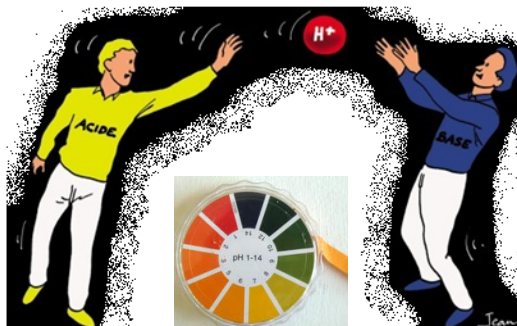


# Les Réactions acido-basiques

Les transformations chimiques en solution aqueuses jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie et dans les processus environnementaux. La connaissance du pH [et donc des réactions qui le gouvernent] est essentiel car celui influence le déroulement de nombreuses réactions.



# I. Equilibres acido-basiques-généralités

## 1. Aspect thermodynamique

Nous nous intéresserons aux réactions en solution aqueuse dans les conditions suivantes :  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ bar}$ . Nous nous limiterons aux solutions diluées  $\{C < 1 \text{ mol/L}\}$ . On parle alors de solutions idéales, c'est-à-dire qu'on pourra négliger les interactions entre les solutés.

**a.** Rappeler comment déterminer le sens d'évolution d'une réaction chimique et les relations mathématiques nécessaires.

**b.** Rappeler l'expression de l'activité  $a_i$  d'une espèce chimique selon sa nature.

	Système	Constituants	Activité
<b>Corps pur</b>	Solide, liquide ou gazeux	Constituant A unique	
<b>Mélange</b>	Solution infiniment diluée	Solvant : S Solutés : $A_i$	
	Mélange de gaz parfaits	Constituants : $A_i$	

## 2. Théorie de Brønsted

### a. Couple acide-base

**c.** Donner les définitions d'acide et de base de Brønsted.

Ces définitions sont complémentaires : à chaque acide est associée une **base conjuguée**, formée à l'issue de la libération du proton. Inversement, à toute base correspond un **acide conjugué**, issu de la capture du proton par la base. Ces deux espèces forment **un couple acide-base**.

A tout acide AH correspond une base conjuguée A<sup>-</sup> {et réciproquement} selon le schéma formel :



En solution aqueuse, **les protons n'existent pas à l'état libre**. Leur libération par un acide ne peut donc pas avoir lieu qu'en présence d'une base susceptible de la capter. L'équation précédente ne reflète donc pas une réaction réelle, on l'appelle parfois **demi-équation acido-basique** associée au couple AH/A<sup>-</sup>.

Exemples : **A CONNAITRE**

- L'acide chlorhydrique est un acide associé au couple :
- L'ion acétate est une base associée au couple :

## b. Polyacide - polybase

Un **polyacide** est une espèce

Une **polybase** est une espèce

Exemples : **A CONNAITRE**

- L'acide sulfurique est un diacide associé au couple :
  - L'ion carbonate est une dibase associée au couple :
- d.** En réalité l'acide sulfurique ne perd pas ces deux protons en une fois étape mais on va écrire deux équations et deux couples acide/base :

Il en sera de même pour l'ion carbonate.

➔ On écrira toujours des couples acide/base ne mettant en jeu **qu'UN seul proton**.

## c. Ampholyte

**e.** L'eau intervient dans deux couples acido-basiques. Donner ces couples et les demi-équations acido-basiques associées.

L'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est appelé **l'ion oxonium** et l'ion HO<sup>-</sup> est appelé **l'ion hydroxyde**.

**Définition** :

**f.** Donner d'autres exemples en vous aidant de ce que vous avez vu jusque là.

### 3. Autoprotolyse de l'eau

Toute réaction acido-basique est donc \_\_\_\_\_  
{forme acide  $A_1H$  d'un couple ①} \_\_\_\_\_ {forme basique  $A_2^-$  d'un couple ②}

**g.** Ecrire la réaction entre l'acide  $A_1H$  et la base  $A_2^-$

L'équilibre chimique, existant dans toute solution aqueuse, traduit la réaction de transfert de proton entre deux molécules d'eau, il met en jeu les couples de l'eau selon l'équation de réaction :



Cet équilibre caractérisé par la constante d'équilibre :

Elle est appelée **produit ionique de l'eau**.

A 25°C,  **$K_e = 10^{-14}$** , on pose  **$pK_e = -\log K_e = 14$**



**h.** Commenter la valeur de la constant d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

## II. Classement des acides et des bases

### 1. Acides (ou bases) fortes : effet de nivellement par le solvant

#### Définition :

**a.** Ecrire l'équation générale de la réaction.

Exemples d'acides forts : **A CONNAITRE**

L'acide nitrique : \_\_\_\_\_ ; l'acide chlorhydrique : \_\_\_\_\_ sont des acides forts dans l'eau.

