BURHAN

Transformations associées aux réactions acido-basiques en solution aqueuse

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/transformations-acido-basiques/resume

Chapitre	Semestre
Transformations associées aux réactions acido-basiques en solution aqueuse	Semestre 1

Produit ionique de l'eau et pH

Remarque : Définition du pH et couples acide/base

Le pH d'une solution aqueuse diluée est défini par $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$, la concentration étant exprimée en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; inversement, $[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}$. Un acide de Brønsted cède un proton $\mathrm{H^+}$, une base en capte un : l'acide et la base d'un couple $\mathrm{AH/A^-}$ sont dits conjugués.

Définition : Autoprotolyse de l'eau et produit ionique

L'eau pure contient en très faible quantité des ions oxonium et des ions hydroxyde, formés par la réaction de l'eau sur elle-même, appelée **autoprotolyse de l'eau** :

$$\mathrm{2\,H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}}$$

Le **produit ionique de l'eau** K_e est la constante d'équilibre associée à cette équation. Dans toute solution aqueuse diluée à l'équilibre :

$$K_e = [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} \cdot [\mathrm{HO^-}]_{\text{éq}}$$

les concentrations étant exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et K_e étant sans unité. On pose $\mathrm{p}K_e = -\log K_e$. K_e ne dépend que de la température ; à $25\,^\circ\mathrm{C}$, $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ et $\mathrm{p}K_e = 14{,}0$.

Propriété : Nature d'une solution selon son pH

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, une solution aqueuse est :

- **neutre** si $[\mathrm{H_3O^+}] = [\mathrm{HO^-}]$, c'est-à-dire si $\mathrm{pH} = 7$;
- **acide** si $[\mathrm{H_3O^+}] > [\mathrm{HO^-}]$, c'est-à-dire si $\mathrm{pH} < 7$;
- **basique** si $[\mathrm{H_3O^+}] < [\mathrm{HO^-}]$, c'est-à-dire si $\mathrm{pH} > 7$.

À une autre température, la valeur qui sépare ces domaines est $\dfrac{\mathrm{p}K_e}{2}$.

Propriété : pH et concentration des ions hydroxyde

Dans une solution aqueuse diluée à l'équilibre :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_e + \log[\mathrm{HO}^-]$$

À $25\,^\circ\mathrm{C}$, $\mathrm{pH} = 14 + \log[\mathrm{HO}^-]$, et inversement $[\mathrm{HO}^-] = 10^{\mathrm{pH}-14}$, la concentration étant exprimée en $\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$.

Méthode : Calculer un pH ou une concentration en ions oxonium ou hydroxyde

1. **Identifier** la concentration connue : $[\mathrm{H_3O}^+]$ ou $[\mathrm{HO}^-]$, en $\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$.
2. **Calculer** $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O}^+]$, ou $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_e + \log[\mathrm{HO}^-]$.
3. **Inversement**, $[\mathrm{H_3O}^+] = 10^{-\mathrm{pH}}$ et, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, $[\mathrm{HO}^-] = 10^{\mathrm{pH}-14}$.
4. **Arrondir** : un pH s'écrit avec autant de décimales que la concentration a de chiffres significatifs.
5. **Conclure** sur la nature de la solution en comparant le pH à 7 à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

Exemple : pH d'une solution de méthylamine

Une solution de méthylamine $\mathrm{CH_3NH_2}$ a un pH égal à $11{,}80$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$: elle est basique, puisque $11{,}80 > 7$.

$$\begin{aligned}[\mathrm{H_3O}^+] &= 10^{-11{,}80}\\ &= 1{,}6\times10^{-12}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\\ [\mathrm{HO}^-] &= 10^{11{,}80-14}\\ &= 6{,}3\times10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\end{aligned}$$

Le pH est donné avec deux décimales : chaque concentration en garde deux chiffres significatifs.

