

Chap.1 : Réactions acido-basiques

Table des matières

I.	Acides et bases	1
II.	Forces des acides et des bases	2
1)	Acides forts et bases fortes	3
2)	Acides faibles et bases faibles	3
a.	Définition	3
b.	Constante d'acidité	4
c.	Échelle d'acidité	4
d.	Produit ionique de l'eau	5
3)	Acides et bases à connaître	5
III.	Influence du pH	6
1)	Définition	6
2)	Diagramme de prédominance	7
3)	Diagramme de prédominance	8
4)	Solution tampon	9
IV.	Réactions acido-basiques	10
V.	Dosage pH-métrique	12

I. Acides et bases



Acide et base

‘



Un acide qui peut céder deux protons est un **diacide**. Un acide qui peut céder trois protons est un **triacide**.

- ▷ Lorsqu'un acide cède un proton, il devient une base. Réciproquement, lorsqu'une base capte un proton, elle devient un acide. L'acide et la base sont dits **conjugués**.

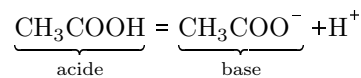
Couple acide-base

2



Cette équation est purement symbolique : les protons ne peuvent exister librement dans un solvant.

Exemple : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

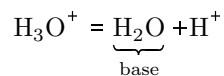
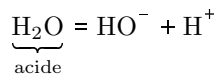


Ampholyte

3



Exemple : L'eau est engagée dans les deux couples $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$:



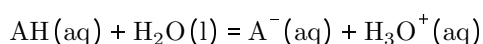
L'acide conjugué de l'eau (H_3O^+) est l'ion **hydronium**.

La base conjuguée de l'eau (HO^-) est l'ion **hydroxyde**.

II. Forces des acides et des bases

Puisqu'un acide est une espèce susceptible de céder un proton et qu'une base est une espèce susceptible de capter un électron. Un acide d'un couple peut réagir avec une base d'une autre couple pour lui fournir un proton.

L'eau étant une base, l'acide d'un couple peut échanger un proton avec l'eau selon la réaction :



On classe alors la **force** des acides selon la constante d'équilibre de cette réaction.

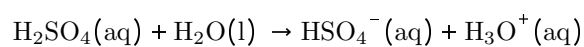
1) Acides forts et bases fortes

▷ Acide fort

4



Par exemple, l'acide sulfurique est un acide fort :



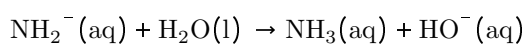
La forme H_2SO_4 ne peut donc pas exister dans l'eau.

▷ Base forte

5



Par exemple, l'ion amidure est une base forte :



La forme NH_2^- ne peut donc pas exister dans l'eau.

2) Acides faibles et bases faibles

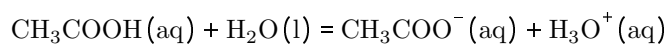
a. Définition

Acide et base faibles

6



Par exemple, l'acide éthanoïque (acide du vinaigre) est un acide faible :



Les formes CH_3COOH et CH_3COO^- vont donc coexister en solution.

b. Constante d'acidité

7



On définit également le pK_a d'un couple acido-basique :

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

Par exemple :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,8}$$

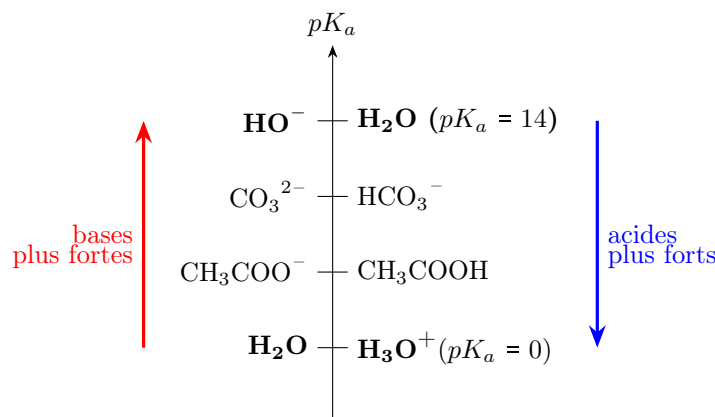


De façon plus générale, en chimie, l'opérateur « p » signifie « $-\log$ ».

c. Échelle d'acidité

► Plus un acide est fort, plus le K_a de son couple est élevé, et plus son pK_a est faible.