**b.** Ecrire les deux équations de mise en solution des deux acides précédents.

- 
- 

→ Puisque la réaction est totale dans le sens direct, la base conjuguée d'un acide fort n'a aucune aptitude à capter un proton.

On dit que **la base est indifférente** dans l'eau.

#### Définition :

**c.** Ecrire l'équation générale de la réaction.

Exemples de bases fortes : **A CONNAITRE**

L'ion amidure : \_\_\_\_\_ ; l'ion alcoolate : \_\_\_\_\_ sont des bases fortes dans l'eau.

**d.** Ecrire les deux équations de mise en solution des deux bases précédentes.

- 
- 

→ Puisque la réaction est totale dans le sens direct, l'acide conjugué d'une base forte n'a aucune aptitude à céder un proton.

On dit que **l'acide est indifférent** dans l'eau.

→ Les acides forts et les bases fortes n'existent qu'à l'état de traces en solution aqueuse. **L'acide le plus fort {respectivement la base la plus forte} pouvant exister dans l'eau est \_\_\_\_\_ {resp. \_\_\_\_\_}.**

→ On ne peut pas comparer la force relative des acides forts {resp. des bases fortes} dans l'eau : on parle \_

\_\_\_\_\_.

## 2. Acides (ou bases) faibles : effet de différentiation par le solvant

e. Ecrire l'équation d'hydrolyse d'un acide HA.

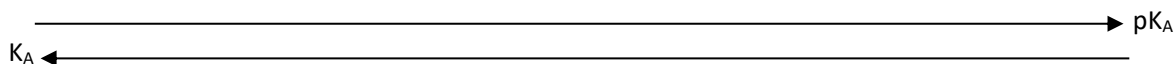
Les proportions de l'acide et de sa base conjuguée ne sont pas quelconques à l'équilibre.

On note :

f. Déterminer l'expression de la constante d'acidité  $K_A$ .

g. Relier la force d'un acide à la valeur du  $K_A$  et du  $pK_A$ .

Plus la force d'un acide faible augmente, plus la dissociation de l'acide faible dans l'eau est grande :



Exemples : **A CONNAITRE** (les espèces pas les valeurs)

- Couple ion ammonium/ammoniac :  $NH_4^+/NH_3$  :  $pK_A = 9,2$
- Couple acide hypochlorite/ion hypochlorite ;  $HClO/ClO^-$  :  $pK'_A = 7,5$

h. Ecrire l'expression des constantes d'acidité des deux exemples précédents.

Un polyacide est caractérisé par des constantes d'acidité successives :  $K_{A,1}$  ;  $K_{A,2}$  ; ...

### 3. Echelle d'acidité à 25°C

Pour mesurer l'acidité d'une solution, Sørensen [1909] a défini une grandeur appelé pH qui historiquement signifie « potentiel hydrogène » :



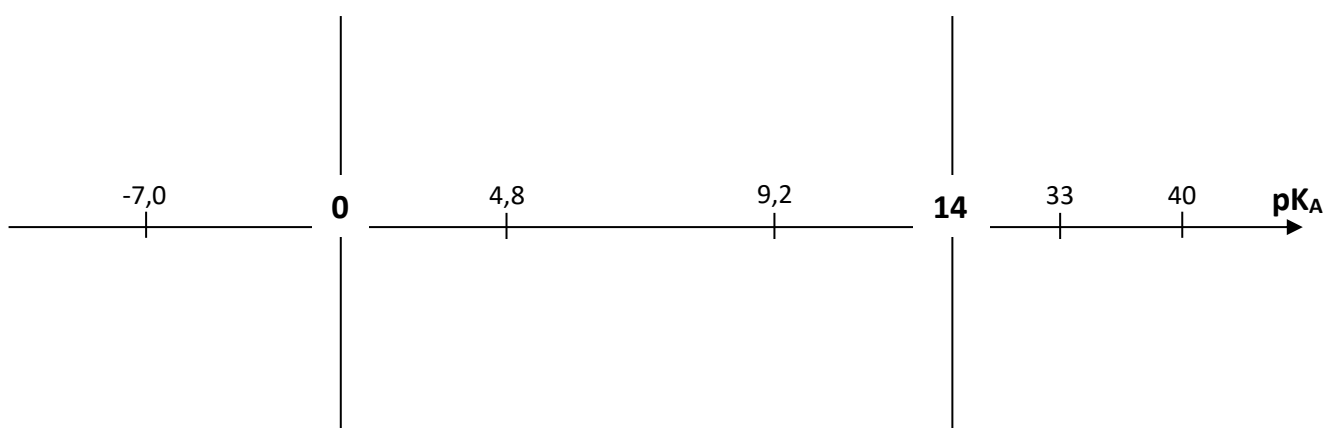
dans lequel le terme sous le logarithme est la valeur numérique [sans unité] de la concentration [exprimée en mol/L] en ions oxonium dans la solution.

