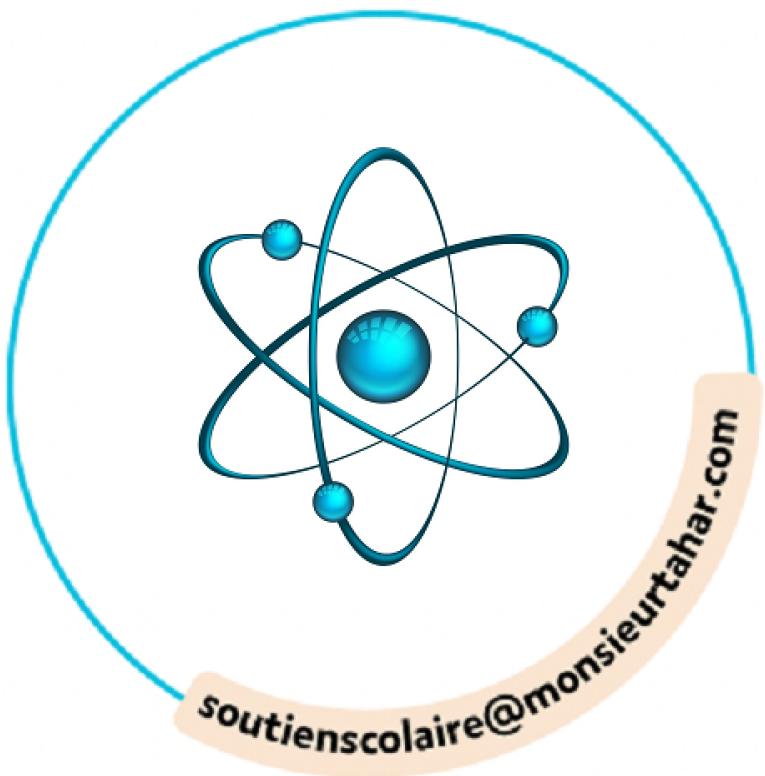


PHYSIQUE-CHIMIE



CHAPITRE 11

I. Acides faibles et bases faibles

1) Réaction partielle entre l'acide éthanoïque et l'eau

Versons de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1,0 L pour la remplir à moitié. Plaçons la fiole sur une balance. Introduire dans la fiole 0,60 g d'acide éthanoïque pur précisément, à la goutte près (utiliser un compte-gouttes). Homogénéiser et ajuster au trait de jauge avec l'eau.

Mesurer le pH de la solution ainsi obtenue, noté pH. On obtient pH = 3.2.

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ +	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$= \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$ +	$\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
E.I		excès	0	0
A une date t	$n_0 - x$	excès	x	x
E.F.	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f
Si réaction totale	$n_0 - x_{\max} = 0$	excès	n_0	n_0

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = m/M = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Si la réaction était totale, tout l'acide éthanoïque devrait disparaître et par conséquent :
 $x_{\max} = n(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

D'après le tableau d'avancement, $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ totale = $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Or le pH mesuré en fin de réaction indique pH = 3,0 soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
soit $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{finale}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V = x_{\text{final}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

La quantité de matière des ions hydronium (oxonium) obtenue en fin de réaction est inférieure à la quantité de matière des ions hydronium que l'on obtiendrait si tout l'acide éthanoïque avait réagi.

On dit que la réaction est limitée ou partielle.

Que s'est-il donc passé?

La réaction inverse est possible! Les ions éthanoate (base) peuvent réagir avec les ions hydronium H_3O^+ (acide). A l'instant où l'équilibre chimique est atteint, les concentrations en réactifs et produits n'évoluent plus.

Par contre au niveau microscopique (des molécules) la réaction continue. A chaque fois qu'une molécule d'acide éthanoïque CH_3COOH rencontre une molécule d'eau, un ion éthanoate $\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$ et un ion H_3O^+ est produit. Simultanément un ion $\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}$ réagit avec un ion H_3O^+ pour redonner une molécule d'acide et une molécule d'eau. Les concentrations globales en réactifs et produit n'évoluent pas. C'est l'équilibre chimique.