Plus une base est forte, plus le K_a de son couple est faible, et plus son pK_a est élevé.



► Cas des couples de l'eau :

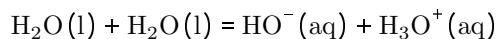
- H_3O^+ est l'acide le plus fort que l'on puisse rencontrer dans l'eau.
- HO^- est la base la plus forte que l'on puisse rencontrer dans l'eau.

► Les acides forts ne peuvent pas être classés sur un tel axe. Ils ont tous un pK_a inférieur à 0.

Les bases fortes ne peuvent pas être classées sur un tel axe. Ils ont tous un pK_a supérieur à 14.

d. Produit ionique de l'eau

Comme tout acide, l'eau peut également réagir avec l'eau pour donner sa base conjuguée HO^- . Cette réaction est appelée **autoprotolyse de l'eau** :



Produit ionique de l'eau

La constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ est appelée **produit ionique de l'eau** et est notée K_e :

$$K_e = \frac{[\text{HO}^-]_{eq}[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{(c^\circ)^2}$$

À 25 °C, $K_e = 10^{-14}$.

3) Acides et bases à connaître

Espèce	Formule	Caractère
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	Acide fort
Acide nitrique	$\text{HNO}_3(\text{aq})$	Acide fort
Acide chlorhydrique	$\text{HCl}(\text{aq})$	Acide fort
Acide phosphorique	$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$	Acide faible
Acide acétique	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	Acide faible
Dioxyde de carbone aqueux	$\text{CO}_2(\text{aq})$	Acide faible
Soude	$\text{NaOH}(\text{aq})$	Base forte
Potasse	$\text{KOH}(\text{aq})$	Base forte
Ion hydrogénocarbonate	HCO_3^-	Base et acide faibles
Ion carbonate	CO_3^{2-}	Base faible
Ammoniac	$\text{NH}_3(\text{aq})$	Base faible

Quelques remarques :

- H_2SO_4 est un diacide : la première acidité est forte, la deuxième acidité est faible,
- H_3PO_4 est un triacide : les trois acidités sont faibles,
- en solution aqueuse CO_2 est sous la forme H_2CO_3 .

On nomme souvent les solutions d'après les acides ou bases qui ont été ajoutées en solution mais il ne faut pas oublier que les acides forts et les bases fortes réagissent totalement dans l'eau. Ainsi, par exemple :

- une solution d'acide chlorhydrique contient en réalité des ions Cl^- et des ions H_3O^+ mais pas de HCl .
- une solution de soude contient en réalité des ions Na^+ et des ions HO^- mais pas de NaOH .

III. Influence du pH

1) Définition

▷ pH

9



Cette définition n'est valable que pour une solution suffisamment diluée (cas le plus courant). Plus généralement :

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+))$$

▷ On définit également le pOH :

$$\text{pOH} = -\log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}\right)$$

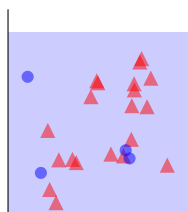
On remarque que :

$$pK_e = -\log K_e = -\log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}\right) - \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$$

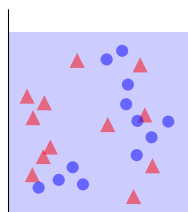
$$pK_e = \text{pOH} + \text{pH} = 14$$

▷ Une solution est dite :

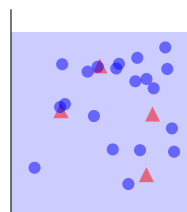
- **acide**, si $\text{pH} < 7$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$),
- **basique**, si $\text{pH} > 7$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$),
- **neutre**, si $\text{pH} \approx 7$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HO}^-]$).



acide



neutre



basique

▲ H_3O^+
● HO^-



2) Diagramme de prédominance

▷ Exemple : Relation entre le pH et les concentrations

On considère un couple acide/base de constante d'acidité K_a . Déterminer une relation entre pK_a , pH , $[A^-]$ et $[AH]$.

