

L'ESSENTIEL DU COURS

A- Application de la loi d'action de masse aux réactions acide-base

* Rappel :

- Un monoacide est une entité chimique électriquement chargée ou non, capable de libérer un ion H^+ au cours d'une réaction chimique. $AH \rightleftharpoons H^+ + A^-$.
- Une monobase est une entité chimique électriquement chargée ou non, capable de capter un ion H^+ au cours d'une réaction chimique. $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$.
- Un couple acide base (AH/A^- ou BH^+/B) est un ensemble d'un acide et d'une base conjuguée l'une de l'autre.
- Une réaction acide base résulte d'un transfert d'ion H^+ d'un acide AH vers une base B d'un autre couple. $AH + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$.
Les couples acide base mis en jeu sont AH/A^- et BH^+/B .
- Les couples Acide base de l'eau sont H_3O^+/H_2O et H_2O/OH^- .
- * On considère la réaction acide base mettant en jeu les couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- :
 $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$.

La loi d'action de masse appliquée à la réaction acide base: $K = \frac{[A_1^-]_{eq} [A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq} [A_2^-]_{eq}}$.

- Si $k > 1$ l'acide A_1H est plus fort que A_2H et la base A_2^- est plus forte que A_1^- .
- Si $k < 1$ l'acide A_2H est plus fort que A_1H et la base A_1^- est plus forte que A_2^- .
- Si $k = 1$ l'acide A_1H et A_2H sont de force comparables et les bases A_1^- et A_2^- sont de forces comparables.

* Remarques :

- Le couple acide base ayant l'acide le plus fort possède la base conjuguée la plus faible.
- La base conjuguée d'un acide fort est inerte.
- La base conjuguée d'un acide faible est faible.
- La base conjuguée d'un acide inerte est forte.
- Si $k > 10^4$ alors la réaction est pratiquement totale dans le sens direct.
- Si $k < 10^{-4}$ alors la réaction est pratiquement totale dans le sens inverse.

* Condition d'évolution spontanée : $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$.

$$\pi = \frac{[A_1^-]_{eq} [A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq} [A_2^-]_{eq}} \text{ et } K = \frac{[A_1^-]_{eq} [A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq} [A_2^-]_{eq}}$$

- Si $\pi < k$ la réaction directe se produit spontanément.
- Si $\pi > k$ la réaction inverse se produit spontanément.
- Si $\pi = k$ le système n'évolue pas spontanément, il est en état d'équilibre chimique.

* La constante d'acidité, K_a , d'un couple acide base AH/A^- est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide AH avec l'eau : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}. K_a \text{ ne dépend que de la température.}$$

* Remarques :

- $pK_a = -\log k_a$ alors $k_a = 10^{-pK_a}$
- Un acide est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité k_a est grande et que la valeur de son pK_a est faible.

- Pour la réaction : $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$. $K = \frac{[A_1^-]_{eq} [A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq} [A_2^-]_{eq}} = \frac{k_{a_1}}{[H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$.

Alors $pK = pK_{a_1} - pK_{a_2}$

* La constante de basicité K_b d'un couple acide base est la constante d'équilibre de la réaction de la base avec l'eau : $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$k_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}. K_b \text{ ne dépend que de la température.}$$

* Remarques :

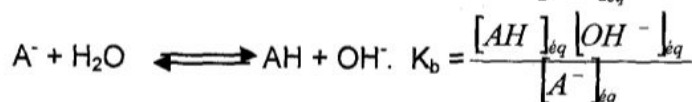
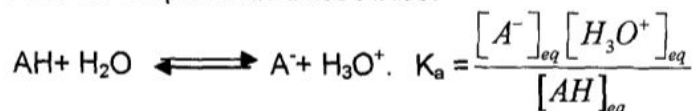
$pK_b = -\log k_b$ alors $k_b = 10^{-pK_b}$.

Une base est d'autant plus forte que la valeur de K_b est grande et que la valeur de son pK_b est faible.

Pour la réaction : $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$. $K = \frac{[A_1^-]_{eq} [A_2H]_{eq}}{[A_1H]_{eq} [A_2^-]_{eq}} = \frac{k_{b_2}}{[HO^-]} \times \frac{[HO^-]}{K_{b_1}} = \frac{K_{b_2}}{K_{b_1}}$.

alors $pK = pK_{b_2} - pK_{b_1}$

- Pour un couple acide base AH/A^- :