$x_{\text{final}} < x_{\max}$ la réaction est partielle.
 $x_{\text{final}} = x_{\max}$ la réaction est totale

x_{final} est l'avancement final de la réaction et x_{\max} est l'avancement de la réaction si celle-ci est totale.

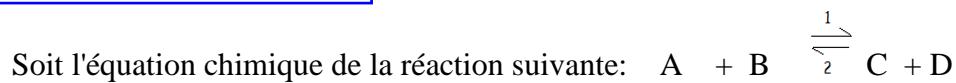
On définit le taux d'avancement de la réaction:

$$\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}} \times 100$$

$$\tau = \frac{x_{\text{final}}}{x_{\max}} \times 100 \quad \tau = \frac{0.0010}{0.010} \times 100 = 10\%$$

Seule 10 % des molécules d'acide éthanoïque ont réagi avec l'eau.

2) Equilibre chimique :



La réaction effectuée dans le sens direct (1) n'est pas totale, car une réaction a lieu également dans le sens inverse (2). Une fois l'équilibre chimique obtenu, les proportions en réactifs et produits ne varient plus: on se trouve à l'état d'équilibre du système chimique.

En revanche à l'état microscopique à chaque fois qu'une réaction se fait dans le sens 1 une autre se produit dans le sens 2, laissant les concentrations en réactifs et produits constantes.

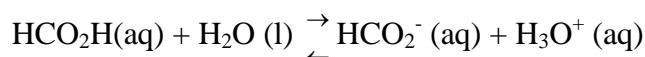
La double flèche $\xrightleftharpoons[2]{1}$ traduit le fait que la réaction peut se faire simultanément dans les 2 sens. Lorsqu'une réaction ne peut s'effectuer que dans un seul sens on n'écrit qu'une seul flèche \rightarrow .

3) Acides et bases faibles:

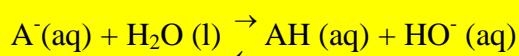
Un acide AH est un acide faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale. L'équation chimique est: $AH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Exemple:

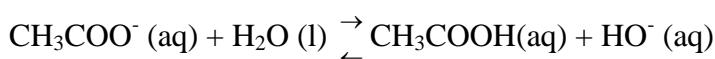
l'acide méthanoïque ($HCOOH$) est un acide faible car sa réaction avec l'eau n'est pas totale. Sa réaction conduit à un équilibre chimique :



Une base A^- est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale. Son équation chimique est:



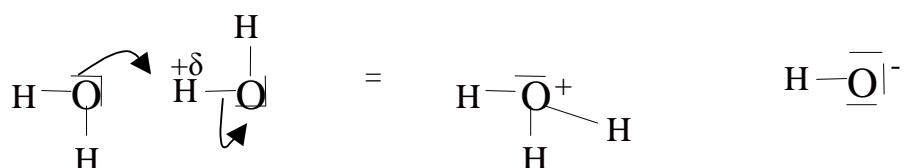
Exemple: l'ion éthanoate (CH_3COO^-) est une base faible car sa réaction avec l'eau n'est pas totale. Sa réaction conduit à un équilibre chimique :



II. L'autoprotolyse de l'eau

1) L'autoprotolyse de l'eau

L'eau pure conduit très faiblement le courant électrique : c'est donc qu'elle contient des ions. En effet des chocs entre molécules d'eau produisent en très faible quantité des ions de signes opposés par transfert d'un proton d'une molécule d'eau à une autre :



d'où



La neutralité électrique de l'eau pure implique que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad \text{pH} = 7,0 \text{ c'est à dire } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) Le produit ionique de l'eau



$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14} \quad K_e \text{ est appelé le produit ionique de l'eau}$$

Le produit ionique de l'eau est constant, dans toutes les solutions aqueuses diluées.

