

Chapitre SA2 : Études des réaction acido-basiques

Table des matières

I	Les couples acide/base	2
I.1	Acide et base de Brønsted	2
I.2	Réaction acido-basique	3
I.3	Constantes thermodynamiques	3
a)	Constante d'acidité d'un couple acide base	3
b)	Constante thermodynamique d'une réaction acido-basique	4
I.4	Les couples de l'eau	4
I.5	Classification des acides et des bases	5
a)	Acide fort et base forte	5
b)	Acide faible et base faible	6
c)	Force d'un acide ou d'une base	6
d)	Règle du gamma	7
I.6	Acides et base à connaître	8
II	pH et diagrammes	8
II.1	Les expressions du pH	8
a)	Définition	8
b)	Expression en fonction de $[\text{HO}^-]$	9
c)	Expression associée à un couple acide base	9
II.2	Solution tampon	10
II.3	Diagramme de prédominance	10
II.4	Diagrammes de distribution	11
III	Détermination du pH d'une solution	12
III.1	Problématique	12
III.2	Bilan de matières des espèces actives	12
III.3	Méthode de la réaction prépondérante	13
IV	Extrapolation aux milieux non aqueux	14
IV.1	pKa, acide forts et bases fortes	14
IV.2	Quel couple choisir ?	14

Savoirs-faire

- Reconnaître un acide ou une base.
- Tracer et exploiter des diagrammes de prédominance ou de distribution.
- Faire le bilan des espèces actives d'un point de vue acido-basique.
- Appliquer la méthode de la RP pour déterminer l'état final d'un système.

Introduction

Il existe différentes classes de transformation chimiques parmi lesquelles on retrouve les réaction acido-basiques, le thème de ce chapitre, mais également les réactions de complexation, les réaction de précipitation ou de solubilisation ou encore les réactions d'oxydo-réduction. L'ensemble de ces types de réaction seront vues cette année. Dans tous les cas, quelque soit la classe de la réaction étudiée, la méthode sera toujours celle du chapitre sur l'étude des réactions chimiques. Il convient donc de bien le maîtriser pour éviter les difficultés par la suite.

I Les couples acide/base

I.1 Acide et base de Brønsted

Définition: Acide et Base

- Un acide de Brønsted est une espèce susceptible de céder un ion H^+ .
- Une base de Brønsted est une espèce susceptible de capter un ion H^+ .

Remarque

Lorsqu'une base capte un proton, elle devient alors un acide, et vice-versa. On dit alors que la base s'est transformée en son acide conjugué.

Exemple

L'acide nitreux HNO_2 est un acide car il peut céder un proton H^+ et devenir l'ion nitrite NO_2^- qui est sa base conjuguée.

Définition: Couple acido-basique

Un acide et sa base conjuguée (ou une base et son acide conjugué) forment un couple acido-basique. On le note AH/A^- .

A chaque couple est associée une demi-équation acido-basique. Il ne s'agit pas d'une réaction à proprement parler mais d'un outil théorique.

Exemple

L'acide nitreux et l'ion nitrite forment le couple $HNO_{2(aq)}/NO_2^-(aq)$. La demi-équation acido-basique associée est :



Définition: Polyacide et Polybase

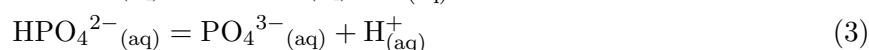
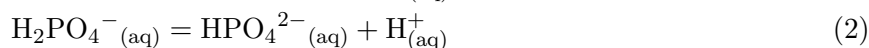
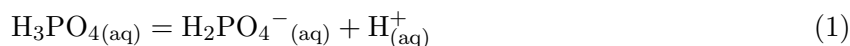
- Un polyacide est une espèce capable de céder plusieurs ions H^+ .
- Une polybase est une espèce capable de capter plusieurs ions H^+ .
- Un ampholyte est une espèce à la fois acide et base.

Remarque

Un ampholyte appartient donc à deux couples acide-base différents : dans l'un il est la base, dans l'autre il est l'acide. On parle aussi d'espèce amphotère.

