ?****DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE**

Remarque :

2 Méthodes**MÉTHODE - DÉTERMINER L'INCOMPATIBILITÉ ENTRE ESPÈCES CHIMIQUES****APPLICATION DIRECTE N°3**

1/ Les espèces NH_3 et CH_3COOH peuvent-elles coexister ?

2/ CO_2 et CO_3^{2-} peuvent-ils coexister ?

On donne les pK_A des couples suivants :

- $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$: $pK_{A_1} = 6,3$
- $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$: $pK_{A_2} = 10,3$

MÉTHODE - DÉTERMINER LA COMPOSITION D'UN SYSTÈME DONT ON CONNAÎT LE PH

- 1/ Le pH permet d'identifier la forme majoritaire.
- 2/ On suppose alors que cette forme est à la concentration totale.
- 3/ On utilise K_A pour en déduire la concentration de l'autre forme.

APPLICATION DIRECTE N°4

On dissout du carbonate de sodium solide Na_2CO_3 (concentration totale dissoute notée c_0) dans un litre d'eau. On mesure le pH à l'équilibre et on obtient $pH = 8$. Quelle est la composition finale de la solution ?

$$c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

MÉTHODE - DÉTERMINER L'ÉTAT FINAL D'UN SYSTÈME COMPLEXE DONT ON CONNAÎT L'ÉTAT INITIAL

- 1/ Dresser les diagrammes de prédominance des différents couples en jeu.
- 2/ Entourer les espèces présentes à l'état initial (on ne prend pas en compte la présence d'ions OH^- ou H_3O^+ dus à l'autoprotolyse de l'eau)
- 3/ On considère que la seule réaction qui aura lieu est la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte : on la qualifie de **réaction prépondérante**.
- 4/ On détermine l'état final à l'aide de cette réaction.

ATTENTION :

APPLICATION DIRECTE N°5

On mélange en solution aqueuse de l'acide éthanóique ($c_{0,1} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et de l'ammoniac ($c_{0,2} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

On donne les pK_A des couples suivants :

- $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $pK_{A_1} = 9,3$
- $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $pK_{A_2} = 4,8$

Quel est l'état final du système ?

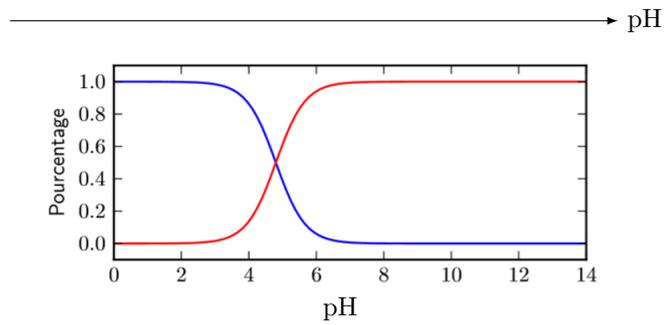
B Diagramme de distribution**DÉFINITION**

Diagramme de distribution :

APPLICATION DIRECTE N°6

À partir des diagrammes de distribution, construire le diagramme de prédominance et en déduire les pK_A des couples impliqués.

1/ Couple de l'acide acétique :



2/ Couples du diacide sulfureux H_2S :

