

Constante de réaction

1. Définitions :

- Acide : espèce capable de céder un proton H^+ : $AH \rightarrow A^- + H^+$
- Base : espèce capable de capter un proton H^+ : $B + H^+ \rightarrow BH^+$
- Couple acide/base : formé de l'acide et de sa base conjuguée : AH/A^- ou BH^+/B
- Définition du pH : $pH = -\text{Log} [H_3O^+]$
- Conséquence : concentration en ion oxonium d'une solution : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

2. Quotient de réaction :

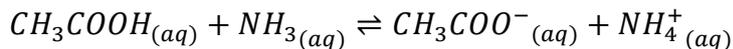
La thermodynamique chimique est une science qui permet de prévoir l'évolution des systèmes chimiques. Pour la réaction suivante, qui a lieu en solution aqueuse $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ la

thermodynamique définit le quotient de réaction : $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

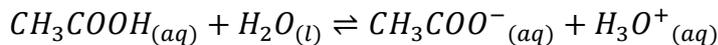
où les espèces A,B,C et D sont dissoutes dans la solution ; $[A]$, $[B]$, $[C]$ et $[D]$ sont les concentrations pour un avancement quelconque.

Exemples :

- Cas des réactions entre espèces dissoutes :



- Cas d'une réaction où le solvant est impliqué :



3. Constante d'équilibre :

La constante d'équilibre d'une réaction, notée K, associée à cette réaction est une grandeur sans dimension, caractéristique de cette réaction. Elle ne dépend que de la réaction et de la température.

K correspond au quotient de réaction à l'équilibre lorsque l'avancement final est atteint :

$$K = Q_{r,f} = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b}$$

Si $K > 10^4$, on peut considérer la réaction comme totale.

Si $K < 10^{-4}$, on peut considérer la réaction comme très peu avancée (n'a pas lieu)

Si $10^{-4} < K < 10^4$, la réaction est dite limitée.

4. Produit ionique de l'eau :

Le produit ionique correspond à la constante d'équilibre K_e de la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



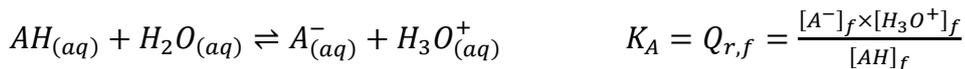
A 25°C, cette constante vaut $K_e = 10^{-14}$

ou bien $pK_e = 14$ avec $pK_e = -\text{Log} K_e$

Conséquence : calculer le pH de l'eau à 25°C

5. Constante d'acidité K_A et pK_A

On appelle constante d'acidité K_A , la constante de la réaction d'un acide avec l'eau :



Le pK_A du couple AH/A^- correspond alors à $pK_A = -\text{Log } K_A$

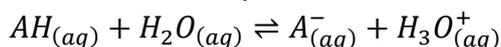
Calcul d'une constante d'acidité à partir du pH d'une solution aqueuse

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque, C_6H_5COOH noté AH , de concentration molaire apportée $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure le pH de la solution : $pH = 3,7$

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

Diagramme de prédominance :

Soit $K_A = \frac{[A^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide avec l'eau :



On peut également écrire : $\frac{K_A}{[H_3O^+]_f} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ soit $\frac{10^{-pK_A}}{10^{-pH}} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

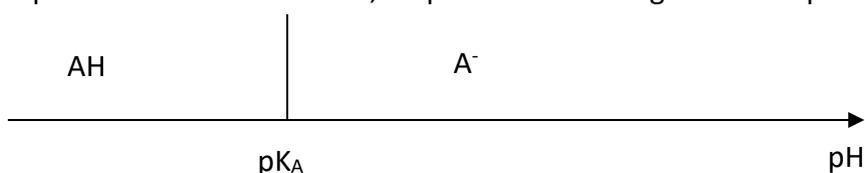
ou encore $10^{-pK_A + pH} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

Dans une solution où $pH < pK_A$, alors $10^{-pK_A + pH} < 1$ donc $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} < 1$ A^- est l'espèce minoritaire.

Dans une solution où $pH > pK_A$, alors $10^{-pK_A + pH} > 1$ donc $\frac{[A^-]_f}{[AH]_f} > 1$ A^- est l'espèce majoritaire.

