REACTIONS ACIDO-BASIQUES

Le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des ions H^+ en solution :

$$pH = - \log(a_{H+})$$

En solution aqueuse, ces ions sont présents sous forme d'ions hydronium H_3O^+ (ion H^+ solvaté : H_2O,H^+). On les note aussi $H^+_{(aq)}$.

On définit alors le pH par : $pH = - \log ([H_{3O+}]/C°)$ si les solutions sont suffisamment diluées en ions.

On admettra que la formule $pH = - \log ([H_{3O+}]/C°)$ peut être utilisée raisonnablement pour des concentrations en ions (en particulier H_3O^+ et HO^-) inférieures à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$. Dans ces solutions diluées, le pH est compris entre 1,0 et 13,0 (voir plus loin).
Pour les solutions plus concentrées, on ne peut plus dire grand-chose.
On admet en général qu'une solution de pH = 0,0 est une solution très concentrée en ions H_3O^+ (plusieurs $mol \cdot L^{-1}$), pour laquelle $a_{H3O+} = 1$.
De même, on admettra qu'une solution de pH = 14,0 est une solution très concentrée en ions HO^- (plusieurs $mol \cdot L^{-1}$), pour laquelle $a_{HO-} = 1$ (voir plus loin)

La concentration standard C° étant égale à 1 $mol.L^{-1}$, elle est souvent omise pour simplifier la notation. Par abus d'écriture, on écrit alors, bien que l'écriture ne soit pas homogène :

$$pH = -\log\left[H_3O^+\right] \text{ avec } [H_3O^+] \text{ exprimée en } mol.L^{-1}$$

Le pH caractérise l'acidité ou la basicité d'une solution.
Dans un milieu aqueux à 25 °C le pH est compris entre 0 et 14 :

- une solution de pH = 7 est dite neutre ;
- une solution de pH < 7 est dite acide ; plus son pH diminue, plus elle est acide ;
- une solution de pH > 7 est dite basique ; plus son pH augmente, plus elle est basique.

I- ACIDO-BASICITÉ (SELON BRONSTED)

Un acide est une espèce capable de céder un ou plusieurs protons H^+.
Une base est une espèce capable de capter un ou plusieurs protons H^+.

Un acide perdant un proton se transforme en base dite conjuguée capable de gagner un proton.
Ces deux espèces sont liées par un équilibre acide-base et forment un couple acido-basique :

$$\text{acide} = \text{base} + H^+$$

Pour qu'une réaction acido-basique ait lieu, il faut mettre en présence un acide et une base appartenant à des couples différents.

Remarque : à connaître par cœur :
- H_2SO_4 : acide sulfurique
- HNO_3 : acide nitrique
- HCl : acide chlorhydrique
- H_3PO_4 : acide phosphorique
- CH_3COOH : acide acétique (vinaigre)
- NaOH : soude ou hydroxyde de sodium
- NH_3 : ammoniac
- H_3O^+ ou $H^+_{(aq)}$: ion hydronium ou oxonium
- HO^- : ion hydroxyde

II- COMPOSES AMPHOTERES

Un composé amphotère est à la fois la forme acide d'un couple et la forme basique d'un autre.

Le cas le plus classique est celui de l'eau :

$$H_2O + H^+_{(aq)} = H_3O^+_{(aq)}$$
$$H_2O = HO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

Conséquence 1 : Le simple fait de placer un acide ou une base dans l'eau suffit à engendrer une réaction acido-basique.

Conséquence 2 : L'eau peut réagir sur elle même selon un équilibre acido-basique appelé autoprotolyse de l'eau :

$$H_2O + H_2O = H_3O_{(aq)}^+ + HO^-_{(aq)}$$

La constante d'équilibre de cette réaction est appelée constante d'autoprotolyse de l'eau et est définie par :

$$K_e(T) = a_{H3O+}.\ a_{HO-}$$

soit pour des solutions suffisamment diluées :

$$\boxed{K_e(T) = \frac{\left[H_3O^+\right]\left[HO^-\right]}{\left(C^0\right)^2}}$$

A 25°C, K_e vaut 10^{-14}. Cette valeur augmente avec la température.
On note $pK_e = -\log(K_e) = 14$ à 25°C.