Cette relation est valable pour les solutions diluées :  $C < 1 \text{ mol/L}$ .

*On choisit de représenter sur une même échelle l'ensemble des couples acides-bases caractérisés par leur  $pK_A$ . Mais cette échelle est limitée par l'effet nivelant du solvant  $\{H_2O\}$  et des deux réactions qui y sont associées.*

i. Quelles sont les valeurs limites de pH en solution aqueuse ? Le démontrer.

**Echelle d'acidité :**



### III. Constante d'équilibre et sens d'évolution

---

#### 1. Diagramme de prédominance

L'espèce AH est **prédominante** sur l'espèce A<sup>-</sup> si :

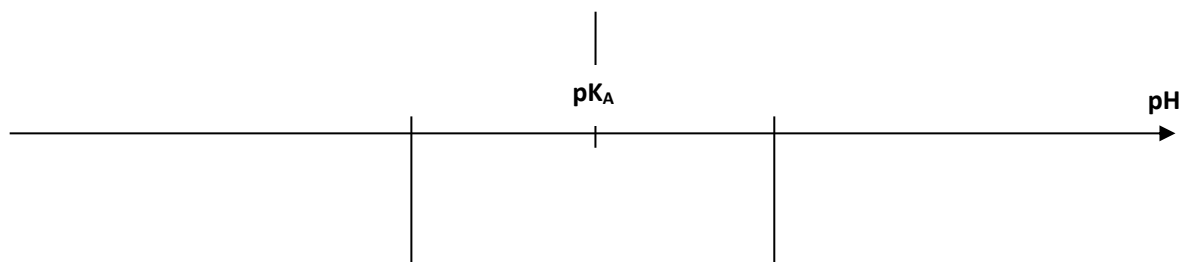
$$[A^-] < [AH]$$

L'espèce AH est **majoritaire** sur l'espèce A<sup>-</sup> si :

$$10 \times [A^-] < [AH]$$

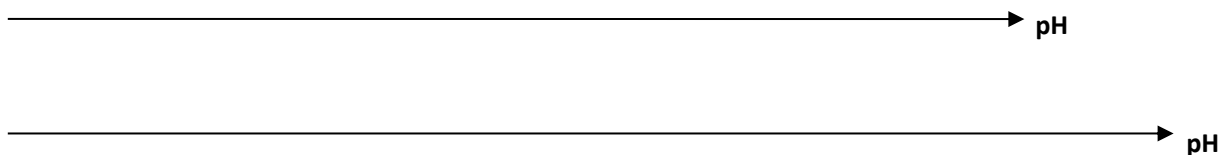
**a.** Rappeler l'expression générale du  $K_A$ . En déduire la relation entre le pH et le  $pK_A$ .

**b.** A partir de l'expression précédente, déterminer les zones de prédominance des espèces acide HA et basique A<sup>-</sup> en fonction de leur  $pK_A$ . Faire de même pour les zones où elles sont majoritaires. Faire un schéma.





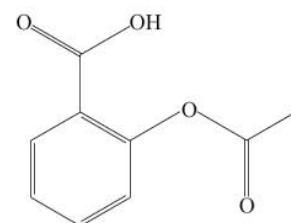
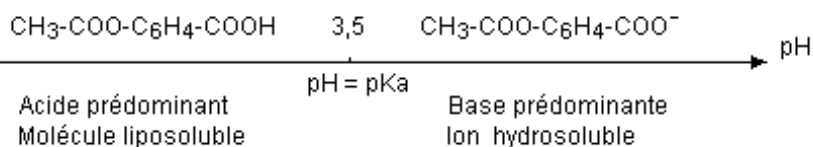
- c. A partir de ce que vous avez fait à la question précédente, dessiner le **diagramme de prédominance** de l'acide éthanoïque :  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $pK_A = 4,8$  ;  
 puis celui de l'acide phosphorique qui est un triacide :  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  dont les  $pK_A$  valent respectivement  $pK_{A1} = 2,1$  ;  $pK_{A2} = 7,2$  et  $pK_{A3} = 12,1$ .



**Utilisation des diagrammes de prédominance :**

Si on connaît le pH d'une solution, on connaît la nature des espèces majoritaires présentes dans la solution.