On associe à cette constante la grandeur pKe par la formule :

$$\text{pKe} = -\log K_e$$

- Application : détermination de la $[HO^-]$ connaissant la valeur du pH

Si d'une manière ou d'une autre , on modifie la concentration en ions oxonium ou en ions hydroxyde , on déplace l'équilibre de telle sorte qu'il n'y a plus égalité entre les concentrations mais que le produit ionique Ke reste le même .

$$[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{Ke}{10^{-pH}}$$

Exemple : $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ alors $[HO^-] = \frac{10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

3) Echelle de pH :

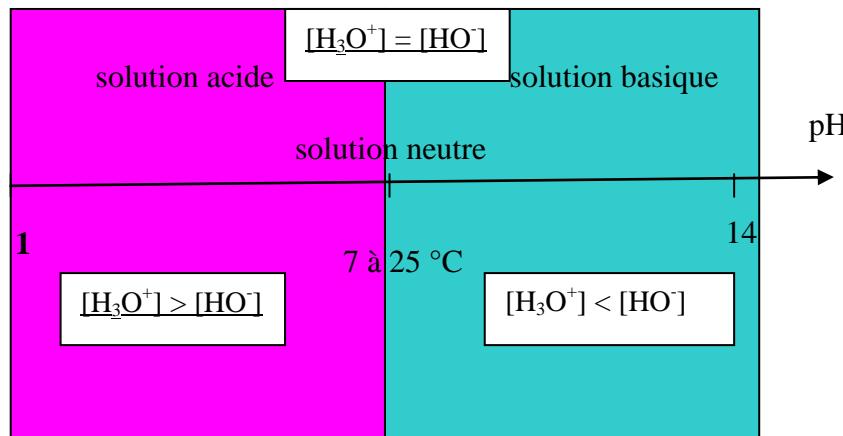
- Une solution est neutre si elle contient autant d'ions oxonium H_3O^+ que d'ions hydroxyde HO^- c'est à dire $[H_3O^+] = [HO^-]$
d'où $[H_3O^+] \cdot [HO^-] = [H_3O^+]^2 = Ke = 10^{-14} \Leftrightarrow [H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{Ke} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \Leftrightarrow pH = 7$
- Dans une solution acide, la concentration en ions oxonium H_3O^+ est supérieure à celle en ions hydroxyde HO^- c'est-à-dire $[H_3O^+] > [HO^-]$

$$[H_3O^+] > \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Leftrightarrow [H_3O^+]^2 > Ke \Leftrightarrow [H_3O^+] > \sqrt{Ke} \Leftrightarrow [H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \Leftrightarrow pH < 7$$

- Dans une solution basique , la concentration en ions hydroxyde est supérieure à celle en ions oxonium

$$[H_3O^+] < [HO^-]$$

$$[H_3O^+] < \frac{Ke}{[H_3O^+]} \Leftrightarrow [H_3O^+]^2 < Ke \Leftrightarrow [H_3O^+] < \sqrt{Ke} \Leftrightarrow [H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \Leftrightarrow pH > 7$$



III. Acide fort et base forte en solution aqueuse

1) pH d'un acide fort et d'une base forte:

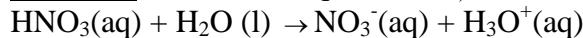
a) Acide fort :

Un acide AH est un acide fort si sa réaction avec l'eau est totale. L'équation chimique est:



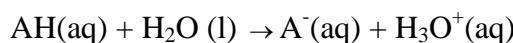
La réaction inverse entre A^- et H_3O^+ ne peut pas avoir lieu car la base conjuguée A^- de l'acide fort est indifférente dans l'eau c'est-à-dire n'a pas de propriété acidobasique.

Exemple : l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique H_2SO_4



On écrit une flèche simple car la réaction est totale

On a vu précédemment qu'un acide est fort si sa réaction avec l'eau est totale.



On écrit une flèche simple car la réaction est totale.

Si la solution à une concentration apportée en acide C_a et que le volume de solution est V , on obtient d'après le tableau d'avancement:

	$AH_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	$=$	$A^-_{(aq)}$	$+ H_3O^+_{(aq)}$
E.I	CaV	excès		0	0
A une date t	$CaV - x$	excès		x	x
E.F.	$CaV - x_{max} = 0$	excès		x_{max}	x_{max}

$$CaV - x_{max} = 0 \quad \text{d'où} \quad x_{max} = CaV$$

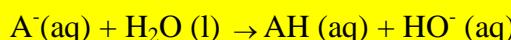
$$\text{Or } n(H_3O^+) = x_{max} = CaV$$

$$[H_3O^+_{(aq)}]_{\text{finale}} = x_{max}/V = Ca$$

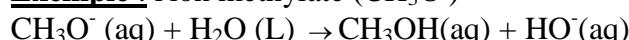
$$\text{pH acide fort} \quad \text{pH} = -\log [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{finale}} = -\log Ca$$

b) Base forte

Une base A^- est forte si sa réaction avec l'eau est totale. Son équation chimique est:



Exemple : l'ion méthylate (CH_3O^-)



On écrit une flèche simple car la réaction est totale.

