

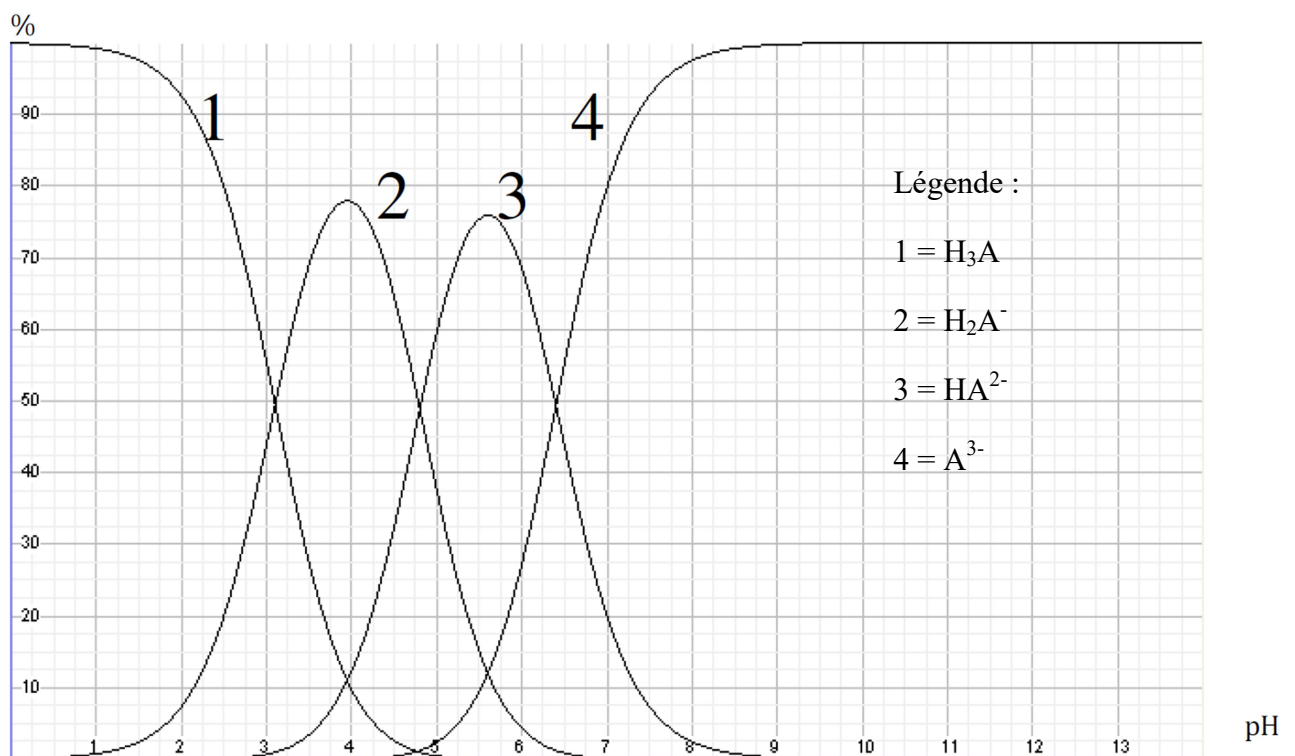
**Exemples de cours (à maîtriser)**

Exemple 8.11 : Lecture des pKa successifs de l'acide citrique

L'acide citrique est un composé organique de formule brute C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Il est capable de libérer successivement 3 protons H<sup>+</sup>. Pour plus de simplicité on le note H<sub>3</sub>A.

En milieu très acide, il comporte ses trois protons et au fur et à mesure que le pH augmente / que le milieu devient plus basique, il libère ses différents protons.