Exemple

Considérons l'acide phosphorique H_3PO_4 . Il peut céder 3 protons au total. C'est donc un polyacide. A l'opposé, PO_4^{3-} est une polybase. La première base conjuguée est $H_2PO_4^-$. C'est une base car elle peut capter un proton pour redevenir H_3PO_4 mais c'est aussi un acide car elle peut céder un proton pour devenir HPO_4^{2-} . Finalement $H_2PO_4^-$ est un ampholyte. On peut écrire les demi-équations acido-basiques suivantes :



I.2 Réaction acido-basique

Définition: Réaction acido-basique

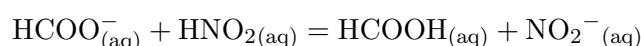
Une réaction acido-basique est une transformation chimique en une étape dans laquelle un H^+ (proton) est échangé entre un acide et une base.

Remarque

Les protons ne sont pas disponibles seuls à l'état H^+ . Il y a donc toujours un don entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Toute réaction acido-basique met donc en jeu deux couples acide-base.

Exemple

La réaction entre l'ion formiate et l'acide nitreux s'écrit :



Les réactions acido-basiques sont des transformations très rapides par rapport aux autres réactions en chimie organique. Elle sont considérées comme instantanées.

Propriété

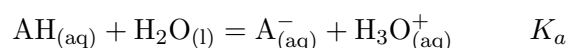
Une réaction acido-basique est toujours en équilibre thermodynamique.

I.3 Constantes thermodynamiques

a) Constante d'acidité d'un couple acide base

Définition: Constante d'acidité

La constante de réaction de l'acide avec l'eau s'appelle la constante d'acidité du couple AH/A^- . On la note K_a .



Propriétés

— On peut appliquer la loi d'action des masses :

$$K_a = Q_r^{eq} = \frac{a_{A^-} \times a_{H_3O^+}}{a_{AH} \times a_{H_2O}} \simeq \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq} \times C^o}$$

— K_a ne dépend que de la température.

Définition: pKa

On définit la grandeur sans unité notée pK_a par :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

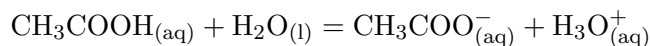
Remarque

On a dans l'autre sens :

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

Exemple

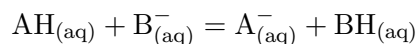
Le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ a un $pK_a = 4,8$ c'est à dire $K_a = 10^{-4,8}$. Cela signifie que la réaction :



a une constante de réaction $K_a = 10^{-4,8}$.

b) Constante thermodynamique d'une réaction acido-basique

On considère une réaction acido-basique entre deux couples AH/A^- et BH/B^- :

**Formule**

La constante de cette réaction est :

$$K_{AB}^o = \frac{K_{a,A}}{K_{a,B}} = 10^{pK_{a,B} - pK_{a,A}}$$

Démonstration :

A l'équilibre, on peut appliquer la loi d'action des masses :

$$K_{AB}^o = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{BH}]}{[\text{AH}] \times [\text{B}^-]}$$

Or on a toujours :

$$K_{a,A} = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}] \times C^o}$$

Et :

$$K_{a,B} = \frac{[\text{B}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}] \times C^o}$$

On retrouve donc bien :

$$K_{AB}^o = \frac{K_{a,A}}{K_{a,B}}$$

Démonstration (2) :

On peut écrire les réactions acido-basiques avec l'eau :



On remarque que :

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

On en déduit d'après les propriétés des constantes de réaction :

$$K_{AB}^o = \frac{K_{a,A}}{K_{a,B}}$$

I.4 Les couples de l'eau

Définition: Les couples de l'eau

L'eau est un ampholyte dont les couples sont :

Couple	Demi-équation	pKa
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$pK_a = 0$
$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	$\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$	$pK_a = 14$

Dans le cadre de la chimie des solutions, les systèmes sont toujours dans l'eau. Celle-ci est donc le solvant. Il faut donc toujours penser à ces deux couples.

Définition: Autoprotolyse de l'eau

L'eau étant un acide et une base à la fois, elle peut réagir sur elle-même :



Cette réaction s'appelle l'autoprotolyse de l'eau. Sa constante de réaction, notée K_e , est nommée produit ionique de l'eau.

Remarque

Par conséquent, l'eau pure n'existe pas. Il y a toujours au moins une concentration résiduelle en $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et en $\text{HO}^-_{(aq)}$ telle que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Propriété

L'autoprotolyse de l'eau est toujours présente et en équilibre. On a donc toujours :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]}{C^o^2}$$

Ainsi, si on connaît la concentration en H_3O^+ , on peut en déduire celle en HO^- et inversement.