	$A^-_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	$=$	$AH_{(aq)}$	$+ HO^-_{(aq)}$
E.I	CbV	excès		0	0
A une date t	CbV - x	excès		x	x
E.F.	CbV - x _{max} = 0	excès		x _{max}	x _{max}

$$CbV - x_{\max} = 0 \quad \text{d'où} \quad x_{\max} = CbV$$

$$\text{Or } n(HO^-) = x_{\max} = CbV$$

$$[HO^-] = x_{\max}/V = Cb \quad [HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$pH = -\log [H_3O^+_{(aq)}]_{\text{finale}} = -\log\left(\frac{Ke}{[HO^-]_{\text{finale}}}\right)$$

$$pH = pKe + \log Cb$$

pH base forte pH = pKe + log Cb

2) réaction entre un acide et une base forte

La réaction entre un acide et une base forte en milieu aqueux est:



C'est la réaction inverse de la réaction d'autoprotolyse de l'eau qui est très limitée. Par conséquent cette réaction est quasi totale on la note avec une flèche.

La réaction entre un acide fort et une base forte est **exothermique**, elle dégage de la chaleur. L'élévation de température augmente avec la quantité de matière initiale de l'acide et de la base. (voir activité expérimentale)

IV. Constante d'acidité

1) Réaction d'un acide avec l'eau

Considérons le couple HA/A⁻, la mise en solution de l'**acide faible dans l'eau** conduit à l'équilibre chimique suivant :



On définit **la constante d'acidité** du couple acide base AH /A⁻ que l'on note Ka par :

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

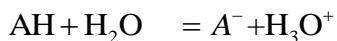
On définit également le pKa du couple par la relation :

$$pKa = -\log Ka \text{ ou } Ka = 10^{-pKa}$$

Comme Ke, Ka est une grandeur sans unité où les concentrations doivent être exprimées en mol/L. **Ka ne dépend que de la température** : c'est une constante, à température donnée, pour un système chimique.

2) Force des acides et des bases- Classification des couples acide/ base:

a) Force des acides :



Plus l'acide est fort, plus il libère un proton H⁺:

$$[AH]_f \blacktriangleleft \quad [A^-]_f \text{ et } [H_3O^+]_f \blacktriangleright \quad \text{d'où} \quad Ka = \frac{[A^-]_f \cdot [H_3O^+]_f}{[AH]_f} \blacktriangleright$$

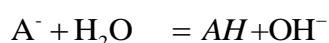
Ainsi,

Plus l'acide est fort, plus son Ka est grand et donc son pKa petit.

A concentration égale, la solution de l'acide le plus fort a le pH le plus petit.

b) Force des bases :

Considérons la réaction entre une base et l'eau :



$$K_b = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[OH^-][H_3O^+][AH]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{Ke}{\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}} = \frac{Ke}{Ka}$$

K_b est appelée la constante de basicité. (**K_b n'est pas au programme**).

$$K_b = \frac{Ke}{Ka}$$

Plus la base est forte, plus l'équilibre est déplacé vers la droite :

$$[A^-]_f \searrow \quad \text{et } [HO^-]_f [AH]_f \nearrow \quad \text{d'où} \quad K_b = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} \nearrow$$

Et donc Ka \searrow

Une base faible est d'autant forte que la constante d'acidité Ka du couple est petite et donc pKa plus grand.

A concentration égale, la solution de la base la plus forte a le pH le plus grand.