Attention : Concentration apportée et concentration en ions oxonium

Pour un acide faible, $[\mathrm{H_3O}^+]$ est plus petite que la concentration apportée C : la réaction avec l'eau est limitée. Écrire $\mathrm{pH} = -\log C$ n'est juste que pour un acide fort.

Attention : Décimales d'un pH

Un pH n'a pas d'unité, et ses chiffres significatifs se comptent après la virgule : $[\mathrm{H_3O}^+] = 2{,}5\times10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$, connue avec deux chiffres significatifs, donne $\mathrm{pH} = 2{,}60$, et non $2{,}6$ ni $2{,}602$.

Constante d'acidité et pKA d'un couple

Remarque : Constante d'équilibre d'une réaction

La constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction est la valeur que prend le quotient de réaction Q_r dans l'état d'équilibre du système ; elle ne dépend que de la température. Le solvant, l'eau, n'apparaît pas dans l'expression de Q_r.

Définition : Constante d'acidité d'un couple acide/base

La réaction d'un acide AH avec l'eau s'écrit :

$$\mathrm{AH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

La **constante d'acidité** K_A du couple $\mathrm{AH/A^-}$ est la constante d'équilibre associée à cette équation :

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

L'eau, solvant, n'apparaît pas dans l'expression. K_A ne dépend que de la température. On pose $\mathrm{p}K_A = -\log K_A$, soit $K_A = 10^{-\mathrm{p}K_A}$. Pour un couple écrit $\mathrm{BH^+/B}$, la définition est la même, l'acide étant $\mathrm{BH^+}$.

Propriété : Relation entre le pH et le pKA d'un couple

Pour un couple $\mathrm{AH/A^-}$ présent dans une solution aqueuse à l'équilibre :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{AH}]}$$

Méthode : Écrire une constante d'acidité ou la constante d'une réaction acido-basique

1. **Écrire** l'équation de la réaction de l'acide du couple avec l'eau, ou celle de la réaction entre l'acide d'un couple et la base de l'autre.
2. **Écrire** le quotient à l'équilibre : produits au numérateur, réactifs au dénominateur, sans l'eau.
3. **Pour une réaction entre deux couples**, $K = \dfrac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$, l'indice 1 désignant le couple de l'acide qui réagit.
4. **Interpréter** : plus K est grande, plus la réaction est avancée ; au-delà de 10^4, on la considère comme pratiquement totale.

Exemple : Constante d'acidité de l'acide fluorhydrique

Pour le couple $\mathrm{HF/F^-}$, $\mathrm{p}K_A = 3{,}2$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. La réaction de l'acide avec l'eau s'écrit :

$$\mathrm{HF_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons F^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

$$K_A = 10^{-3{,}2} \approx 6 \times 10^{-4}$$

Le $\mathrm{p}K_A$ a une décimale, K_A garde donc un chiffre significatif. Dans une solution de pH égal à $4{,}2$ qui contient les deux formes :

$$\log \frac{[\mathrm{F^-}]}{[\mathrm{HF}]} = 4{,}2 - 3{,}2 = 1$$

donc $[\mathrm{F^-}] = 10\,[\mathrm{HF}]$.

Force des acides et des bases

Remarque : Taux d'avancement final

Le taux d'avancement final d'une réaction est le quotient $\tau = x_f / x_{\max}$ de l'avancement final par l'avancement maximal, tous deux lus sur le tableau d'avancement. Pour la réaction d'un acide avec l'eau, $\tau < 1$ traduit une transformation limitée.

Propriété : Force des acides et des bases

À la même concentration apportée et à la même température :

- un acide est d'autant plus **fort** que la constante d'acidité K_A de son couple est grande, c'est-à-dire que son $\mathrm{p}K_A$ est petit : le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est plus grand et le pH de sa solution plus petit ;
- une base est d'autant plus **forte** que la constante d'acidité K_A de son couple est petite, c'est-à-dire que son $\mathrm{p}K_A$ est grand.