I.5 Classification des acides et des bases**a) Acide fort et base forte****Définition: Acide fort et Base forte**

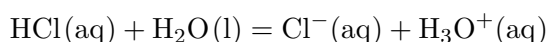
- Un acide fort l'acide d'un couple dont le pK_a est négatif. La réaction de cet acide avec l'eau est alors quantitative. La base conjuguée de l'acide fort est dite indifférente dans l'eau.
- Une base forte est la base d'un couple donc le pK_a est plus grand que 14. La réaction de cette base avec l'eau est alors quantitative. L'acide conjuguée de la base forte est dit indifférent dans l'eau.

Remarque

Par conséquent, ni un acide fort ni une base forte ne peuvent exister dans l'eau. Il n'est pas non plus utile de connaître les pK_a des acides forts et des bases fortes.

Exemple

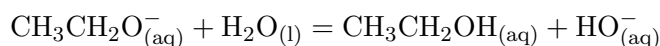
L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort. Lorsque l'on le verse dans l'eau à la concentration C , il se passe :



Cette réaction est quantitative. Ainsi, à l'équilibre il y a en solution :

EF	HCl	Cl ⁻	H ₂ O	H ₃ O ⁺
C (mol · L ⁻¹)	0	C	Solvant	C

De même les ions éthanolates CH₃CH₂O⁻ sont des bases fortes. Il réagissent avec l'eau :



De même que précédemment, cette réaction est quantitative. On obtient alors :

EF	CH ₃ CH ₂ O ⁻	CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ O	HO ⁻
C (mol · L ⁻¹)	0	C	Solvant	C

Propriété

- L'ion oxonium H₃O⁺ est l'acide le plus fort qui existe dans l'eau.
- L'ion hydroxyde HO⁻ est la base la plus forte qui existe dans l'eau.

b) Acide faible et base faible

Définition: Acide faible et base faible

- Un acide faible est l'acide d'un couple dont le pK_a est compris entre 0 et 14. La réaction avec l'eau n'est pas quantitative.
- Une base faible est la base d'un couple dont le pK_a est compris entre 0 et 14. La réaction avec l'eau n'est pas quantitative.

Remarque

Un acide faible est toujours conjugué à une base faible.

Exemple

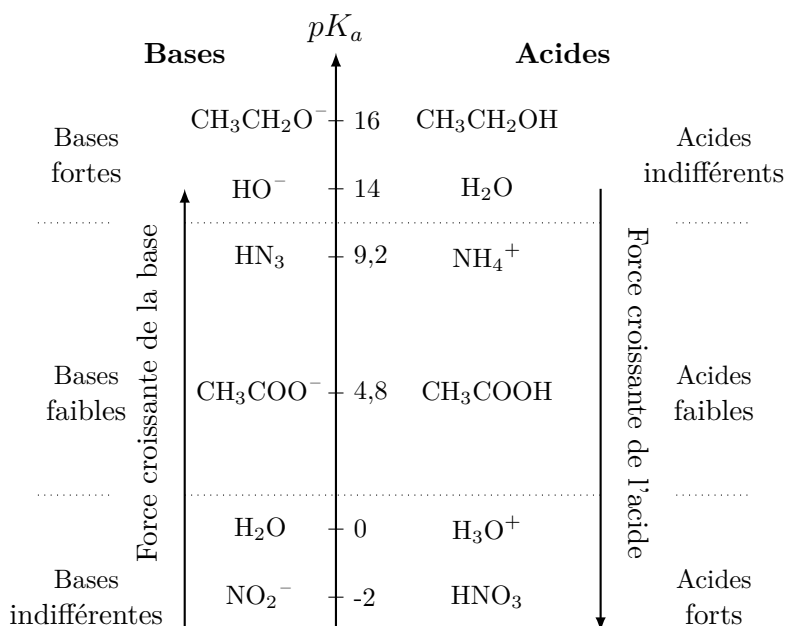
L'acide éthanóïque mentionné précédemment CH₃COOH est un acide faible car il appartient au couple CH₃COOH/CH₃COO⁻ de $pK_a = 4,8$.

c) Force d'un acide ou d'une base

Propriété

- Une entité chimique est d'autant plus acide qu'elle libère facilement un ion H⁺. C'est-à-dire que sa base conjuguée est stable. La réaction avec l'eau est alors plus avancée. Son pK_a est alors faible.
- Une entité chimique est d'autant plus basique qu'elle capte facilement un ion H⁺. C'est-à-dire que son acide conjugué est stable. La réaction avec l'eau est alors plus avancée. Son pK_a est alors grand.