On a en fait pour ce polyacide 3 couples acide/base successifs :

$$\begin{aligned} & \text{H}_3\text{A} / \text{H}_2\text{A}^- \\ & \text{H}_2\text{A}^- / \text{HA}^{2-} \\ & \text{HA}^{2-} / \text{A}^{3-} \end{aligned}$$


Par lecture graphique, déterminer pK<sub>a1</sub>(H<sub>3</sub>A / H<sub>2</sub>A<sup>-</sup>), pK<sub>a2</sub>(H<sub>2</sub>A<sup>-</sup> / HA<sup>2-</sup>) et pK<sub>a3</sub>(HA<sup>2-</sup> / A<sup>3-</sup>).

Exemple 8.12 :

Données : pK<sub>a</sub>(HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 1,9 et pK<sub>a</sub>(HF/F<sup>-</sup>) = 3,2

Construire d'une part le diagramme de prédominance acido-basique du couple HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, et d'autre part le diagramme de prédominance acido-basique du couple HF/F<sup>-</sup>.

La réaction entre HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> avec F<sup>-</sup> est-elle favorable thermodynamiquement? On raisonnera sur la compatibilité des espèces HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et F<sup>-</sup>

#### 4. Comment prévoir qualitativement l'état final pour une réaction acido-basique ?

On utilise les diagrammes de prédominance.

##### a) Construction et signification des diagrammes de prédominance acido-basique

On porte en abscisse la valeur de la grandeur mesurée expérimentalement : ici c'est  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$

- Relation d'Henderson liant pH aux concentrations:

Pour rappel :  $K_a = \frac{[\text{base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$

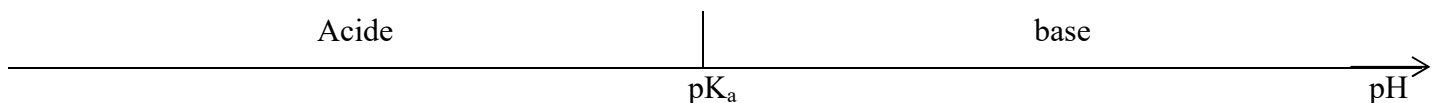
On applique le logarithme décimal :  $-\log(K_a) = -\log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right) - \log([\text{H}_3\text{O}^+])$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{p}K_a = -\log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right) + \text{pH} \\ \downarrow \end{array}$$

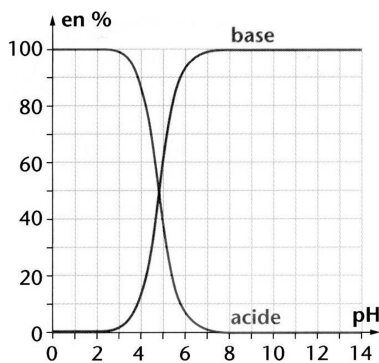
Conclusion : Relation d'Henderson :  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right)$

- Obtention des régions du diagramme de prédominance:

- si  $\text{pH} > \text{p}K_a$ , alors  $\log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right) > 0$  donc  $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} > 1$
  - si  $\text{pH} < \text{p}K_a$ , alors  $\log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right) < 0$  donc  $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} < 1$
- On trouve l'acide à gauche de la valeur de  $\text{p}K_a$  et la base à droite de la valeur  $\text{p}K_a$



- Signification en termes de distribution des formes acide et basique:



Pour pH "faible", le pourcentage d'acide est important: il prédomine. Pour pH "élevé", la base prédomine. A l'égalité des pourcentages,  $\text{pH} = \text{p}K_a$

#### Exemple 8.11

- b) Utilisation des diagrammes de prédominance acido-basique pour prévoir les espèces incompatibles

Règle de lecture : Si les deux réactifs ont :

- des domaines de prédominance disjoints : alors ces espèces sont incompatibles et la réaction écrite à bien lieu
- une partie commune dans leurs domaines de prédominance : alors ces espèces sont compatibles et la réaction écrite n'a pas lieu

