R7. Chimie. Réactions acido-basiques.

I Acide et base, réactions acido-basiques

1.) Couple acide-base

Un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de libérer un proton H^+.
Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton H^+.
A tout acide est associée une base conjuguée et réciproquement.
On parlera de couple acide-base : Acide / Base. Acide = Base + H^+ Demi-équation protonique

Une espèce qui joue à la fois le rôle d'acide et de base dans deux couples différents est un ampholyte. On dit qu'elle est amphotère.
L'eau est un ampholyte : c'est la base conjuguée de l'ion oxonium H_3O^+ : H_3O^+ / H_2O

C'est l'acide conjugué de l'ion hydroxyde OH^- : H_2O / OH^-

2.) Réactions acido-basiques

Les protons H^+ n'existant pas à l'état libre en solution aqueuse, un acide ne pourra libérer un proton que s'il existe une base susceptible de le capter.
Une réaction acido-basique correspond à l'échange d'un proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.
Acide 1 / Base 1 Acide 1 + Base 2 ⇌ Base 1 + Acide 2
Acide 2 / Base 2

II Force des acides et des bases :

1) Acide et base forts

Un acide est dit fort si son action sur l'eau est quasi-totale ($\xi_f \approx \xi_{max}$).
Sa base conjuguée n'a alors pas d'action sur l'eau. Elle est dite indifférente (ou infiniment faible).
Une base est dit forte si son action sur l'eau est quasi-totale ($\xi_f \approx \xi_{max}$).
Son acide conjugué n'a alors pas d'action sur l'eau. Il est dit indifférent (ou infiniment faible).

Exemples d'acide fort :
HCl : acide chlorhydrique

HNO_3 : acide nitrique

Exemple de base forte : NaOH : hydroxyde de sodium ou soude

Composition d'une solution d'un acide fort de concentration C et pH de la solution obtenue

2) Acide et base faibles

Un acide faible ne réagit pas totalement sur l'eau. On aboutit à un état d'équilibre. Sa base conjuguée est faible : elle ne réagit pas totalement sur l'eau.

On appelle constante d'acidité K_A d'un couple acide/base, la constante d'équilibre de la réaction de l'acide sur l'eau (hydrolyse de l'acide) :

Acide + $H_2O(\ell)$ ⇌ Base + H_3O^+

$$K_A = \frac{a(Base).a(H_3O^+)}{a(H_2O).a(Acide)} \qquad K_A = \frac{[Base].[H_3O^+]}{[Acide]}$$

$pK_A = -\log(K_A)$ (logarithme décimal) $\qquad K_A = 10^{-pK_A}$ $\qquad$ Dans l'eau : $0 \leq pK_A \leq 14$ à 25°C

Exemple : Acide éthanoïque

Ammoniaque

Cas des couples de l'eau : On rappelle Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$ à $25°C$

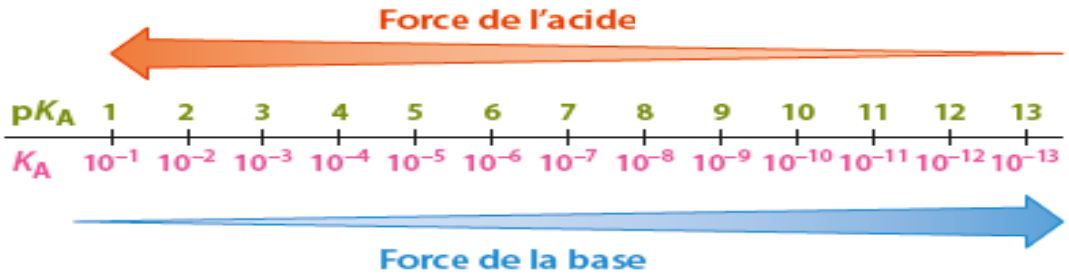
Composition à l'équilibre d'une solution d'une base faible de concentration initiale C et pH de la solution

Un acide est d'autant plus fort qu'il réagit fortement sur l'eau (ξ_f est plus proche de ξ_{max}).
Donc, **plus un acide est fort, plus le K_A est grand, plus le pK_A est petit.**

Une base est d'autant plus forte qu'elle réagit fortement sur l'eau (ξ_f est plus proche de ξ_{max}).
Donc, **plus une base est forte, plus le K_A est petit, plus le pK_A est grand**.

Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible. On peut donc comparer les forces de deux acides ou de deux bases en comparant leur pK_A.

On ne donne pas de pK_A pour les acides et bases forts puisque leur réaction sur l'eau est totale.



III Diagramme de prédominance des espèces

1.) Acidité

L'acidité de la solution est caractérisée par la donnée du pH.