On compare donc les acides et les bases en comparant les valeurs de leur pK_a respectifs. On peut alors tracer une échelle d'acidité :



d) Règle du gamma

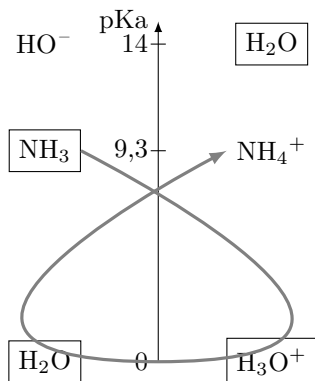
Méthode: Règle du gamma

A partir de l'échelle d'acidité, on peut voir rapidement si une réaction entre un acide et une base est favorisée ($K^o > 1$) ou non ($K^o < 1$).

- 1) On place les deux couples en jeu sur l'échelle d'acidité, avec la base à gauche.
- 2) On entoure l'acide et la base qui réagissent.
- 3) Si, en partant de la base entourée, on peut relier réactifs et produits par un γ direct alors la réaction est favorisée : $K^o > 1$.
- 4) Si, en partant de la base entourée, on peut relier réactifs et produits par un γ indirect alors la réaction est défavorisée : $K^o < 1$.

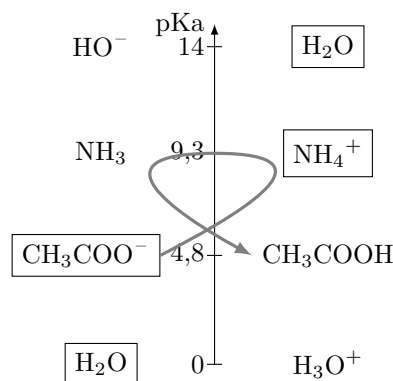
Exemple

On cherche à savoir si la réaction de NH_3 avec H_3O^+ est favorisée. On trace alors le diagramme des pK_a et on entoure les espèces présentes :



La réaction entre NH_3 et H_3O^+ est donc favorisée.

On cherche à savoir si la réaction de NH_4^+ avec CH_3COO^- est favorisée. On trace alors le diagramme des pK_a et on entoure les espèces présentes :



La réaction de NH_4^+ avec CH_3COO^- n'est donc pas favorisée.

Formule: Constante de réaction acido-basique

On en déduit une nouvelle formule de la constante d'une réaction acido-basique :

$$K^o = 10^{\pm|\Delta pK_a|}$$

Le signe est déterminé selon le gamma : + si gamma direct, - si gamma inverse.

Exemples

— Si on reprend la réaction entre NH_3 et H_3O^+ , on peut calculer la constante de réaction :

$$K^o = 10^{9,3-0} = 10^{9,3}$$

— Et de même on a pour la réaction de CH_3COO^- avec NH_4^+ :

$$K^o = 10^{-9,3+4,8} = 10^{-4,5}$$

I.6 Acides et base à connaître

Acide	Base conjuguée	pKa
Acide sulfurique H_2SO_4	Hydrogénosulfate HSO_4^-	Fort (-3)
Hydrogénosulfate HSO_4^-	Sulfate SO_4^{2-}	1,9
Acide nitrique HNO_3	Nitrate NO_3^-	Fort (-1,4)
Acide chlorhydrique HCl	Chlorure Cl^-	Fort (-6,3)
Acide phosphorique H_3PO_4	Dihydrogénophosphate H_2PO_4^-	2,2
Dihydrogénophosphate H_2PO_4^-	Hydrogénophosphate HPO_4^{2-}	7,2
Hydrogénophosphate HPO_4^{2-}	Phosphate PO_4^{3-}	12,4
Acide acétique CH_3COOH	Acétate CH_3COO^-	4,8
Acide carbonique H_2CO_3	Hydrogénocarbonate HCO_3^-	6,4
Hydrogénocarbonate HCO_3^-	Carbonate CO_3^{2-}	10,3
Ammonium NH_4^+	Ammoniac NH_3	9,3

Remarque

De ce tableau, il faut connaître tous les couples (mais pas leur pKa) et savoir reconnaître les 3 acides forts.