Dans une solution où $pH = pK_A$, alors $10^{-pK_A + pH} = 1$ donc $[A^-]_f = [AH]_f$

A partir de ces informations, on peut tracer le diagramme de prédominance du couple AH/A^- :



6. Constante d'acidité d'une réaction acido-basique :

Exemple : on donne :

- pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- : $pK_{A1} = 4,78$
- pour le couple NH_4^+/NH_3 : $pK_{A2} = 9,25$

a. Donner l'expression K_{A1} et K_{A2} des constantes d'acidité associées à chaque couple.

b. Ecrire la réaction entre l'acide acétique et l'ammoniac.

Donner l'expression de la constante K de la réaction écrite.

c. Exprimer K en fonction de K_{A1} et K_{A2} , puis en fonction de pK_{A1} et pK_{A2}

Calculer la valeur de K et conclure quant à l'avancement de cette réaction.

Généralisation :

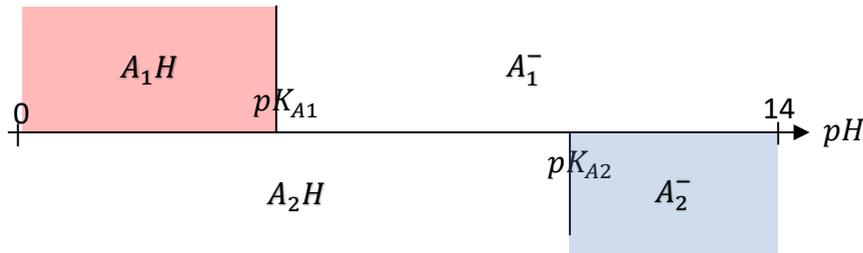
Soient 2 couples acido-basique A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- , dont les pK_A sont respectivement notés pK_{A1} et pK_{A2} .

On s'intéresse à la réaction entre A_1H et A_2^- : $A_1H_{(aq)} + A_2^-_{(aq)} \rightleftharpoons A_1^-_{(aq)} + A_2H_{(aq)}$

dont la constante est :

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{-pK_{A1} + pK_{A2}}$$

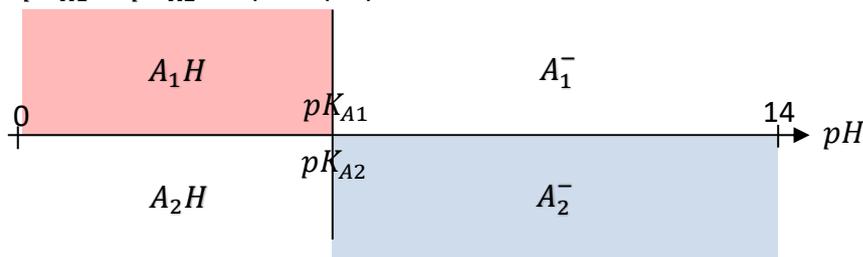
- Si $pK_{A1} < pK_{A2}$:



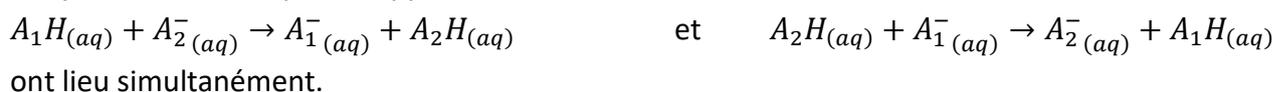
L'acide et la base mis en présence ont des domaines de prédominance disjoints. Il n'existe pas de solution où ces espèces peuvent coexister. Le système évolue dans le sens direct, pour produire des A_1^- et des A_2H .

- Si $pK_{A2} > pK_{A1} + 4$, alors $K > 10^4$: la réaction qui a lieu peut être considérée comme totale
- Si $pK_{A1} < pK_{A2} < pK_{A1} + 4$, alors $1 < K < 10^4$: la réaction conduit à un équilibre chimique

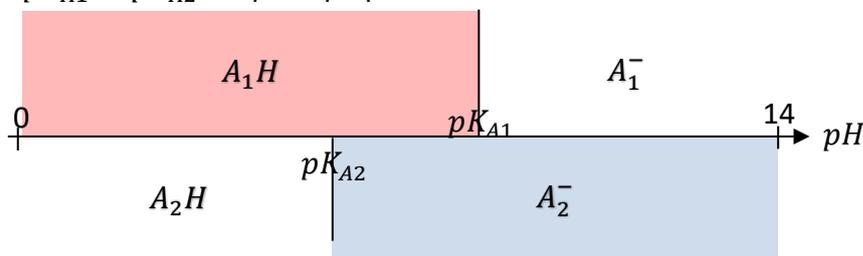
- Si $pK_{A1} = pK_{A2}$ ce qui implique $K = 1$



Le système n'évolue pas en apparence car les réactions



- Si $pK_{A1} > pK_{A2}$ ce qui implique $0 < K < 1$



L'acide et la base mis en présence ont des parties communes de domaines de prédominance. Ces espèces peuvent donc coexister. Le système évolue peu, on dit qu'il est « peu déplacé » dans le sens direct.