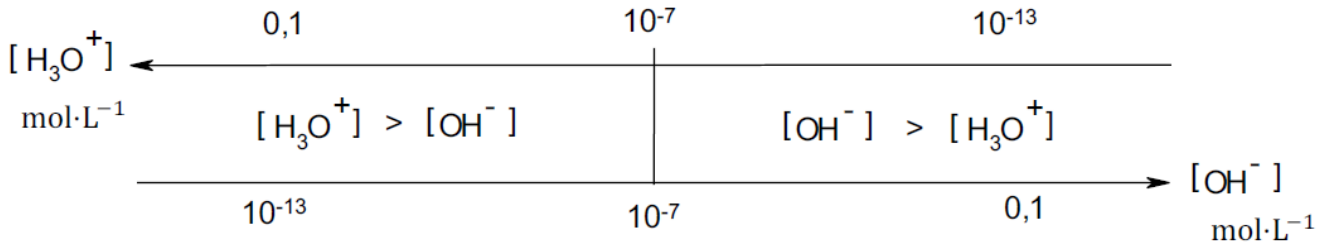
Conséquence : Dans l'eau pure la concentration en ions H_3O^+ est très faible.

En effet les ions $H_3O_{(aq)}^+$ et $HO^-_{(aq)}$ sont produits en quantité égale à partir de l'autoprotolyse de l'eau.
On a donc $K_e = [H_3O^+]_{eq}\,[HO^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq}^2 = 10^{-2pH}$ et $K_e = 10^{-pKe}$

On obtient le pH de l'eau pure : $pH = 0{,}5pKe = 7$ et la concentration en ions $H_3O_{(aq)}$: $[H_3O^+] = 10^{-7}$ mol.L^{-1}.

Le pH de l'eau pure est égal à 7.

L'apport d'ions H_3O^+ par autoprotolyse de l'eau n'a donc généralement pas besoin d'être pris en compte. On ne le prend en compte que lorsque l'introduction en solution aqueuse d'un acide ou d'une base ne donne pas lieu à un apport suffisant d'ions H_3O^+ ou d'ions OH^- pour que l'on puisse négliger l'autoprotolyse de l'eau. C'est le cas lorsque $6,5 < pH < 7,5$.



III- CONSTANTES D'ACIDITÉ

La constante d'acidité d'un couple acido-basique est la constante lié à l'équilibre de dissociation de l'acide dans l'eau :

$$AH_{(aq)} + H_2O = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

On a donc $\boxed{K_a(T) = \dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]C^0}}$ et $pK_a = -\log K_a$

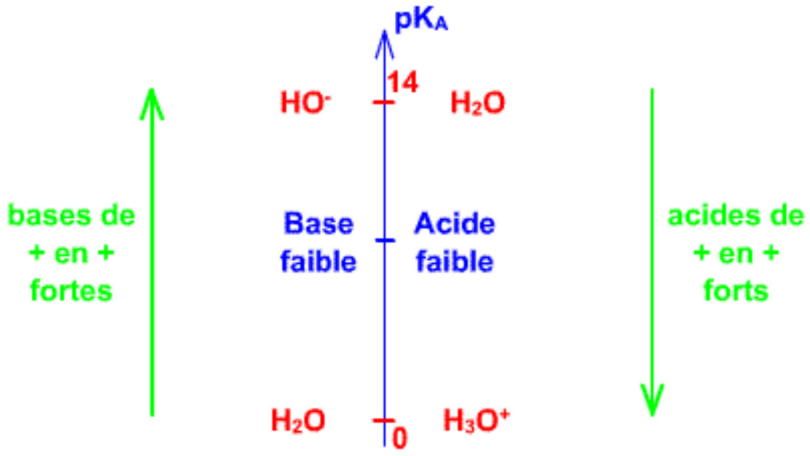
Conséquence 1 : Plus un acide est fort, plus il réagit avec l'eau et donc plus sa constante d'acidité est élevée et son pK_a faible.

Conséquence 2 : On appelle acides forts les acides qui réagissent totalement avec l'eau. Ces acides n'existent donc pas en solution aqueuse. Ils sont totalement dissociés en A^- et H_3O^+.
Ils réagissent totalement avec l'eau donc $Ka >> 1$ soit $pka < 0$.