II pH et diagrammes**II.1 Les expressions du pH****a) Définition****Définition: pH**

Le pH ou potentiel Hydrogène est une grandeur sans unité associée à une solution. Elle caractérise l'acidité ou la basicité d'une solution et est définie par :

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

Formule: Formule du pH en solution diluée

Dans une solution diluée, on peut bien sûr faire l'approximation :

$$pH = -\log \left(\frac{[H_3O^+]}{C^o} \right)$$

On rappelle que l'acide le plus fort dans l'eau est H_3O^+ (pKa du couple : 0) et la base la plus forte dans l'eau est HO^- (pKa du couple 14).

Propriété

Par conséquent, le pH dans l'eau est compris entre 0 et 14.

Une solution de pH inférieur à 7 est acide. Une solution de pH supérieur à 7 est basique. Une solution de pH égal à 7 est neutre.

b) Expression en fonction de $[HO^-]$ **Formule**

$$pH = pK_e + \log \left(\frac{[HO^-]}{C^o} \right)$$

Démonstration :

On sait que :

$$K_e = \frac{[H_3O^+] \times [HO^-]}{C^o}$$

On peut donc remplacer dans la formule du pH :

$$pH = -\log \left(\frac{K_e \times C^o}{[HO^-]} \right) = pK_e + \log \left(\frac{[HO^-]}{C^o} \right)$$

c) Expression associée à un couple acide base**Formule**

En présence d'un couple acide-base clairement identifié dont les concentrations des deux formes sont connues, on a :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

Démonstration :

On sait que :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH] \times C^o}$$

On peut donc remplacer dans la formule du pH :

$$pH = -\log \left(\frac{K_a \times [AH]}{[A^-]} \right) = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

Remarque

On en déduit que lorsqu'il y a égalité entre la concentration de l'acide et la concentration de la base ($[A^-] = [AH]$), on peut écrire :

$$pH = pK_a$$

II.2 Solution tampon

Définition: Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré de base ou d'acide ou par dilution.

Propriété

Une solution tampon est une solution de concentration égale en un acide faible et sa base conjuguée. Le pH est alors fixé au pKa du couple utilisé.

En effet, on a :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

Or :

$$[A^-] = [AH]$$

Donc :

$$pH = pK_a$$

On crée alors expérimentalement une solution tampon en mélangeant :

- d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantité équimolaire ;
- d'un acide faible et d'une base forte en quantité de moitié ;
- d'une base faible et d'un acide fort en quantité de moitié.

II.3 Diagramme de prédominance

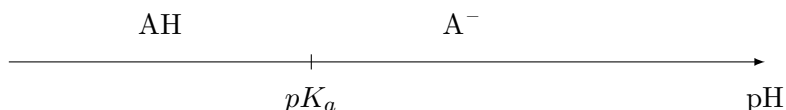
Définition: Prédominance

On considère qu'il y a prédominance d'une forme X sur une forme Y si :

$$[X] > [Y]$$

Définition: Diagramme de prédominance

Le diagramme de prédominance d'une espèce est un axe orienté et gradué en pH. On y place les pKa des couples acido-basiques associés à cette espèce. La zone de prédominance d'une forme acido-basique est la zone où cette forme est prédominante sur toutes les autres formes. Il faut donc y placer les zones de prédominance.

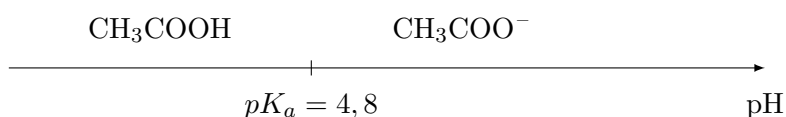


Propriété

Pour pH inférieur à pKa, l'acide est prédominant. Pour pH supérieur à pKa, la base est prédominante.