Un acide fort, comme une base forte, réagit totalement avec l'eau. À $25\,^\circ\mathrm{C}$, on associe aux couples de l'eau $\mathrm{p}K_A = 0$ pour $\mathrm{H_3O^+/H_2O}$ et $\mathrm{p}K_A = 14$ pour $\mathrm{H_2O/HO^-}$.

Méthode : Comparer la force de deux acides ou de deux bases

1. **Vérifier** que les solutions comparées ont la même concentration apportée et la même température.
2. **Comparer** les $\mathrm{p}K_A$: l'acide le plus fort a le plus petit $\mathrm{p}K_A$; la base la plus forte appartient au couple de plus grand $\mathrm{p}K_A$.
3. **À défaut de** $\mathrm{p}K_A$, comparer les pH (le plus petit pH signale l'acide le plus fort) ou les taux d'avancement finals.
4. **Justifier** par une phrase qui nomme la grandeur comparée.

Exemple : Acide fluorhydrique et ion méthylammonium

Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\mathrm{p}K_A(\mathrm{HF/F^-}) = 3{,}2$ et $\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3NH_3^+/CH_3NH_2}) = 10{,}7$.

- $3{,}2 < 10{,}7$: l'acide HF est plus fort que l'ion méthylammonium $\mathrm{CH_3NH_3^+}$.
- La méthylamine $\mathrm{CH_3NH_2}$ appartient au couple de plus grand $\mathrm{p}K_A$: c'est une base plus forte que l'ion fluorure $\mathrm{F^-}$.
- À la même concentration apportée, la solution d'acide fluorhydrique a le plus petit pH des deux solutions acides.

Attention : Sens de variation de KA et de pKA

K_A et $\mathrm{p}K_A$ varient en sens contraires. L'acide le plus fort a le plus **grand** K_A mais le plus **petit** $\mathrm{p}K_A$.

Constante d'une réaction acido-basique

Propriété : Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

La réaction entre l'acide $\mathrm{A_1H}$ du couple $\mathrm{A_1H/A_1^-}$ et la base $\mathrm{A_2^-}$ du couple $\mathrm{A_2H/A_2^-}$ s'écrit :

$$\mathrm{A_1H_{(aq)} + A_{2\,(aq)}^- \rightleftharpoons A_{1\,(aq)}^- + A_2H_{(aq)}}$$

Sa constante d'équilibre s'exprime avec les constantes d'acidité des deux couples :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{\,\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$$

Exemple : Réaction de l'acide fluorhydrique sur la méthylamine

L'acide fluorhydrique réagit sur la méthylamine, base de l'autre couple :

$$\begin{aligned}&\mathrm{HF_{(aq)}} \\ &+ \mathrm{CH_3NH_{2\,(aq)}} \\ &\rightleftharpoons \mathrm{F_{(aq)}^-} \\ &+ \mathrm{CH_3NH_{3\,(aq)}^+}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K &= 10^{\,10{,}7 - 3{,}2} \\ &= 10^{7{,}5} \\ &\approx 3 \times 10^{7}\end{aligned}$$

$K > 10^4$: la réaction est pratiquement totale.

Prédominance et indicateurs colorés

Propriété : Domaines de prédominance d'un couple

Pour un couple $\mathrm{AH/A^-}$ en solution aqueuse :

- si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, la forme acide prédomine : $[\mathrm{AH}] > [\mathrm{A^-}]$;

- si $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, les deux formes ont la même concentration ;
- si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$, la forme basique prédomine : $[\mathrm{A}^-] > [\mathrm{AH}]$.

Le **diagramme de prédominance** résume ces cas sur un axe gradué en pH, partagé en deux domaines par la valeur $\mathrm{p}K_A$.