#### Exemple 8.12

**I. Caractéristiques des équilibres acido-basiques**

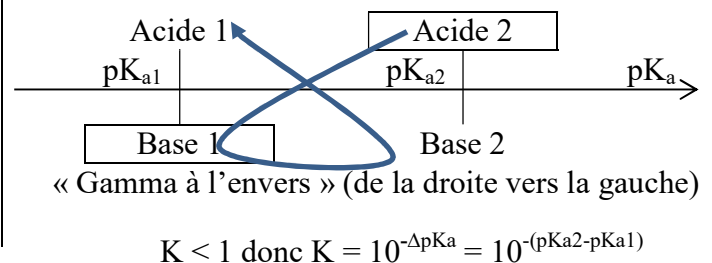
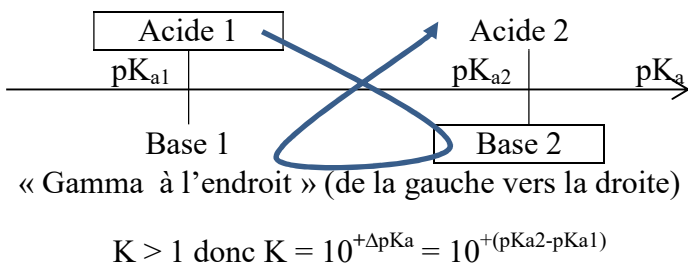
- Dans le cas d'un acide faible (dont la base conjuguée est elle-aussi faible), on définit la **constante d'acidité  $K_a$**  comme la constante de l'équilibre :  $\text{acide} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{base} + \text{H}_3\text{O}^+$

d'où 
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot [\text{base}]_{eq}}{[\text{acide}]_{eq}}$$

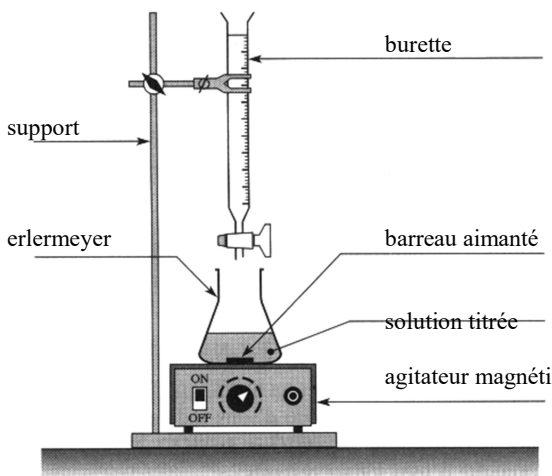
- On définit  $\text{p}K_a = -\log(K_a)$  qui sert à classer les acides et les bases. Plus  $\text{p}K_a$  est faible, plus l'acide se rapproche d'un acide fort : l'acide le plus « fort » dans l'eau est  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Plus  $\text{p}K_a$  est grand, plus la base se rapproche d'une base forte.
- Dans l'eau, il se produit toujours la réaction d'**autoprotolyse de l'eau** :  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$  de constante d'équilibre  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot [\text{HO}^-]_{eq} = 10^{-14}$  à 25°C
- En conséquence  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$  et  $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$
- Un acide fort est tel que  $\text{acide} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{base} + \text{H}_3\text{O}^+$  est totale.  
Une base forte est telle que  $\text{base} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{acide} + \text{HO}^-$  est totale  
Par exemple, une solution de HCl (acide fort) dans l'eau contient  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  mais ne contient plus HCl !

**II. Prévion des équilibres acido-basiques**

- Pour la réaction acido-basique  $\text{acide1} + \text{base2} = \text{base1} + \text{acide2}$ , la constante  $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{(\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1})}$
- La constante d'équilibre peut être retrouvée graphiquement grâce à la « règle du gamma » :



**III. Réaction de titrage acidobasique**



- Une réaction de titrage doit être rapide, quasi-totale et permettre de repérer l'équivalence par une technique connue.
- L'équivalence est une situation particulière qui a lieu au cours du titrage : les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques :  
Exemple : Titrage de  $\text{NH}_3$  (titré) par  $\text{H}_3\text{O}^+$  (titrant) selon la réaction :  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$   
A l'équivalence, il a  $n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$  donc  $C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_e$   
donc  $C_b = C_a \cdot V_e / V_b$