La solution est dite acide si :

2.) Tracé du diagramme de prédominance

a) Relation entre pH et pK_A

Soit un couple Acide / Base, représenté par K_A : $K_A = \frac{[Base].[H_3O^+]}{[Acide]}$ $\quad pH = pK_A + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$

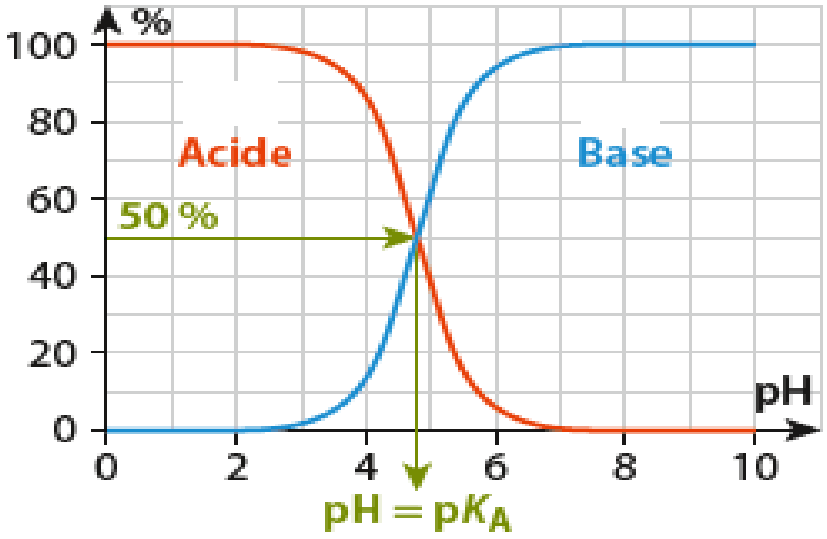
b) Diagramme de prédominance des espèces Acide et Base :

On dit que l'acide prédomine sur la base si [Acide] > [Base]

Exemple d'utilisation : couples NH_4^+/NH_3 et $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$

3.) Diagramme de distribution

C'est un diagramme de prédominance à deux dimensions : en abscisse le pH et en ordonnée les proportions relatives des espèces du couple Acide / Base en %.



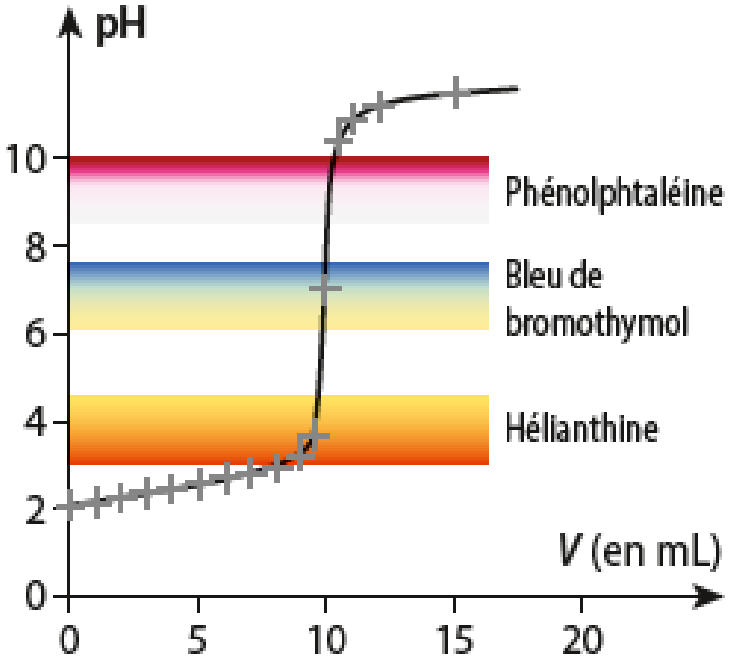
4.) Indicateur coloré acido-basique

Il s'agit d'un couple Acide / Base dont les deux formes ont des couleurs différentes dans l'eau. Selon la valeur du pH par rapport au pK_A du couple, la solution aura donc une couleur différente.

On appelle « zone de virage » le domaine de pH dans lequel le changement de couleur s'effectue.

Dans un titrage acido-basique, on choisit donc l'indicateur coloré de telle sorte que le pK_A de son couple soit proche du pH de la solution à l'équivalence.

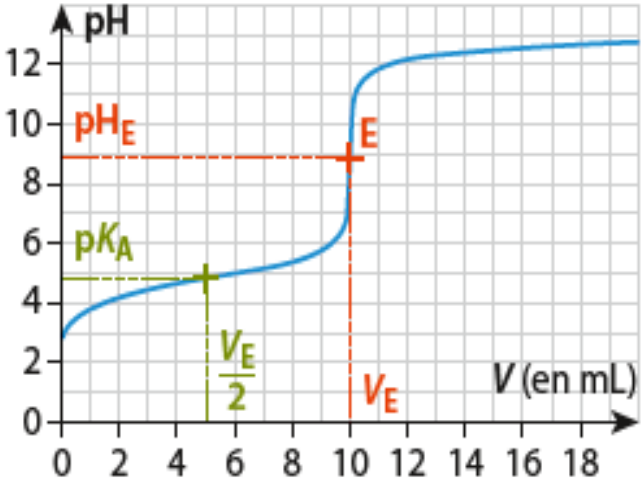
Comme, à l'équivalence, le pH varie rapidement, le volume équivalent est repéré avec précision.



5.) Relation à la demi-équivalence d'un titrage acido-basique

Soit la réaction support de titrage de l'acide par la base forte OH^- :

Acide + OH^- → Base + H_2O



A la demi équivalence ($V = V_E / 2$) la moitié de l'acide initial a été transformé en base :

$[Acide] = [Base]$ et $pH = pK_A$

Remarque : Une solution tampon est une solution pour laquelle le pH varie peu par dilution ou par ajout modéré d'un acide ou d'une base

Un mélange en quantité proche de l'acide et de la base d'un même couple Acide / Base est une solution tampon; donc le pH varie peu au voisinage de la demi-équivalence sur la courbe de titrage.