Echelle de pK_A de quelques couples acide / base

		pK _a à 25 °C	
Force croissante ↑ de la base	C ₂ H ₅ O ⁻	15,9 C ₂ H ₅ OH	pK _a base forte ≥ 14
	HO ⁻	14 H ₂ O	
	CO ₃ ²⁻	10,3 HCO ₃ ⁻	pK _a acide/base faible
	NH ₃	9,2 NH ₄ ⁺	
	HCO ₃ ⁻	6,35 CO ₂ , H ₂ O	
	CH ₃ COO ⁻	4,8 CH ₃ COOH	
	HCOO ⁻	3,7 HCOOH	
	H ₂ O	0 H ₃ O ⁺	pK _a acide forts ≤ 0
	NO ₃ ⁻	-1,8 HNO ₃	
	Cl ⁻	-6,3 HCl	

Force croissante de l'acide ↓

3) Forme prédominante de l'acide ou de la base connaissant le pH et le pKa:

a) Relation entre pH et pKa

Cette relation est à connaître par cœur. Je vous donne la démonstration qui n'est plus au programme.

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pKa = -\log K_a \Leftrightarrow pKa = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \Leftrightarrow pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

b) Espèces prédominantes selon la valeur du pH

On peut alors définir les domaines de prédominance des espèces acide ou base.

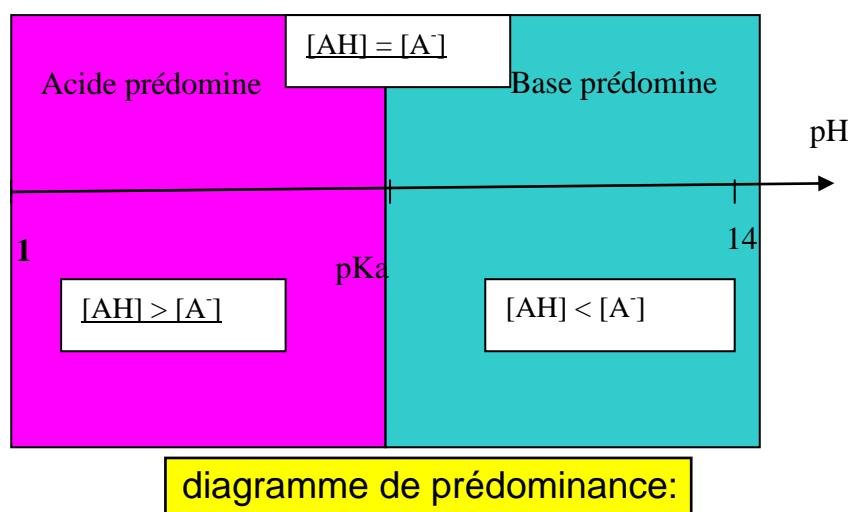
On considère qu'une forme domine devant une autre si sa concentration est supérieure :
 A^- prédomine devant HA alors $[A^-] > [HA]$

- pour pH = pKa on a alors $\log \frac{[A^-]}{[HA]} = 0$ donc $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ soit $[A^-] = [AH]$

- pour pH > pKa on a alors $\log \frac{[A^-]}{[HA]} > 0$ donc $\frac{[A^-]}{[HA]} > 1$ soit $[A^-] > [AH]$