- Le comprimé d'Aspirine tamponné :  $\text{HA} + \text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{A}^-$



**Diagramme de prédominance de l'acide acétylsalicylique (aspirine)**

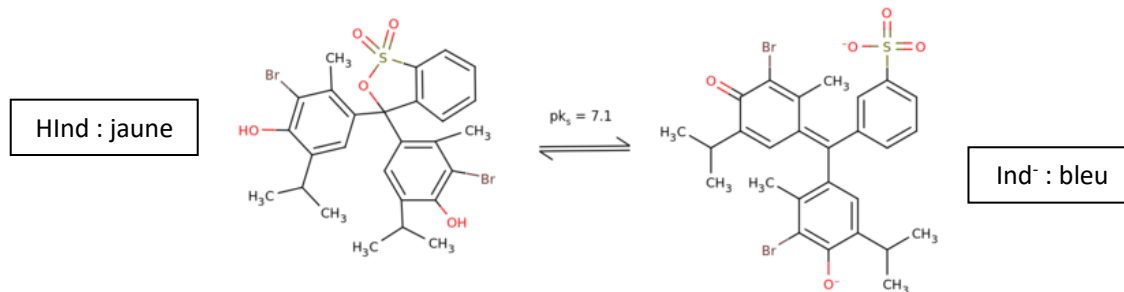
On avale une solution de  $\text{pH} \approx 6,5$  donc la forme prédominante est  $\text{A}^-$ . Mais dans l'estomac,  $\text{pH} \approx 2$  donc la forme prédominante est  $\text{HA}$  qui est le principe actif. Ainsi l'action du médicament est ciblée.

## 2. Diagramme de distribution : lecture des pK<sub>A</sub>

Si on veut connaître précisément les % d'acide et de base conjugués à tout pH, on utilise un logiciel de simulation qui donne les diagrammes de distribution des espèces.

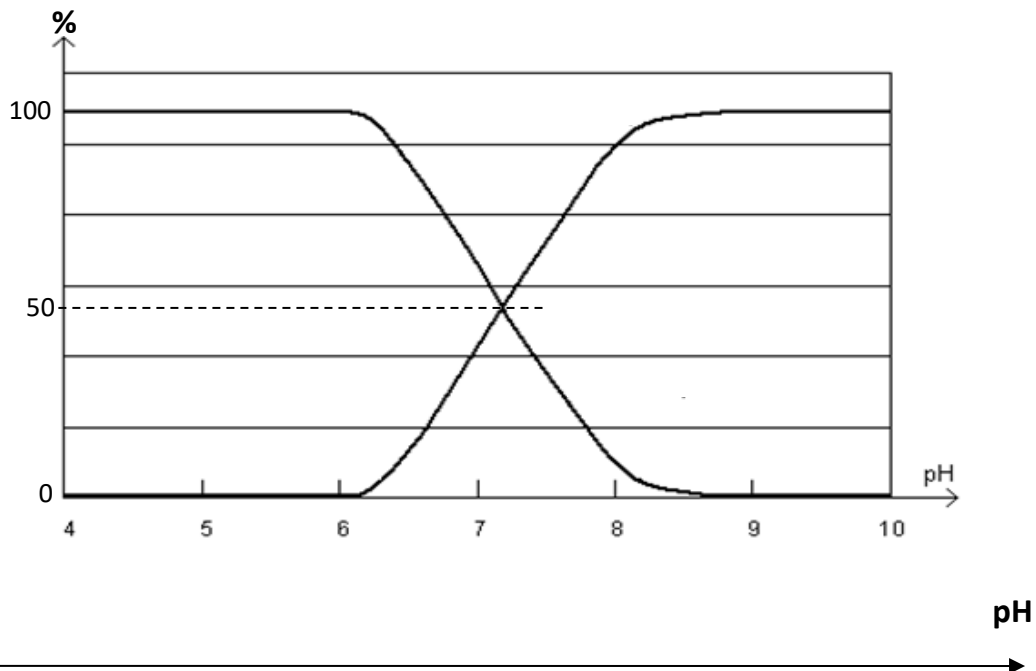
### ➤ Cas d'un couple monoacide/monobase :

Le bleu de bromothymol, BBT, est un indicateur coloré de pH, c'est-à-dire que sa forme acide et sa forme basique n'ont pas la même couleur. Cela permet de repérer l'équivalence lors d'un titrage acido-basique si celle-ci se trouve dans la zone de virage de l'indicateur coloré.