10



Relation d'Henderson-Hasselbalch

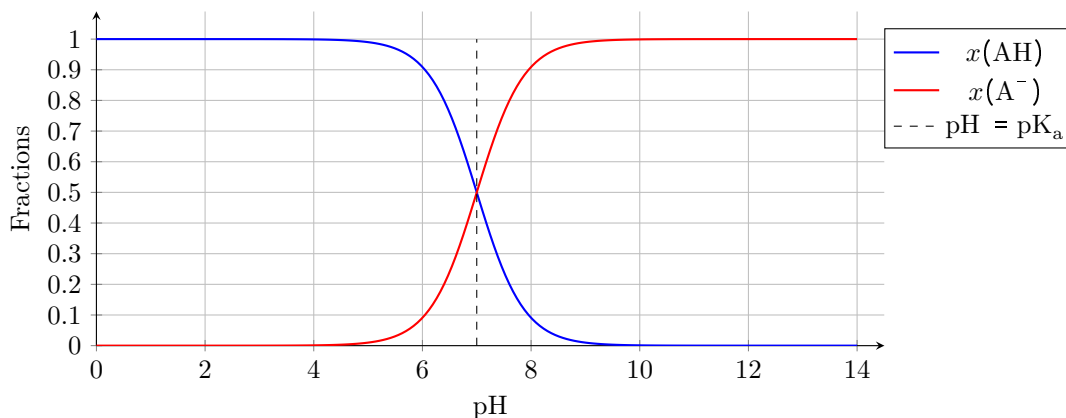
11



Cette relation montre que plus le pH d'une solution est faible plus la concentration de la forme acide augmente, et plus le pH est élevé, plus la concentration de la forme basique augmente.

▷ On appelle **courbe de distribution**, la représentation en fonction du pH des fractions des formes basique et acide d'un couple acide-base donné :

$$x(AH) = \frac{[AH]}{[AH] + [A^-]} \quad x(A^-) = \frac{[A^-]}{[AH] + [A^-]}$$



On remarque que pour $x(AH) = x(A^-) = 0,5$, on a $[AH] = [A^-]$ et donc $pH = pK_a$.

3) Diagramme de prédominance

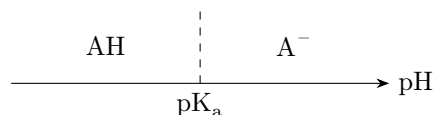
▷ Espèce prédominante :

Une espèce A **prédomine** sur une espèce B lorsque : $[A] > [B]$.

On remarque grâce à la relation d'Henderson-Hasselbalch et à la courbe de distribution que :

- la forme acide AH est **prédominante** lorsque : $pH < pK_a$.
- la forme basique A^- est **prédominante** lorsque : $pH > pK_a$.

On appelle **diagramme de prédominance** la représentation des formes acido-basiques prédominantes en fonction de la valeur du pH .



Exemple : Diagramme de prédominance (1/2)

Représenter le diagramme de prédominance du couple NH_4^+/NH_3 de constante d'acidité $K_a = 5,6 \times 10^{-10}$.

12

Exemple : Diagramme de prédominance (2/2)

Représenter le diagramme de prédominance des formes acido-basiques de l'acide carbonique (forme aqueuse du dioxyde de carbone). Constantes d'acidité : $K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$ et $K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}$.

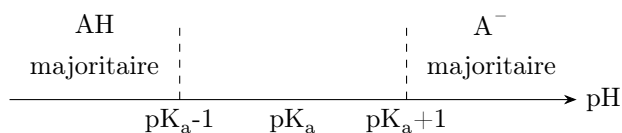
13

▷ Espèce majoritaire :

Une espèce A est **majoritaire** devant une espèce B lorsque : $[A] > 10[B]$.

On remarque également que :

- La forme acide AH est **majoritaire** lorsque : $pH < pK_a - 1$.
- La forme basique A^- est **majoritaire** lorsque : $pH > pK_a + 1$.



4) Solution tampon

▷ Solution tampon

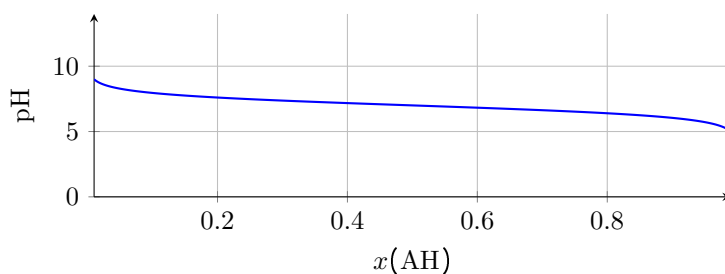
14



Les solutions tampons peuvent être utilisées :

- en biologie pour conserver des cellules en préservant leur activité enzymatique,
- en chimie pour étalonner un pH-mètre.