Conséquence 3 : On appelle bases fortes les bases qui réagissent totalement avec l'eau. Ces bases n'existent donc pas en solution aqueuse. Ils sont totalement dissociés en AH et HO^-.
Elles réagissent totalement avec l'eau selon la réaction :

$$A^-_{(aq)} + H_2O = AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

On a donc $K_{eq}(T) = \dfrac{[HO^-][AH]}{[A^-]C_0} = \dfrac{[HO^-][AH][H_3O^+]}{[A^-]C_0[H_3O^+]} = \dfrac{K_e(T)}{K_a(T)} >> 1$ soit $pk_a > pK_e$



IV- CONSTANTE D'EQUILIBRE D'UNE RÉACTION ACIDO-BASIQUE

- **Cas de deux couples acido-basiques mis en présence :**

$$\text{acide}_1 = \text{base}_1 + H^+$$
$$\underline{\text{base}_2 + H^+ = \text{acide}_2}$$
$$\text{acide}_1 + \text{base}_2 = \text{base}_1 + \text{acide}_2$$

On montre que la constante d'équilibre de cette réaction acido-basique s'écrit sous la forme :

$$K_{eq}(T) = \frac{K_{a1}(T)}{K_{a2}(T)} = 10^{(pKa2-pKa1)}$$

La réaction entre l'acide 1 et la base 2 est favorisée dans ce sens si $Ka_1 > Ka_2$ soit si $pKa_1 < pKa_2$.

C'est donc l'acide du couple de pKa le plus faible qui réagit avec la base du couple de pKa le plus fort (règle du gamma).

- **Cas de n couples acido-basiques mis en présence :**

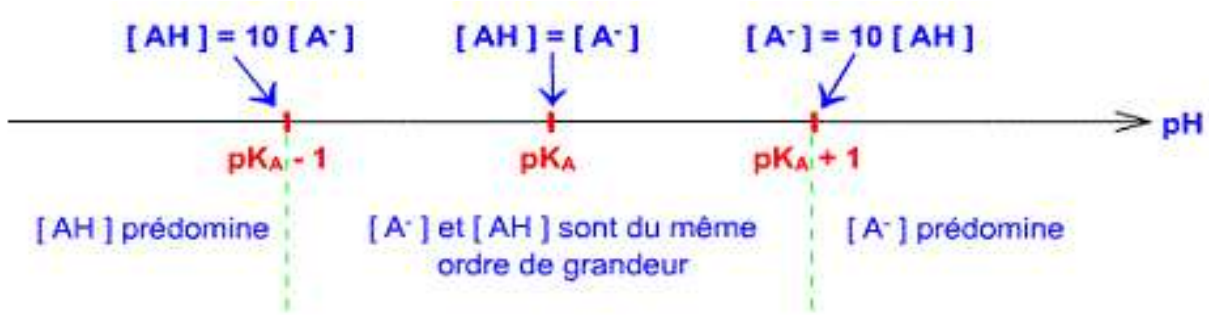
La réaction prépondérante est celle qui possède la plus grande constante d'équilibre donc celle mettant en jeu l'acide le plus fort et la base la plus forte des couples mis en jeu (d'où la règle du Gamma avec ΔpKa maximum).

Exemple : On considère une solution contenant au départ de l'acide éthanoïque de $pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$ et de l'ammoniac de $pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ avec des concentrations égales $C_0 = 10^{-1}$ mol.L^{-1}.
Déterminer en utilisant une échelle de pKa quelle est la réaction prépondérante puis préciser les concentrations des espèces mises en jeu dans l'état final.

V- PH D'UNE SOLUTION ACIDO-BASIQUE

$$K_a(T) = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]C_0} \quad \text{donc} \quad pH = -\log[H_3O^+] = pka + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$$

Cette relation est valable pour n'importe quel couple acide-base présent en solution.