**d.** Attribuer chaque courbe à l'espèce du BBT qui correspond.

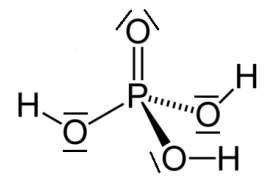
**e.** Retrouver, grâce au diagramme de distribution, la valeur du pK<sub>A</sub> et le diagramme de prédominance du couple HInd/Ind<sup>-</sup>.



### ➤ Cas d'un polyacide :

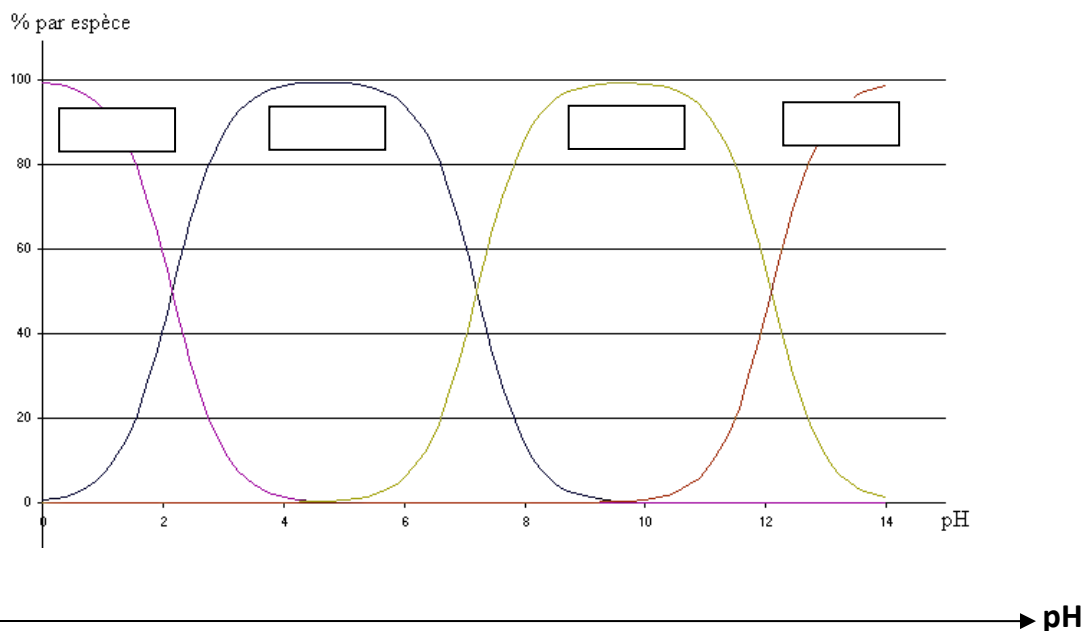
L'acide phosphorique, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, entre dans les mécanismes biochimiques de transport et d'échange d'énergie : passage de l'ATP à l'ADP, avec libération d'énergie et création d'un groupement phosphate. Dans l'ATP et l'ADP, respectivement "adénosine triphosphate" et "adénosine diphosphate", l'acide phosphorique est présent sous la forme d'anhydride minéral : la rupture des liaisons P-O-P est fortement libératrice d'énergie.

L'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est un **triacide**.



**f.** Attribuer chaque courbe à une espèce dérivée de l'acide phosphorique.

**g.** En déduire le diagramme de prédominance de ce triacide ainsi que les 3 pK<sub>A</sub>.



### 3. Prédiction du sens d'échange acide – base

Toute réaction acide-base mettant en jeu deux couples, sa constante d'équilibre s'exprime en fonction des 2  $K_A$ .

**Exemple :**

Le poisson contient souvent de la triméthylamine, base de formule  $(CH_3)_3N$ , dont l'acide conjugué est l'ion triméthylammonium  $(CH_3)_3NH^+$ . La triméthylamine a une odeur désagréable, et elle est peu soluble dans l'eau. Lorsqu'on ajoute du vinaigre dans l'eau de cuisson du poisson, il se forme de l'éthanoate de triméthylammonium, composé ionique soluble dans l'eau, l'odeur désagréable disparaît alors. On peut aussi ajouter du citron.

Données :  $(CH_3)_3NH^+ / (CH_3)_3N$  :  $pK_{A,1} = 9,8$  et  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  :  $pK_{A,2} = 4,8$ .

**h.** Tracer les diagrammes de prédominance et entourer les espèces présentes. Déterminer l'équation de la réaction qui a lieu.

**i.** Déterminer l'expression littérale de la constante d'équilibre de cette réaction. La calculer.

**Généralisation :**

→ Soit une base  $A_1^-$  mise à réagir en présence d'un acide  $HA_2$  tel que  $pK_{A,1} > pK_{A,2}$ .

*j.* Tracer les deux diagrammes de prédominance. Entourer les espèces mises en présence.