▷ Si on trace l'évolution du pH en fonction de la fraction de la forme acide (il s'agit donc simplement de la courbe de distribution dont on a inversé les axes) :



Les variations du pH sont donc moins importantes pour $x(AH) \approx 0,5$, c'est-à-dire lorsque les formes acide et basiques sont dans des concentrations similaires.

De plus, pour diminuer l'effet de la dilution, la concentration de la solution tampon doit être la plus élevée possible.

▷ Solution tampon : Constitution

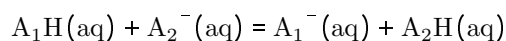
15



IV. Réactions acido-basiques

▷ Réaction :

Soit deux couples acides/bases notés A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- . L'acide d'un des couples peut donner un proton à la base de l'autre couple selon la réaction :



Il s'agit d'une réaction **acido-basique**.

Exemple : Réaction acido-basique

Écrire l'équation de la réaction pouvant avoir lieu entre l'acide éthanóïque CH_3COOH et l'ion carbonate CO_3^{2-} .

16



▷ Constante d'équilibre :

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

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Données :

$$pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = pK_{a1} = 4,8$$

$$pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = pK_{a2} = 10,3$$

17

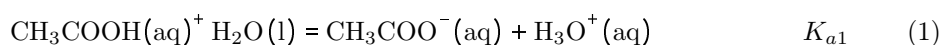


Combinaisons linéaires

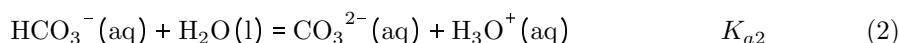


Exemple :

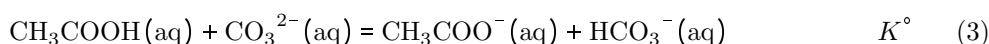
L'équation chimique associée à la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau s'écrit :



L'équation chimique associée à la réaction de l'ion hydrogénocarbonate avec l'eau s'écrit :



L'équation de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'ion carbonate s'écrit :



On remarque que :

$$(3) = (1) - (2)$$

Donc :

$$K^\circ = K_{a1} \cdot K_{a2}^{-1}$$

$$K^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$



Un signe « - » pour une équation dans une combinaison linéaire signifie qu'il faut échanger le sens de celle-ci.

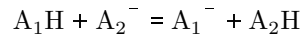
- La **règle du gamma** permet de prévoir sans calculs si une réaction acido-basique est thermodynamiquement favorisée ($K^\circ > 1$).

Méthode : Règle du « gamma »

Pour prévoir si une réaction acido-basique est thermodynamique favorisée :

- **Étape n°1** : On représente les deux couples engagés sur une échelle de pK_a .
- **Étape n°2** : On commence à tracer le « gamma » en partant du réactif basique (à gauche) et en joignant le réactif acide (à droite).
- **Étape n°3** : On continue avec le produit basique puis le produit acide.
- **Étape n°4** :
 - si le « gamma » est **à l'endroit**, la réaction est **thermodynamiquement favorisée** ($K^\circ > 1$),
 - si le « gamma » est **à l'envers**, la réaction est **thermodynamiquement défavorisée** ($K^\circ < 1$).

Par exemple, pour la réaction :



pK_a

A_2^- — A_2H
 A_1^- — A_1H

pK_a

A_1^- — A_1H
 A_2^- — A_2H

V. Dosage pH-métrique

- Un **pH-mètre** est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH.

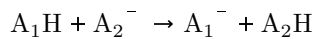
La sonde de pH est constituée de deux électrodes :

- une électrode de mesure dont le potentiel dépend de la concentration en ion hydroxyde de la solution,
- une électrode de référence dont le potentiel est constant.

Avant chaque série de mesures, un pH-mètre doit être étalonné. On plonge la sonde dans deux solutions tampon de pH connues de façon à ce que l'appareil puisse convertir la tension mesurée en pH.