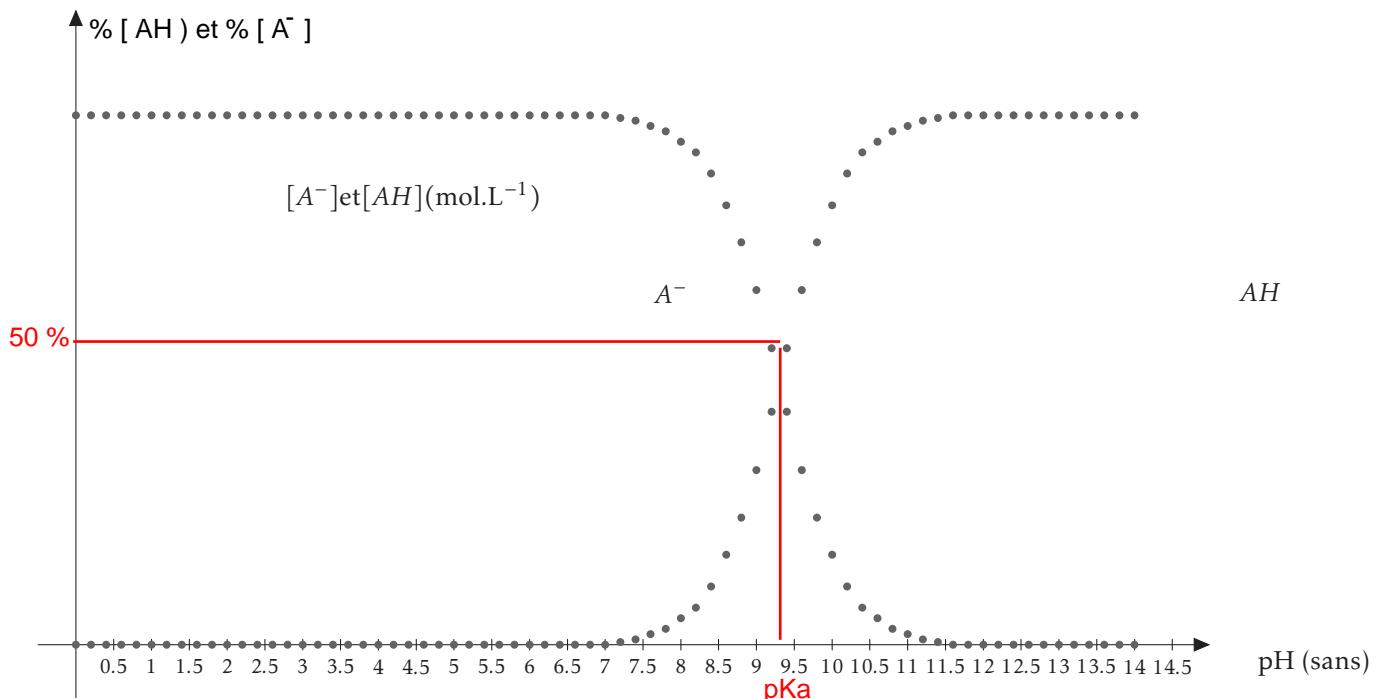
- pour pH < pKa on a alors $\log \frac{[A^-]}{[HA]} < 0$ donc $\frac{[A^-]}{[HA]} < 1$ soit $[A^-] < [AH]$

On peut résumer ceci par un schéma :