Exemple

Le diagramme de prédominance du couple CH₃COOH/CH₃COO⁻ dont le pKa vaut 4,8 est :



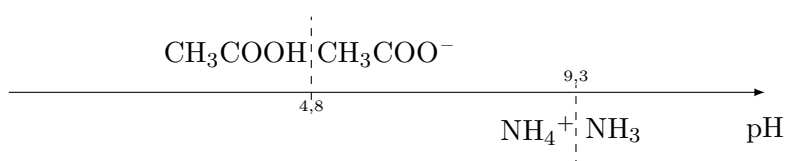
Cela signifie par exemple qu'à $\text{pH} = 7$, il y a quasiment que des ions ethanoates CH_3COO^- en solution et quasiment pas de CH_3COOH .

Propriété: Superposition de diagrammes

On peut superposer deux diagrammes pour prévoir le sens d'une réaction acido-basique. Deux espèces ne peuvent coexister que si elle possèdent un domaine joint sur la superposition des diagrammes de prédominance. En l'absence de domaine joint, il y a nécessairement une réaction acido-basique.

Exemple

Considérons les couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Quelles espèces peuvent coexister ? Pour cela, on trace le diagramme superposé de prédominance :



Sur ce diagramme on voit :

- Pour $\text{pH} < 4,8$, les formes en solution seront CH_3COOH et NH_4^+ .
- Pour $4,8 < \text{pH} < 9,3$, les formes en solution seront CH_3COO^- et NH_4^+ .
- Pour $\text{pH} > 9,3$, les formes en solution seront CH_3COO^- et NH_3 .
- Il n'est jamais possible d'avoir simultanément CH_3COOH et NH_3 .

✎ Pour s'entraîner: Exercice 1

II.4 Diagrammes de distribution

Le diagramme de distribution se base sur le diagramme de prédominance, qui lui sert d'abscisse, mais ajoute un axe supplémentaire pour illustrer dans quelle proportion se répartit le couple acide-base. On place alors les pourcentages des espèces en ordonnée et l'abscisse en pH. Si on note C_o la concentration totale du couple, on a par définition :

$$\%_{\text{AH}} = \frac{[\text{AH}]}{C_o} \quad \text{et} \quad \%_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{C_o}$$

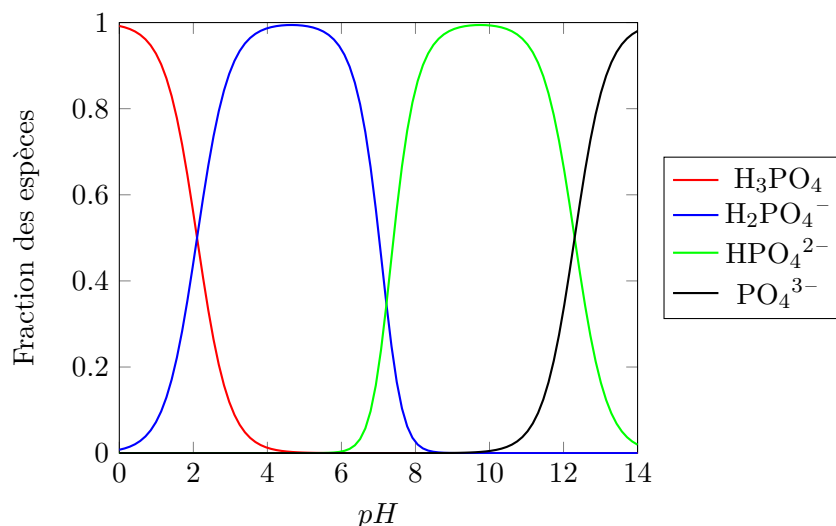
L'intersection des deux courbes se caractérise par le système :

$$\begin{cases} \%_{\text{AH}} + \%_{\text{A}^-} = 1 \\ \%_{\text{AH}} = \%_{\text{A}^-} \end{cases}$$

L'intersection se fait donc à $\%_{[\text{A}^-]} = \%_{[\text{AH}]} = 0,5$ et a pour abscisse $\text{pH} = \text{pKa}$. On peut utiliser ce diagramme avec des polyacides en adaptant les expressions.

Exemple

Voici le diagramme de distribution des espèces H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} .