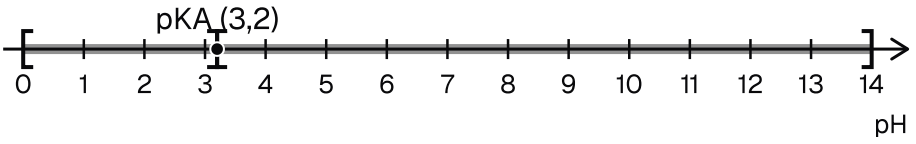


Diagramme de prédominance du couple HF/F- à 25 °C : HF prédomine pour un pH inférieur à 3,2, l'ion F- pour un pH supérieur.

Exemple : Espèce prédominante selon le pH

- Dans une solution de pH $2{,}5$, $\mathrm{pH} < 3{,}2$: la forme acide HF prédomine.
- Dans une solution de pH $6{,}0$, $\mathrm{pH} > 3{,}2$: l'ion fluorure F^- prédomine.
- Dans une solution de pH $9{,}0$, $9{,}0 < 10{,}7$: l'ion méthylammonium $\mathrm{CH_3NH_3^+}$ prédomine sur la méthylamine.

Définition : Indicateur coloré et zone de virage

Un **indicateur coloré** acido-basique est un couple acide/base, noté $\mathrm{HInd}/\mathrm{Ind}^-$, dont la forme acide et la forme basique n'ont pas la même couleur. Sa **zone de virage** est l'intervalle de pH dans lequel aucune des deux teintes ne l'emporte nettement : elle encadre le $\mathrm{p}K_A$ du couple, approximativement de $\mathrm{p}K_A - 1$ à $\mathrm{p}K_A + 1$. Pour un pH inférieur à la zone de virage, la solution prend la teinte de la forme acide ; pour un pH supérieur, celle de la forme basique. La **teinte sensible** est observée dans la zone de virage.

Méthode : Lire un diagramme de prédominance ou de distribution

1. **Placer** le $\mathrm{p}K_A$ du couple sur l'axe des pH : à gauche la forme acide, à droite la forme basique.
2. **Situer** le pH de la solution par rapport au $\mathrm{p}K_A$ et nommer l'espèce qui prédomine.
3. **Sur un diagramme de distribution**, lire le pourcentage de chaque forme à l'abscisse du pH ; l'intersection des deux courbes donne le $\mathrm{p}K_A$.
4. **Calculer**, si besoin, $\dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]} = 10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A}$.

Diagramme de distribution des espèces

Propriété : Pourcentages des deux formes d'un couple

Pour un couple AH/A^- en solution aqueuse, le pourcentage de la forme basique est :

$$\%\,\mathrm{A}^- = \frac{100}{1+10^{\,\mathrm{p}K_A-\mathrm{pH}}}$$

où $\%\,\mathrm{A}^- = 100\cdot\dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]+[\mathrm{A}^-]}$, et celui de la forme acide est $\%\,\mathrm{AH} = 100-\%\,\mathrm{A}^-$. Le **diagramme de distribution** représente ces deux pourcentages en fonction du pH ; les deux courbes se coupent au point d'abscisse $\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_A$, où chaque forme représente $50\,\%$ du couple.

Exemple : Pourcentage d'ion fluorure à pH 4,2

Pour le couple HF/F^-, dans une solution de pH égal à $4{,}2$:

$$\begin{aligned}\%\,\mathrm{F}^- &= \frac{100}{1+10^{\,3{,}2-4{,}2}}\\ &= \frac{100}{1{,}1}\\ &\approx 91\end{aligned}$$

L'ion fluorure représente environ $91\,\%$ du couple et l'acide HF environ $9\,\%$: la forme basique prédomine, en accord avec le diagramme de prédominance.

Titrage pH-métrique et équivalence

Définition : Titrage et équivalence

Un **titrage** détermine la concentration d'une espèce dans une solution à l'aide d'une réaction support **rapide**, **totale** et **unique**, dont l'équation s'écrit avec une seule flèche $\longrightarrow$. L'**équivalence** est atteinte lorsque le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de cette équation : avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré. Le volume de solution titrante versé à l'équivalence est noté V_E.