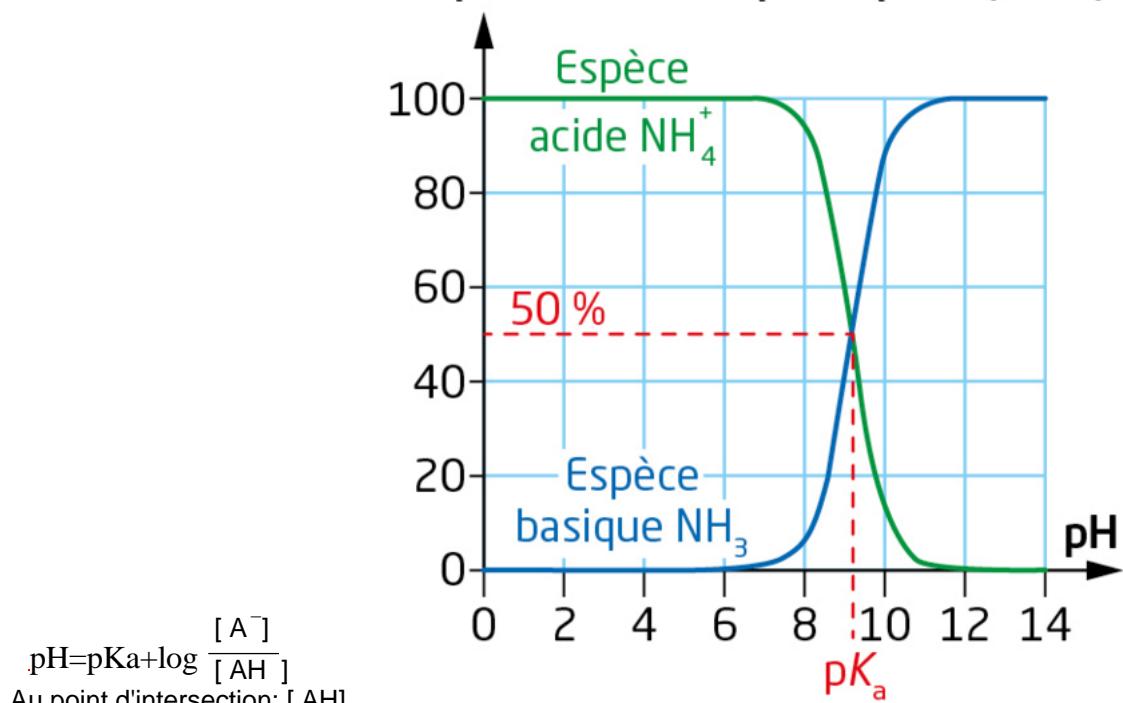


c) diagramme de distribution d'un couple acide / base

Cette courbe représente les proportions de chaque espèces pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pK_a vaut 9,3 en fonction du pH.



Proportion de chaque espèce (en %)



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

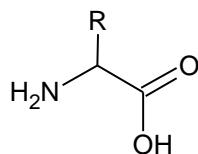
Au point d'intersection: $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 1 \quad \log 1 = 0 \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \text{pKa}$$

Le diagramme de distribution permet selon la valeur du pH de connaître le pourcentage des 2 formes acide et base

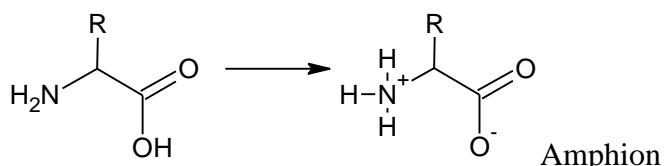
d) application aux acides aminés:

Un acide α -aminé contient les groupes carboxyle $-\text{CO}_2\text{H}$ et amine $-\text{NH}_2$ lié au même atome de carbone. Formule générale:



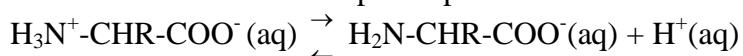
R: chaîne carbonée ou un hydrogène.

En solution aqueuse on observe une auto-protonation de la molécule. Ce transfert est une réaction acido-basique intramoléculaire. Elle donne naissance à un ion dipolaire appelé **amphion ou zwitterion:**

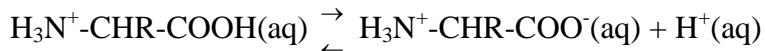


L'amphion est un ampholyte car il est à la fois une base et un acide:

- l'acide dans le couple amphion / anion



- une base dans le couple cation / amphion



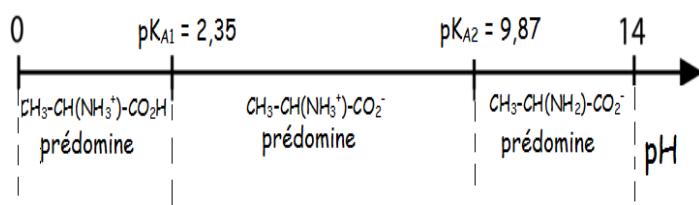
l'acide α aminé alanine possède 2 pK_A :

$pK_{A1} = 2,35$ pour le couple acide / base $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)-\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)-\text{CO}_2^-$

$pK_{A2} = 9,87$, couple acide base $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)-\text{CO}_2^- / \text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}_2^-$

Quelle est le proton le plus facilement transférable? Celui porté par l'atome d'azote ou celui porté par l'atome d'oxygène? Celui porté par l'atome d'oxygène car $pK_{A1} < pK_{A2}$

Le diagramme de prédominance des espèces est le suivant:



d) Application aux indicateurs colorés :

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide base dont la forme acide et la forme basique ont des couleurs différentes.

Symbolisons par HInd la forme acide et Ind⁻ la forme basique d'un indicateur coloré.

Dans l'eau, l'équation de la réaction est : HInd + H₂O ⇌ Ind⁻ + H₃O⁺

Avec pH = pK_a + log $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$

L'espèce HInd domine devant l'espèce Ind⁻ si : [HInd] > [Ind⁻], on a donc :

Si pH < pK_a c'est la forme acide qui prédomine. Le milieu a alors la couleur de la forme acide de l'indicateur coloré.

L'espèce Ind⁻ domine devant l'espèce HInd si : [HInd] < [Ind⁻], on a donc :

Si pH > pK_a c'est la forme basique qui prédomine. Le milieu a alors la couleur de la forme basique de l'indicateur coloré.