Si $pK_{A2} < pK_{A1} - 4$, alors $K > 10^{-4}$: on peut considérer que la réaction n'a pas lieu. Le système, n'évolue pas.

Calcul du pH d'une solution

Méthode de la réaction prépondérante (ou méthode inductive)

- Lorsque l'on mélange des réactifs en solution, de nombreuses réactions peuvent avoir lieu et donner lorsque l'on atteint l'équilibre une composition très différente de la composition initiale.
- La méthode de la réaction prépondérante (R.P.) consiste à ne prendre en compte que les réactions dont l'avancement est conséquent, et à négliger les autres réactions qui modifient très peu la composition à l'équilibre.
- La réaction prépondérante à prendre en compte est celle qui fait intervenir les réactifs majoritaires et dont la constante d'équilibre est la plus grande. (Une réaction entre réactifs minoritaires, même totale, ne peut avoir qu'un avancement négligeable).
- L'avancement de la réaction prépondérante se calcule grâce à sa constante d'équilibre. Cet avancement permet de calculer les concentrations de toutes les espèces figurant dans la R.P.
- Les concentrations des autres espèces en solution se calculent en utilisant les constantes d'équilibre de ces réactions secondaires.
- Il faut s'assurer à la fin que les espèces majoritaires nouvelles ne réagissent pas significativement entre elles suivant une nouvelle réaction prépondérante, sinon il faut continuer le calcul...

1. Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$

Rappel : la concentration C correspond au nombre de mole d'acide chlorhydrique qu'on a dissoute pour fabriquer 1L de solution.

On donne pour le couple H_3O^+/H_2O : $pK_A = 0$

2. Calculer le pH d'une solution de soude ($Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$) de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$

On donne pour le couple H_2O/OH^- : $pK_A = 14$

3. Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$
On donne pour le couple acide éthanoïque/ ion éthanoate noté AH/A^- : $pK_A = 4,78$

4. Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$
On donne pour le couple NH_4^+/NH_3 noté BH^+/B : $pK_A = 9,2$

5. On mélange $V_1 = 10 mL$ de solution d'acide éthanoïque de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$, avec $V_2 = 10 mL$ de solution de soude de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$.

Calculer le pH du mélange dont le volume sera considéré égale à $V = V_1 + V_2$.

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,78$

$pK_A(H_2O/OH^-) = 14$

6. On mélange $V_1 = 11 mL$ de solution d'acide éthanoïque de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$, avec $V_2 = 10 mL$ de solution de soude de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$.

Calculer le pH du mélange dont le volume sera considéré égale à $V = V_1 + V_2$.

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,78$

$$pK_A(H_2O/OH^-) = 14$$

7. Calculer le pH d'un mélange de $V = 10 \text{ mL}$ d'acide acétique de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V = 10,0 \text{ mL}$ d'acide méthanoïque de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$
 $pK'_A(HCOOH/HCOO^-) = 3,8$

8. Calculer le pH d'un mélange de $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'acide acétique de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ d'acide méthanoïque de concentration $C_2 = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$
 $pK'_A\left(\frac{HCOOH}{HCOO^-}\right) = 3,8$

9. On mélange $V = 10 \text{ mL}$ de solution d'acide éthanoïque de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, avec $V = 10 \text{ mL}$ de solution d'ammoniac de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le pH du mélange.

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$
 $pK'_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

10. On considère la réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et l'ion ascorbate noté $AscH^-$. A 298K, on mélange 0,10mol d'acide éthanoïque et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ascorbate de sodium. Le volume de la solution aqueuse obtenue est $V=1,0L$. Calculer le pH de la solution obtenue.

On donne : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,78$ $pK_A(AscH_2/AscH^-) = 4,10$

Pour vérifier les résultats : <https://ph.lattellog.com/melange>