VI- TITRAGE (OU DOSAGE) D'UNE SOLUTION

Une opération de titrage permet de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution.
Pour ce faire on met en contact une solution contenant l'espèce de concentration inconnue, c'est la solution titrée, avec une deuxième solution contenant un réactif de concentration connue, la solution titrante.
La solution titrante est versée progressivement dans la solution titrée jusqu'à l'obtention du point d'équivalence. A ce point, les réactifs sont mélangés dans les proportions stoechiométriques.

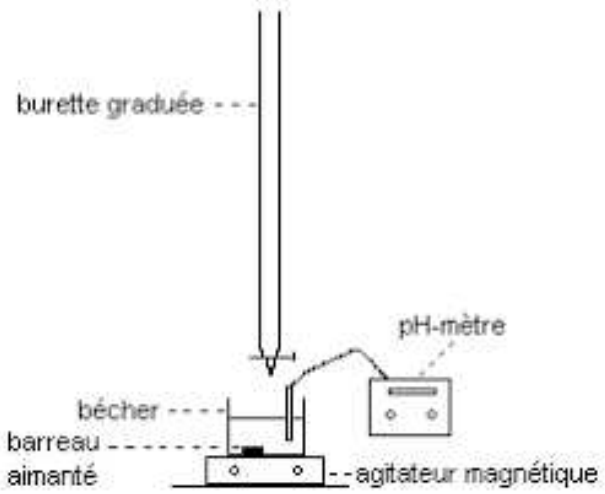
Pour que la totalité de l'espèce titrée réagisse avec la solution titrante il faut que la réaction soit totale.

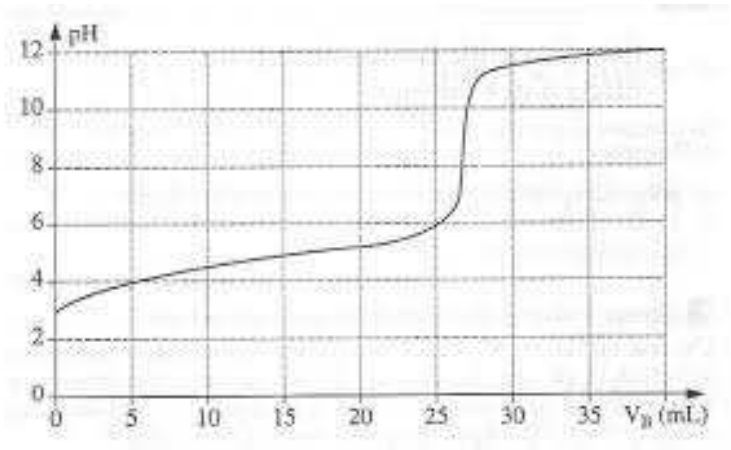
Le titrage nécessite de repérer le point équivalent.
Pour une réaction de titrage acido-basique, on peut repérer l'équivalence de plusieurs façons. Par exemple :
- saut de pH ;
- virage d'un indicateur coloré.

Pour que le repérage soit précis il faut que la réaction soit rapide.

Exemple : dosage d'un volume V_a = 100 mL d'acide faible, l'acide éthanoïque (CH_3COOH), par une base forte la soude (Na^+,HO^-) de concentration C_b = 0,1 mol.L^{-1} avec pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8 et pKa(H_2O/HO^-) = 14.

a) Vérifier que la réaction est totale.
b) Déterminer la concentration de la solution d'acide éthanoïque.
c) Montrer que le pH à la demi-équivalence est égal au pKa du couple CH_3COOH/CH_3COO^-.





Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	pK_A	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	3,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	4,9	Bleu
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,0 – 7,6	7,1	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	8,5	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 10,0	9,4	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	≈ 11	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,6 – 14,0	12,6	Jaune

Extrait du programme relatif à ce chapitre :

7.2 Acides et bases, réactions acide-base	
pH d'une solution aqueuse. Transformation modélisée par une réaction acide-base. Couples acide-base, constante d'acidité ; acides et bases fort(e)s ou faibles dans l'eau ; diagramme de prédominance et courbes de distribution. Indicateurs colorés.	Écrire l'équation d'une réaction acide-base et déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acide-base à partir des pKa des couples acide-base mis en jeu. Utiliser un diagramme de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Interpréter et exploiter un diagramme de distribution. **Réaliser un titrage ayant pour réaction support une réaction acide-base.**