Si pH < pK_a - 1

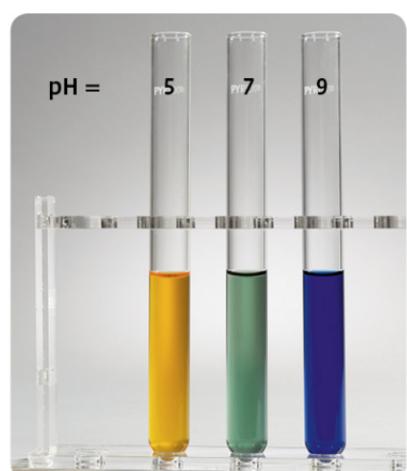
La forme basique est négligeable devant la forme acide. La solution prend la couleur de la forme acide.

Si pH > pK_a + 1

La forme acide est négligeable devant la forme basique. La solution prend la couleur de la forme basique.

Si pK_a - 1 < pH < pK_a + 1

Aucune des 2 formes HInd et Ind⁻ ne prédomine. La solution prend la couleur du mélange de la forme acide et base. C'est la zone de virage de l'indicateur coloré.



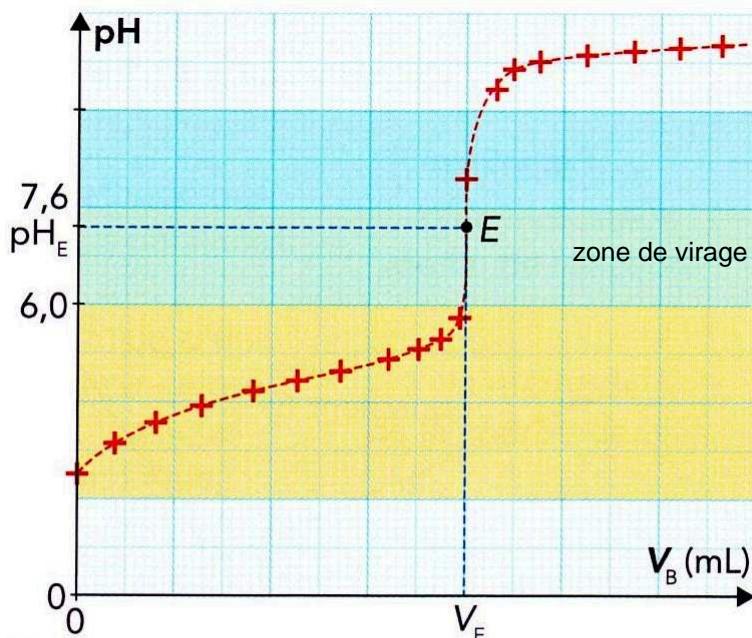
zone de virage



6. BBT en solution à différentes valeurs de pH. Le BBT est indicateur coloré de pK_a valant 7,1. Sa forme acide donne une couleur jaune à la solution, tandis que sa forme basique donne une couleur bleue à la solution. La zone de virage du BBT est [5,8 ; 7,6]. Pour un pH de 7, la couleur verte résulte de la synthèse additive des couleurs jaune et bleu.

e) Cas d'un titrage par colorimétrie

L'équivalence d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base peut être repérée par une brusque variation de la couleur de la solution titrée en introduisant un indicateur coloré dont la **zone de virage est intégralement comprise dans le saut de pH** associé au titrage



Un indicateur coloré adapté, ici le bleu de bromothymol, permet de repérer l'équivalence du titrage acido-basique

Exemple d'indicateurs colorés

BBT :	6 < pH zone de virage < 8
Héliantine	4 < pH zone de virage < 6
Phénophthaléine	8 < pH zone de virage < 10

Indicateur coloré	Teinte de la forme acide	Teinte de la forme basique	pK_a
Hélianthine	rouge	jaune	3,7
Rouge de méthyle	rouge	jaune	5,2
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,8
Rouge de crésol	jaune	rouge	8
Phénolphthaleïne	incolore	rose	9,1

Si la zone de virage de l'indicateur coloré contient le pH à l'équivalence pH_E , il peut être utilisé comme indicateur de fin de réaction.