Propriété : Relation à l'équivalence d'un titrage acido-basique

On titre un volume V_A d'une solution d'acide AH, de concentration C_A, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_B. La réaction de titrage est :

$$\mathrm{AH_{(aq)}} + \mathrm{HO^-_{(aq)}} \longrightarrow \mathrm{A^-_{(aq)}} + \mathrm{H_2O_{(\ell)}}$$

Le volume V_E versé à l'équivalence vérifie :

$$C_A\cdot V_A = C_B\cdot V_E$$

La même relation vaut pour une base titrée par une solution d'acide chlorhydrique, les rôles étant échangés.

Remarque : Conduite d'un titrage pH-métrique

La solution titrée est prélevée à la pipette jaugée et versée dans un bécher placé sur un agitateur magnétique ; la solution titrante remplit une burette graduée. Le pH-mètre est étalonné avant les mesures. On note le pH après chaque ajout, par petits volumes au voisinage du saut de pH.

Exemple : Concentration d'une solution d'acide fluorhydrique

On titre $V_A = 10{,}0\,\text{mL}$ d'une solution d'acide fluorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 5{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour $V_E = 12{,}0\,\text{mL}$.

$$\begin{aligned}&\text{HF}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}\\ &\longrightarrow \text{F}^-_{(\text{aq})}\\ &+ \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}\end{aligned}$$

État	HF	HO^-	F^-
initial	C_AV_A	C_BV_E	0
équivalence	$C_AV_A - x_E$	$C_BV_E - x_E$	x_E

À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés : $x_E = C_AV_A = C_BV_E$.

$$\begin{aligned}x_E &= C_BV_E\\ &= 6{,}00 \times 10^{-4}\,\text{mol}\end{aligned}$$

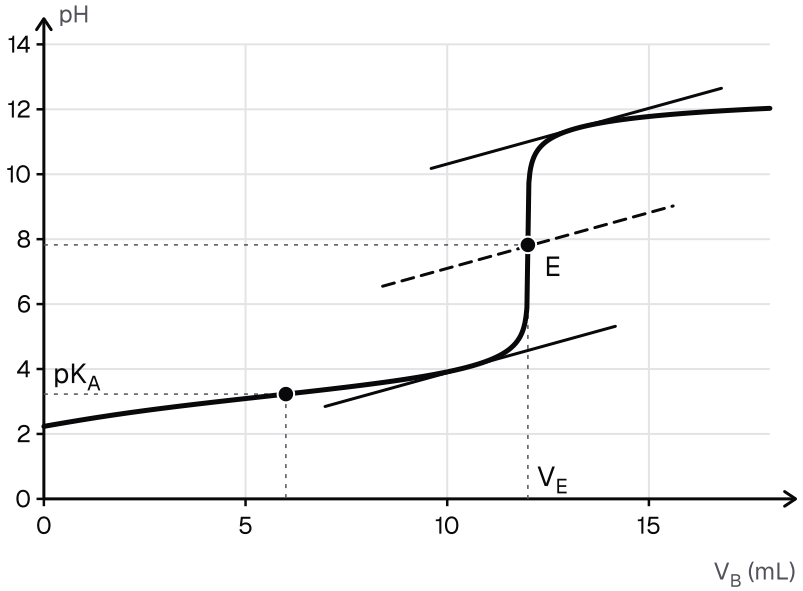
$$\begin{aligned}C_A &= \frac{C_BV_E}{V_A}\\ &= \frac{5{,}00 \times 10^{-2} \times 12{,}0}{10{,}0}\\ &= 6{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$

Courbe de titrage, tangentes et demi-équivalence

Méthode : Exploiter une courbe de titrage pH-métrique

1. **Écrire** l'équation de la réaction de titrage avec une seule flèche.
2. **Repérer l'équivalence** par la méthode des tangentes parallèles : deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la parallèle équidistante, qui coupe la courbe au point d'équivalence $E(V_E ; \text{pH}_E)$.
3. **Calculer** la concentration inconnue par la relation à l'équivalence, en s'appuyant sur le tableau d'avancement.
4. **Pour un acide faible**, lire le pH à $\dfrac{V_E}{2}$: il donne le $\text{p}K_A$ du couple.