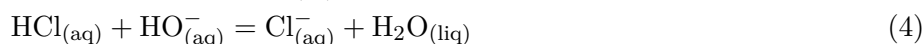
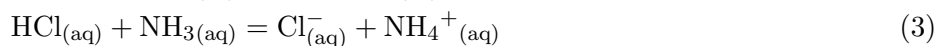
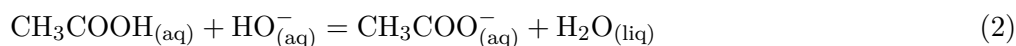
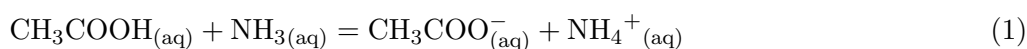


III Détermination du pH d'une solution

III.1 Problématique

Considérons un cas pratique : on met en solution deux bases, de l'ammoniac NH_3 et de la soude, et deux acides, de l'acide éthanóïque CH_3COOH et de l'acide chlorhydrique. On veut déterminer la composition à l'état final de cette solution.

On peut alors envisager les quatre réactions suivantes :



Comment peut-on alors déterminer la composition de l'état final de la solution ? Doit-on considérer toutes les réactions de manière simultanée ?

III.2 Bilan de matières des espèces actives

Au début d'un exercice il faut toujours commencer par recenser les espèces actives d'un point de vue acido-basique. Qu'est ce que cela signifie ? On commence par éliminer les espèces spectatrices, c'est-à-dire non présent dans un couple acido-basique.

Exemple

Le sodium sous forme Na^+ est une espèce inactive d'un point de vue acido-basique.

Ensuite, il faut gérer les acides forts et les bases fortes. On a dit qu'un acide fort ou une base forte réagissait quantitativement avec l'eau. Ainsi, ils n'apparaîtront pas dans le système. On les remplace par leurs produits respectifs :

- Un acide fort est remplacé par sa base conjuguée et un ion H^+ dans les mêmes proportions.
- Une base forte est remplacée par son acide conjugué et un ion HO^- dans les mêmes proportions.

En effet, il suffit d'écrire le bilan de la réaction avec l'eau pour observer ceci.

Remarque

Les base conjuguées des acides forts et les acides conjugués des bases fortes sont dits indifférents. Ils sont donc bien spectateur et peuvent être ignorés.

Méthode: Bilan des espèces actives

Pour dresser le bilan des espèces actives :

- 1) On identifie les espèces spectatrices et on les ignore.
- 2) On calcule la concentration (ou quantité de matière) des espèces restantes.
- 3) On remplace les acides forts par la même quantité de H_3O^+ .
- 4) On remplace les bases fortes par la même quantité de HO^- .

III.3 Méthode de la réaction prépondérante

Il s'agit alors de ne pas résoudre toutes les réactions de manière simultanée mais de les prendre les unes après les autres grâce à notre compréhension de la chimie. Plus précisément, la première réaction à être considérée est celle de plus grande constante de réaction. Une fois résolue, on passe à la 2e etc... Jusqu'au moment où on aboutit à un équilibre et on néglige les réactions dont la constante est plus faible.

Définitions: RP, RPQ et EC

- La réaction prépondérante (RP) est la réaction la plus favorable thermodynamiquement, c'est-à-dire dont la constante thermodynamique est la plus grande.
- Une réaction prépondérante est quantitative si elle vérifie $K^o > 1$. On la résout comme une réaction quantitative (avancement maximal).
- Une réaction prépondérante est l'équilibre de contrôle si c'est la première réaction prépondérante dont $K^o \leq 1$.

Remarque

Toutes les réactions dont la constante est plus petite que celle de l'équilibre de contrôle sont négligées.

Méthode: Trouver la RP

Pour trouver la réaction prépondérante dans le système on procède comme suit :