*k.* Ecrire la réaction qui a lieu dans le milieu réactionnel. Déterminer la constante d'équilibre et conclure sur le caractère favorable ou défavorable de la réaction.

**Conclusion :**

→ Soit un acide  $HA_1$  mise à réagir en présence d'une base  $A_2^-$  tel que  $pK_{A,1} > pK_{A,2}$ .

*l.* Tracer les deux diagrammes de prédominance. Entourer les espèces mises en présence.

*m.* Ecrire la réaction qui a lieu dans le milieu réactionnel. Déterminer la constante d'équilibre et conclure sur le caractère favorable ou défavorable de la réaction.

**Conclusion :**

## 4. Méthode de la réaction prépondérante

**But :** Calculer les concentrations à l'équilibre des différentes espèces chimiques présentes dans une solution siége de plusieurs réactions chimiques, puis en déduire le pH de la solution. Très souvent les concentrations sont fixées par une seule réaction dite **réaction prépondérante RP**. La RP est en général la réaction dont la constante d'équilibre est la plus élevée [mais pas toujours car l'avancement dépend aussi des concentrations initiales et de la stœchiométrie de la réaction !]

### **METHODE DE LA REACTION PREPONDERANTE :**

- ① Faire l'inventaire des espèces introduites dans la solution.
- ② Tracer tous les diagrammes de prédominance sur un même axe (NE PAS OUBLIER L'EAU !) et entourer les espèces introduites.
- ③ Parmi les espèces introduites, **rechercher l'acide le plus fort et la base la plus forte. La réaction entre eux est la réaction de plus grande constante d'équilibre  $K^\circ \rightarrow$  c'est le plus souvent la réaction prépondérante RP.**
- ④ Utiliser la RP, établir le tableau d'avancement et en déduire les concentrations à l'équilibre.
- ⑤ Vérifier que les concentrations à l'équilibre sont compatibles avec le pH = vérifier qu'on se trouve bien dans **la zone de prédominance des espèces présentes en solution.**
- ⑥ Si le pH déterminé n'est pas dans le domaine de toutes les espèces présentes majoritairement en solution alors il faut chercher une 2<sup>nd</sup> réaction : base la plus forte restante avec acide le plus fort restant.

➤ **Application :** *Considérons un litre d'eau contenant : 0,40 mol d'acide éthanique [ $\text{CH}_3\text{COOH}$   $pK_{A,1} = 4,8$ ] + 0,20 mol de nitrite de sodium [ $\text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$ ,  $pK_{A,2} = 3,2$ ]*

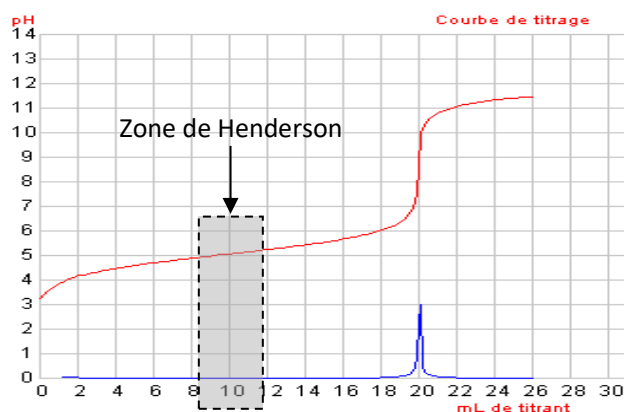
**n.** Déterminer l'état d'équilibre du système.

## 5. Solutions tampons

Une **solution tampon** est une solution

Lorsqu'on dose 100 mL d'**acide éthanoïque** de concentration  $C_0$  égale à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  par la **soude** de concentration égale à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  on s'aperçoit autour de la demi-équivalence, vers  $V= 10 \text{ mL}$ , qu'il y a une zone, pratiquement plate, dont les valeurs de pH sont proches du  $pK_A$  de l'acide éthanoïque [ $4,75$  à  $25^\circ\text{C}$ ], et qui est fortement insensible, au niveau du pH, à l'ajout de soude.

**C'est l'effet tampon** : un milieu sera dit "tamponné" si, malgré l'ajout de soude, malgré celui d'acide, malgré celui d'eau, son pH reste pratiquement constant.



→ Une solution tampon est une solution contenant **un mélange d'un acide et de sa base conjuguée**.

La notion de « tampon » est très importante en biochimie où un grand nombre de composés {cellules, enzymes...} ne peut exister que dans une zone restreinte de pH.