5. **Annoncer** les valeurs lues comme des lectures graphiques approchées.



Titrage de 10,0 mL d'acide fluorhydrique (pKA = 3,2) par l'hydroxyde de sodium à 5,00×10⁻² mol/L. Méthode des tangentes parallèles : VE ≈ 12,0 mL et pH à l'équivalence ≈ 7,82 ; à la demi-équivalence, pH ≈ 3,23, proche du pKA.

Équivalence E : V_E ≈ 12 mL, pH ≈ 7,82.

Demi-équivalence : volume ≈ 6 mL, pH ≈ 3,23, voisin de $\mathrm{p}K_A$ = 3,2.

Méthode des tangentes parallèles : la parallèle équidistante coupe la courbe en un volume lu ≈ 12 mL ; lecture graphique.

Propriété : pH à la demi-équivalence

Lors du titrage d'un acide faible AH par une base forte, à la **demi-équivalence**, c'est-à-dire pour un volume versé $V = \dfrac{V_E}{2}$:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$$

dans la mesure où les réactions de l'acide et de sa base conjuguée avec l'eau sont négligeables devant la réaction de titrage. De même, lors du titrage d'une base faible B par un acide fort, le pH à la demi-équivalence est égal au $\mathrm{p}K_A$ du couple $\mathrm{BH^+/B}$.

Attention : Validité de pH = pKA à la demi-équivalence

L'égalité $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$ à la demi-équivalence ne vaut que pour un acide faible (ou une base faible) titré par une base forte (ou un acide fort). Pour un acide fort, le pH à la demi-équivalence ne donne aucun $\mathrm{p}K_A$.

Attention : pH à l'équivalence et neutralité

L'équivalence n'est pas le point où $\mathrm{pH} = 7$: pour un acide faible titré par une base forte, la solution contient alors la base conjuguée et $\mathrm{pH}_E > 7$; pour une base faible titrée par un acide fort, $\mathrm{pH}_E < 7$.

Choix d'un indicateur coloré

Propriété : Choix d'un indicateur coloré pour un titrage

Un indicateur coloré convient pour repérer l'équivalence d'un titrage acido-basique si sa **zone de virage contient le pH à l'équivalence** pH_E et se trouve, pour l'essentiel, dans le saut de pH de la courbe de titrage.

Méthode : Choisir un indicateur coloré pour un titrage

1. **Lire** sur la courbe, ou calculer, le pH à l'équivalence pH_E et l'étendue du saut de pH.
2. **Comparer** pH_E aux zones de virage des indicateurs proposés.
3. **Retenir** l'indicateur dont la zone de virage contient pH_E et se trouve, pour l'essentiel, dans le saut ; écarter les autres en disant pourquoi.
4. **Décrire** le changement de teinte observé à l'équivalence.

Exemple : Indicateur pour le titrage de la méthylamine

On titre $10{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution de méthylamine de concentration $4{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ ($\mathrm{p}K_A = 10{,}7$) par l'acide chlorhydrique de concentration $5{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. À l'équivalence, le pH-mètre indique $\mathrm{pH}_E \approx 6{,}2$: ce pH est inférieur à 7, car la solution contient alors l'ion méthylammonium, acide.

Parmi l'hélianthine ($3{,}1$ à $4{,}4$), le bleu de bromothymol ($6{,}0$ à $7{,}6$) et la phénolphtaléine ($8{,}2$ à $10{,}0$), seule la zone de virage du bleu de bromothymol contient pH_E : c'est l'indicateur qui convient. Il passe du bleu au jaune à l'équivalence.