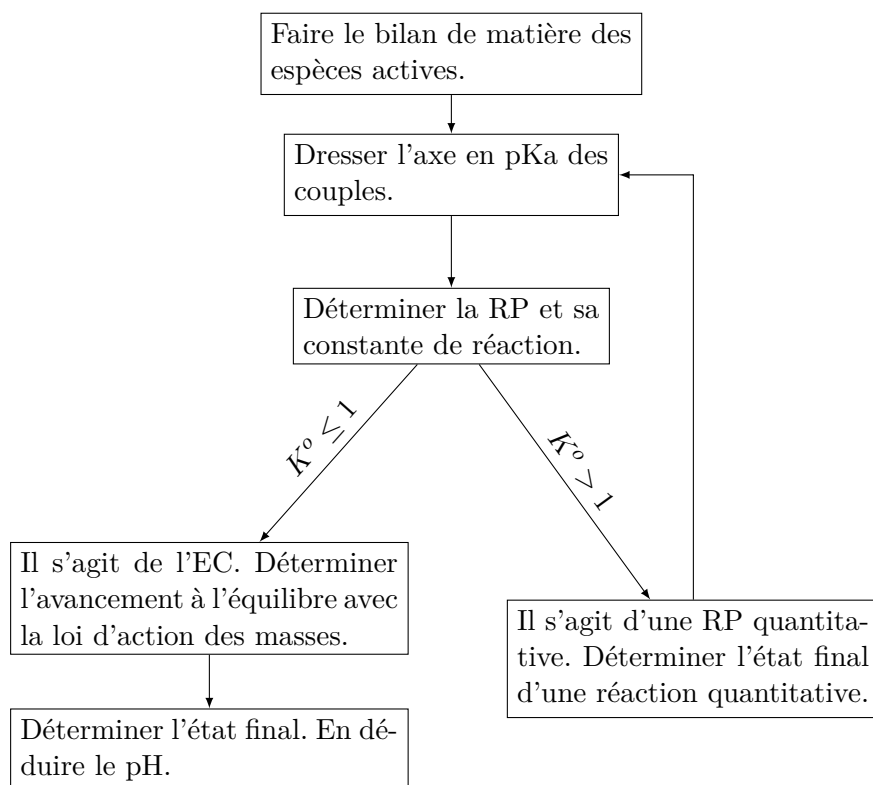
- 1) On identifie la meilleure base présente dans le système.
- 2) On identifie le meilleur acide présent dans le système.
- 3) On trace le gamma direct ou indirect qui part par la meilleure base pour aller vers le meilleur acide et former respectivement l'acide conjugué et la base conjuguée.

Remarque

On a donc sur le diagramme des pKa le plus grand γ direct possible ou le plus petit γ indirect, cela signifie donc bien la plus grande constante de réaction par construction.

Méthode: Méthode de la réaction prépondérante

Pour déterminer l'état final d'un système et son pH, on applique la méthode suivante :



✎ Pour s'entraîner: Exercices 2,3,4,5,6 et 7

IV Extrapolation aux milieux non aqueux

IV.1 pKa, acide forts et bases fortes

Les réactions acide/base peuvent se dérouler en milieu non aqueux. Elles sont d'ailleurs très utiles en chimie organique. La notion de pKa est conservée mais doit être adaptée pour être comparable. Ainsi, tous les Ka sont définies par rapport à l'eau, quelque soit le solvant ou leur valeur. En l'absence d'eau, la notion d'acide fort et de base forte est alors changée puisque cette dernière est limitée par le solvant. Plus précisément :

- Dans un solvant parfaitement inerte, il n'existe pas d'acide fort et de base forte puisque la réaction avec le solvant n'existe pas.
- Dans un solvant actif d'un point de vue acide-base, alors ce sont les pKa du solvant qui définissent les acides forts et bases fortes.

Exemples

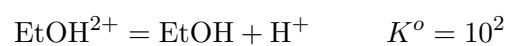
- Dans le cyclohexane, un solvant inerte, il n'existe pas d'acide fort et de base forte.
- L'éthanol participe à deux couples : $\text{EtOH}^{2+}/\text{EtOH}$ ($\text{pKa} \simeq -2$) et EtOH/EtO^- ($\text{pKa} \simeq 16$). Ainsi un acide fort sera un acide dont le couple possède un pKa inférieur à -2 et une base forte sera une base dont le couple associé possède un pKa supérieur à 16.

IV.2 Quel couple choisir ?

En milieu non aqueux, l'ion H^+ ne peut pas former l'espèce H_3O^+ . Il s'associe donc avec un anion disponible, de manière plus ou moins affirmée à travers une liaison iono-covalente. Il n'est pas toujours forcément utile d'identifier cet anion. Ainsi, on accepte d'utiliser le couple $\text{H}^+/_$ (rien!). Cela signifie simplement que l'on ne s'intéresse pas à l'anion auquel s'associe H^+ . Le pKa de ce couple est fixé arbitrairement à 0.

Exemple

Il est alors possible d'écrire par exemple :



Ou encore :