## IV. Titrages acido-basiques

### 1. Qu'est ce qu'un titrage ?

La détermination de la concentration molaire d'une solution en une espèce donnée est réalisable à des dosages. Ceux-ci peuvent être destructifs : réaction chimique (pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie, colorimétrie par exemple), on parle alors de titrages ; ou non destructifs : on parle de dosages (spectrophotométrie par exemple).

Dans un titrage, \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**a.** Rappeler les caractéristiques d'une réaction de support de titrage.

Une réaction peut être le support d'un titrage si elle est :

- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_

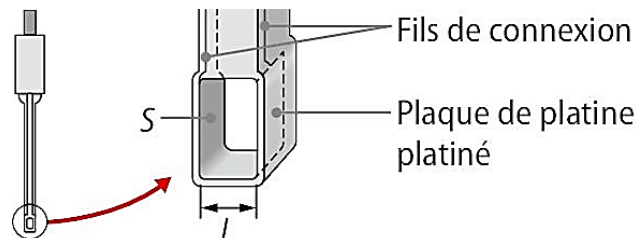
Soit une réaction de titrage :  $\alpha A_{\text{titré}} + \beta B_{\text{titrant}} \rightleftharpoons \text{produits}$

**b.** Définir l'équivalence d'un titrage et écrire pour la réaction ci-dessus la relation qui en découle.

**Définition :**

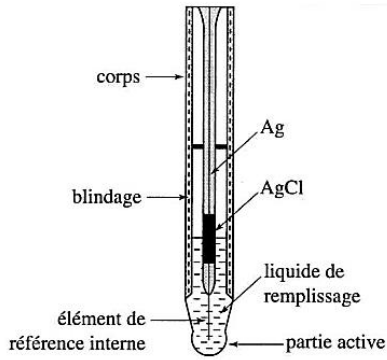
Les réactions acide base vont nécessairement modifier le titrage et font en général intervenir des ions. Les deux méthodes le plus couramment utilisées pour suivre ces réactions sont donc :

- **Le suivi conductimétrique** : on mesure la **conductivité  $\sigma$**  ou la conductance **G en fonction du volume** de réactif titrant versé. Pour cela on a besoin **d'UNE SEULE ELECTRODE**.



- **Le suivi pH-métrie** : on mesure le **pH en fonction du volume** de réactif titrant versé. Pour cela on a besoin de **DEUX ELECTRODES** : l'électrode de mesure = **l'ELECTRODE DE VERRE et l'ELECTRODE DE REFERENCE** = électrode au calomel saturée ou au.

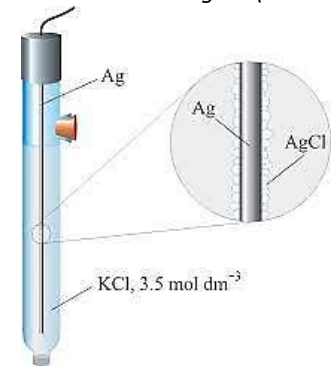
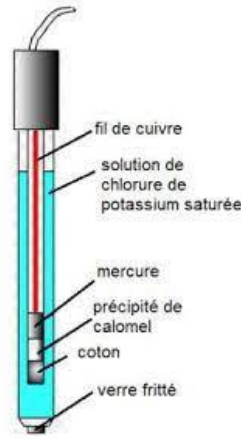
*Electrode de verre*