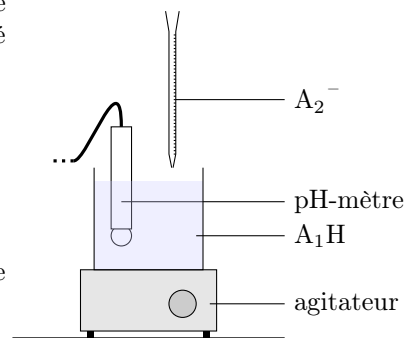
- Considérons le titrage d'un acide faible A_1H (constante d'acidité K_{a1}) par une base faible A_2^- (constante d'acidité K_{a2}).

La réaction de titrage (supposée quantitative) est alors :



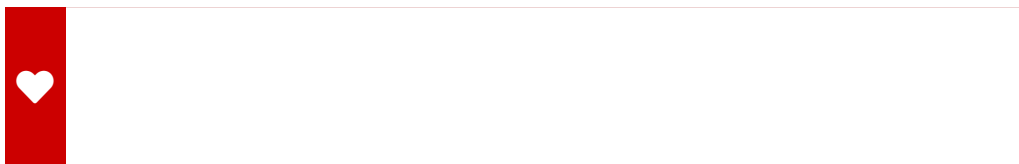
On note :

- n_{01} la quantité de matière de A_1H (que l'on cherche à déterminer),
- c_2 la concentration en A_2^- de la solution titrante,
- V le volume de solution titrante ajouté.



Équivalence





21

Avant l'équivalence,

	A_1H	+	A_2^-	\rightarrow	A_1^-	+	A_2H
État initial							
État final							

Les deux formes du couples A_1H/A_1^- sont présentes donc le pH est proche de pK_{a1} . En particulier, à la demi-équivalence ($\xi = \frac{n_{a1}}{2}$), on a $[A_1H] = [A_1^-]$ et donc $pH = pK_{a1}$.

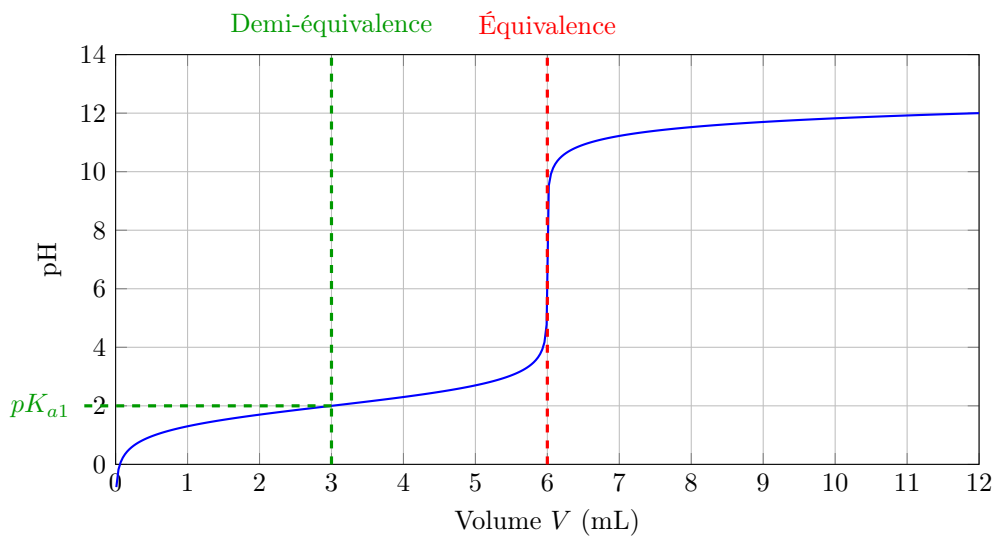
22

Après l'équivalence, par définition, A_1H est le réactif limitant :

	A_1H	+	A_2^-	\rightarrow	A_1^-	+	A_2H
État initial							
État final							

Les deux formes du couples A_2H/A_2^- sont présentes donc le pH est proche de pK_{a2} .

A l'équivalence, il y a donc un saut de pH qui permet de détecter celle-ci.



Pour déterminer plus précisément le volume à l'équivalence, on trace généralement la dérivée du pH par rapport au volume et on détermine le volume correspondant à ce maximum.