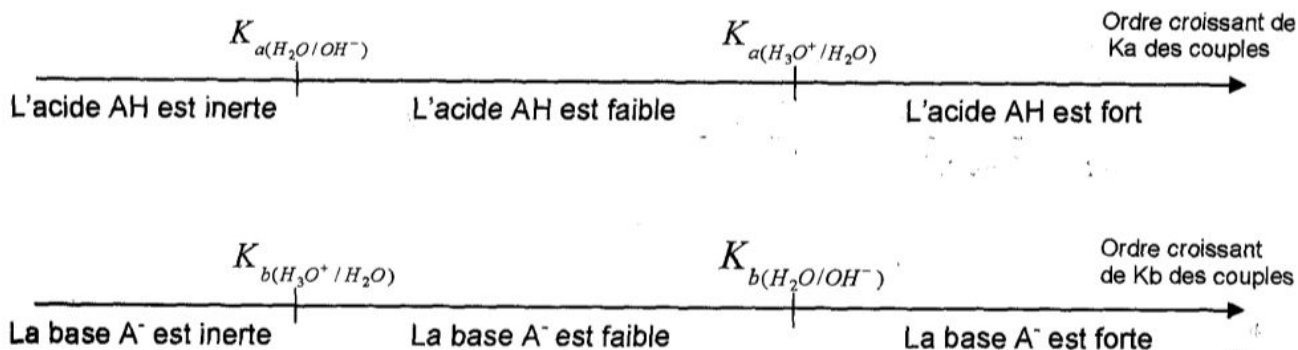
$$K_a K_b = [H_3O^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq} = k_e \text{ alors } pK_a + pK_b = pK_e \text{ avec } pK_e = -\log K_e$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C } K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq} = 10^{-14} \text{ et } pK_e = 14.$$

A 25°C

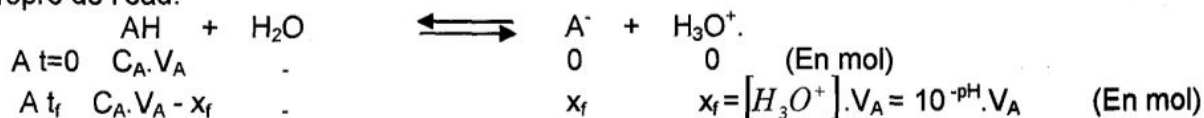
$$K_{a(H_3O^+/H_2O)} = \frac{[H_3O^+]_{eq} [H_2O]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}} = [H_2O]_{eq} = 55,55 ; K_{b(H_3O^+/H_2O)} = \frac{K_e}{K_{a(H_3O^+/H_2O)}} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

$$K_{a(H_2O/OH^-)} = \frac{[H_3O^+]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = \frac{k_e}{[H_2O]_{eq}} = 1,8 \cdot 10^{-16} ; K_{b(H_2O/OH^-)} = \frac{K_e}{K_{a(H_2O/OH^-)}} = 55,55.$$



* Le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation d'un acide AH dans l'eau.

Si la concentration molaire de la solution d'acide AH $C_A > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH de sa solution est inférieur à 6 alors on peut négliger la quantité de matière d'ion OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau.



D'autre part : $\tau_f = \frac{x_f}{x_m}$

En supposant que la réaction est totale $C_A \cdot V_A - x \geq 0$ alors $x \leq C_A \cdot V_A$ d'où $x_m = C_A \cdot V_A$

par suite $\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] V_A}{C_A V_A} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A}$

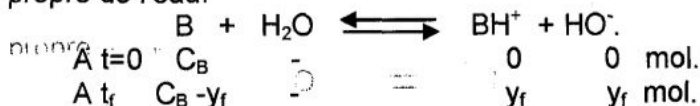
Si l'acide est fort alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A$ d'où $\tau_f = 1$.

Si l'acide est faible alors $[\text{H}_3\text{O}^+] < C_A$ d'où $\tau_f < 1$.

- * Deux solutions d'acide de même concentration C, l'acide le plus fort est celui dont le τ_f de sa réaction avec l'eau est le plus grand ou le pH de sa solution est le plus petit.
- * Deux solutions d'acide de même pH, l'acide le plus fort est celui dont la concentration de sa solution aqueuse est la plus petite.
- * Deux réactions d'ionisation dans l'eau de deux acides de même τ_f , l'acide le plus fort est celui dont la concentration de sa solution aqueuse est la plus petite.

* Le taux d'avancement final de la réaction d'ionisation d'une base B dans l'eau.

Si la concentration molaire de la solution de base B $C_B > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH de sa solution est supérieur à 8 alors on peut négliger la quantité de matière d'ion H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau.



* On suppose que la réaction est totale alors $C_B - y_m = 0$ alors $C_B = y_m$.

* $y_f = [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-\text{p}K_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$ d'où $\tau_f = \frac{y_f}{y_m} = \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_e}}{C_B}$

Si la base est forte alors $[\text{OH}^-] = C_B$ d'où $\tau_f = 1$.

Si la base est faible alors $[\text{OH}^-] < C_B$ d'où $\tau_f < 1$.

- * Deux solutions de base de même concentration C, la base la plus forte est celle dont le τ_f de sa réaction avec l'eau est le plus grand ou le pH de sa solution est le plus grande.
- * Deux solutions de base de même pH, la base la plus forte est celle dont la concentration de sa solution aqueuse est la plus petite.
- * Deux réactions d'ionisation dans l'eau de deux bases de même τ_f , la base la plus forte est celui dont la concentration de sa solution aqueuse est la plus petite.