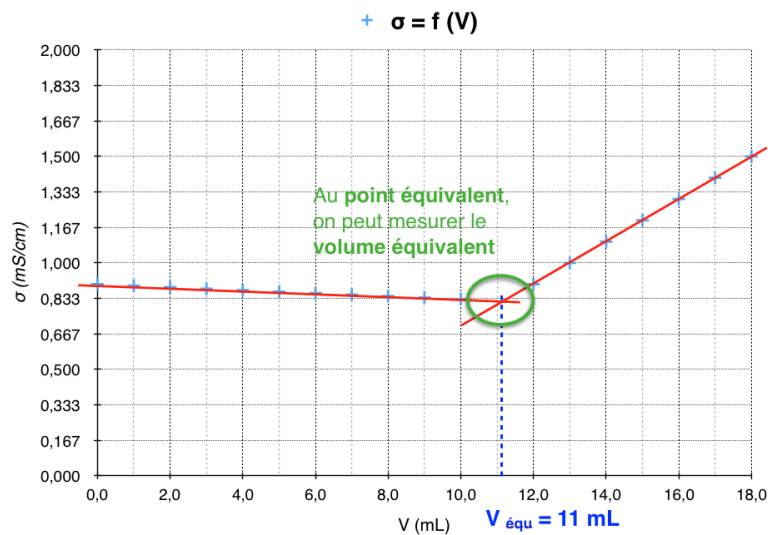
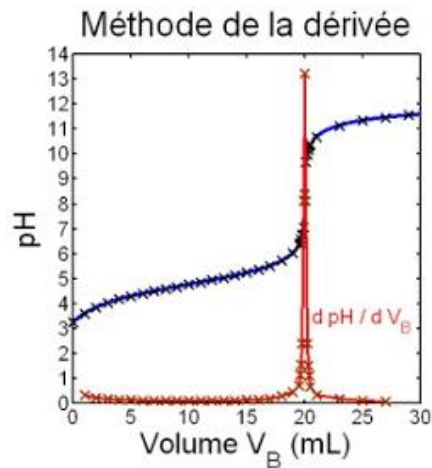
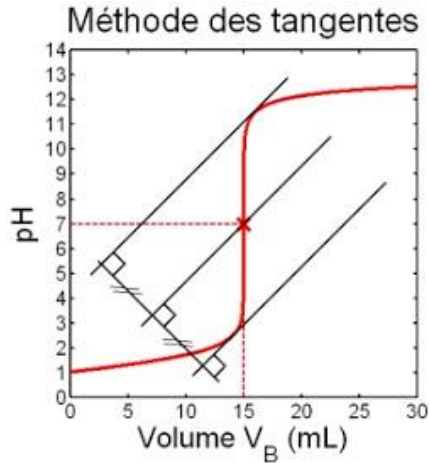
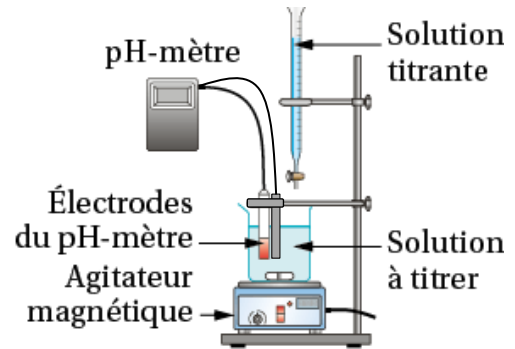
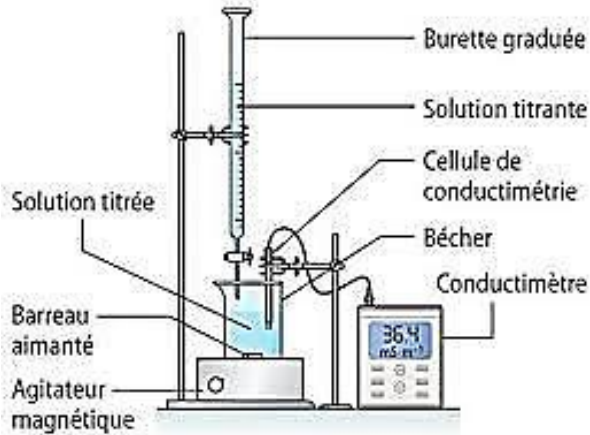
**Exemple d'électrodes de référence :**

*Electrode au calomel (à gauche)*

*Electrode au chlorure d'argent (à droite)*



**Montage de titrages conductimétrique et pH-métrique :**







➤ **pH de la solution en cours de titrage**

e. *Demi-équivalence : que vaut le pH ?*

f. *Équivalence : le pH est-il acide ou basique ? (le calcul n'est pas demandé)*

➤ **Courbe de conductivité**

g. *Montrer que si  $V_b < V_{b,éq}$  :  $\sigma = \frac{c_b \times V_b}{V_a + V_b} \times (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{PhCOO^-}^0)$*

h. *Montrer que si  $V_b > V_{b,éq}$  :  $\sigma = \frac{c_a \times V_a}{V_a + V_b} \times (\lambda_{PhCOO^-}^0 - \lambda_{HO^-}^0) + \frac{c_b \times V_b}{V_a + V_b} \times (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{HO^-}^0)$*

i. Obtient – on des équations de droites ?

j. Déduire de l'étude précédente les conditions dans lesquelles on obtiendra des portions de droites.

k. Dans le cas de portions de droite, donner l'allure de la courbe  $\sigma = f(V_b)$ .

l. Sans établir les équations des portions de droites, on peut prévoir l'allure de la courbe (ou la justifier si elle est fournie).

**METHODE** : Faire un tableau où figurent tous les ions (y compris les spectateurs !), indiquer l'évolution qualitative ( $\nearrow$  ou  $\searrow$  ou  $=$  ou  $\varepsilon$ ) de leur quantité de matière, et en déduire l'évolution de la conductivité de la solution ( $\nearrow$  ou  $\searrow$ ).

ion	PhCOO <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Evolution de $\sigma$
Avant équivalence				
Après équivalence				